

**VĚDECKÝ
ČASOPIS**



Potravinářské vědy

4

ROČNÍK 8
PRAHA
PROSINEC 1990
CENA 15 Kčs
ISSN 0232-0568

**ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÁ
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ
PRO ZEMĚDĚLSTVÍ**

Řídí redakční rada: prof. ing. Jiří Davídek, DrSc., člen korespondent ČSAV (předseda), ing. Miloslav Adam, CSc., prof. ing. Gabriela Basařová, DrSc., doc. ing. Miroslav Dědek, DrSc., MUDr. Stanislav Hejda, DrSc., doc. ing. Jiří Holas, CSc., ing. Jiřina Houšová, CSc., ing. Josef Mládek, CSc., doc. ing. Petr Pipek, CSc., prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., doc. ing. Jaroslav Prugar, DrSc., ing. Alexander Szokolay, DrSc., ing. Zeno Šimůnek, CSc., doc. ing. Bohumil Škárka, CSc.

Vedoucí redaktorka RNDr. Marcela Braunová

OBSAH

Hajšlová J., Poustka J., Kocourek V., Davídek J.: Využití gelové permeační chromatografie při stanovení kontaminantů v biologickém materiálu	241
Voldřich M., Rashed S. M., Vrbová E., Marek M.: Enzymová potenciometrická elektroda pro stanovení kyanogenních glykosidů peckového ovoce	253
Skřivan P., Strnad Z.: Izolace enzymového preparátu sójové lipoxigenasy-II pro použití v potravinářství	261
Brát J., Hauer E., Marr R., Hartl J.: Kinetika reaktivní extrakce kyseliny mléčné z modelových roztoků	273
Polák P.: Složení živočišných a mikrobiálních syřidel	283
Šimko P., Erthner L.: Stanovenie reziduálneho cyklohexánu v kvapalných údiacích preparátoch UTP-1	289
Jeschke J.: Tlakové ztráty při dopravě hrubě mletých mas přímým potrubím	295
Hozová B., Drdák M., Rajniaková A., Takáčsová M., Kolárik J.: B vitamíny v netradičně konzervovaných potravinách (znižená intenzita termosterilizace, přidavok extraktů černého korenia a cesnaku)	305

PŘEHLEDY

Kopecký A.: Dietní soli jako náhrada kuchyňské soli	312
---	-----

RECENZE

Pokorný J.: R. Huopalahti, H. Kallio, A. Lapveteläinen (Eds) — Triacylglycerols and nutrition. Research status and future	252
Pokorný J.: Sensorik und Lebensmittelqualität	271
Pokorný J.: Food microstructure, food structure	282
Pokorný J.: M. Meilgaard, G. V. Cville, B. T. Carr — Sensory evaluation techniques	288

СОДЕРЖАНИЕ

Гайшлова Я., Поустка Я., Коцоурек В., Давидек Й.: Использование геловой пропускной хроматографии при определении загрязнителей в биологическом материале	251
Волдржих М., Рашед С. М., Врбова Е., Марек М.: Ферментный потенциометрический электрод для определения цианогенных гликозидов косточковых плодов	259
Скрживан П., Стрнад З.: Изолирование ферментного препарата соевой липоксигеназы-II для применения в пищевой промышленности	270
Брат Й., Гауер Э., Марр Р., Гартл Й.: Кинетика реактивной экстракции молочной кислоты из модельных растворов	280
Полак П.: Состав животных и микробиальных сычужных ферментов	287
Шимко П., Эртнер Л.: Определение остаточного циклогексана в жидких копильных препаратах UTP-1	292
Иешке Й.: Потери давления при транспортировке грубо измельченного мяса по прямому трубопроводу	304
Гозова Б., Дрдак М., Райниакова А., Такачова М., Коларик Й.: В-витамин в нетрадиционно консервированных пищевых продуктах (пониженная интенсивность термостерилизации, добавка экстрактов из черного перца и чеснока)	310

J. Hajšlová, J. Poustka, V. Kocourek, J. Davídek

HAJŠLOVÁ, J. — POUSTKA, J. — KOCOUREK, V. — DAVÍDEK, J. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha; Česká zemědělská a potravinářská inspekce, Praha): *Využití gelové permeační chromatografie při stanovení kontaminantů v biologickém materiálu*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 241–251.

K oddělení koextrahovaných látek, které by rušily následující chromatografické stanovení reziduí pesticidů a jiných organických sloučenin kontaminujících biologický materiál lze s výhodou využít gelové permeační chromatografie. Přečištění vzorků obsahujících rezidua polychlorovaných bifenylů či chlorovaných fenolů bylo prováděno na celé řadě materiálů, nejlépe se pro daný účel osvědčil gel Bio-Beads SX-3 s mobilní fází chloroform–cyklohexan (4:1, v/v). V práci je daná problematika široce diskutována, jsou uvedeny i možnosti aplikace dalších typů gelů.

gelová permeační chromatografie; polychlorované bifenylly; chlorované fenoly; kontaminanty; rezidua

Jedním ze závažných důsledků kontaminace životního prostředí je i možnost vstupu cizorodých látek do potravinových řetězců a v souvislosti s tím i zhoršení hygienicko-toxikologické jakosti poživatin. Pro sledování i velmi nízkých hladin kontaminujících sloučenin je pochopitelně třeba mít k dispozici dostatečně citlivé, selektivní a reprodukovatelné analytické postupy.

V úvodní fázi reziduální analýzy je třeba izolovat sledované látky z dané matrice pomocí vhodně zvoleného extrakčního postupu (Moye, 1981; Kiviranta, 1985). V úvahu je třeba vzít nejenom povahu analytů, ale i obsah sušiny ve vzorku a podíl lipidů v ní. Pro extrakci většiny rostlinných a živočišných materiálů s vyšším obsahem vody jsou vhodná polární, s vodou mísitelná rozpouštědla, především aceton, v některých případech se osvědčil i methanol či acetonitril. U vzorků s vyšším obsahem tuků lze k extrakci použít i dichlormethan, ethylacetát, petrolether apod. Bez ohledu na použité rozpouštědlo je v extraktu přítomna řada sloučenin, které by rušily nebo přímo znemožnily identifikaci a kvantifikaci reziduí. Jde především o rostlinné pigmenty, lipidy a další látky, jež mimo jiné mohou vést k degradaci účinnosti kolon, jak při plynné, tak i vysokoúčinné kapalinové chromatografii, které dnes představují nejčastěji využívané instrumentální techniky (Frehse, 1987; Ripley, 1987).

Vedle selektivní extrakce mezi dvě nemísitelná rozpouštědla se k odstranění interferujících látek používá klasická adsorpční chromatografie na Florisilu, oxidu hlinitém, sikagelu apod. Značnou oblibu, zejména pro jednoduchost provedení, si získala i tzv. extrakce na tuhou fázi pomocí komerčně dostupných mikrokolon plněných vhodnými sorbenty (Nielen et al., 1988). V posledních letech se stále častěji uplatňuje pro přečištění extraktů vylučovací chromatografie (SEC), resp. gelová permeační chromatografie (GPC).

Při vylučovací chromatografii distribuční koeficient K_{SEC} je dán poměrem rovnovážné koncentrace analytu c_s ve stacionární fázi zadržované v pórech gelu a koncentrací c_m v mobilní fázi

$$K_{SEC} = \frac{c_s}{c_m}$$

přičemž K_{SEC} je funkcí molekulové hmotnosti sledované složky. Pro její eluční objem V_e pak platí vztah:

$$V_e = V_o + K_{SEC}V_i$$

kde: V_o — objem mobilní fáze vně částic gelu (mrtvý objem)

V_i — objem eluentu zachycený v pórech gelu

Gelová permeační chromatografie je speciálním případem vylučovací chromatografie, kdy frakcionace složek směsi probíhá v nevodném prostředí; gely pro tento účel využívané mají totiž schopnost botnat v organických rozpouštědlech a jsou tudíž kompatibilní s charakterem analyzovaných extraktů. Řada studií (Shepherd, 1984; Hopper, 1978) věnovaných objasnění rozdílů mezi teoretickými hodnotami elučních objemů (výpočet na základě molekulové hmotnosti analytu) a experimentálně zjištěnými daty, potvrdila existenci dalších typů retenčních mechanismů, resp. interakcí mezi danou látkou a gelem. Vedle čisté SEC se mohou uplatňovat též různé adsorpční jevy; na změně retence se mohou podílet i mechanismy odpovídající rozdělovací chromatografii, zejména tehdy, použijeme-li mobilní fázi, jejíž složky se výrazněji liší polaritou. V pórech gelu je pak přednostně zadržováno rozpouštědlo s větší afinitou (podobnou polaritou) k pevné matici. Hodnota reálného distribučního koeficientu K_T za podmínek GPC je dána součtem jednotlivých koeficientů:

$$K_T = K_{SEC} + K_{AD} + K_P$$

kde K_{AD} vystihuje příspěvek adsorpčních a K_P rozdělovacích jevů. Rovnice pro hodnotu elučního objemu pak má tvar:

$$V_e = V_o + K_TV_i$$

Je třeba zdůraznit, že uvedený vztah představuje značné zjednodušení reálného chromatografického chování analytů. Z praktického hlediska, zejména pro racionální plánování experimentálních podmínek, má značný význam využití původní teorie Hildebranda (Hildebrand et al., 1970), jejíž aplikaci pro chromatografii rozvinuli Karger et al. (1976, 1978) a Schoenmakers et al. (1982). Jde o zavedení tzv. rozpustnostního parametru δ_t , který v sobě zahrnuje míru, resp. příspěvek potenciálních typů interakcí charakteristických pro jednotlivé složky daného systému (tzn. analyt — mobilní fáze — gel) takto

$$\delta_t = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2\delta_{ind}\delta_o + 2\delta_a\delta_b$$

kde: δ_d — složka odpovídající disperzním silám

δ_o — permanentní dipól

δ_{ind} — indukovaný dipól

δ_a — proton-donorový dipól

δ_b — proton-akceptorový dipól

Hodnoty jednotlivých parametrů pro některá chromatograficky významná rozpouštědla a gely jsou pro ilustraci uvedeny v tab. I. Pokud jako mobilní fázi použijeme směs rozpouštědel, vycházíme při výpočtu celkového rozpustnostního parametru z předpokladu o jeho aditivních vlastnostech:

Štůček 1

kde ϕ_r je zlomek vyjadřující objemové zastoupení rozpouštědla r . Vlastní kapacitní faktor K_i pro distribuci složky (analytu) i v systému s mobilní fází m a stacionární fází s lze určit ze vztahu:

$$\ln K_i = \frac{V_{m,i}}{RT} (\delta_m + \delta_s \delta_i) (\delta_m - \delta_s) + \ln \frac{n_s}{n_m}$$

kde: n_m — počet molů mobilní fáze

n_s — počet molů stacionární fáze

Z analýzy výše uvedeného vztahu vyplývá, že v případě rovnosti hodnot δ_m a δ_s nebo při rovnosti δ_i polovině součtu δ_s a δ_m , dojde k jeho zjednodušení:

$$K_i = \frac{n_s}{n_m}$$

Mechanismus separace za těchto podmínek by tudíž odpovídal čisté vylučovací chromatografii. Detailní diskusi řady dalších aspektů ovlivňujících GPC lze nalézt v přehledu, který zpracoval Gilbert (1984).

Vzhledem k povaze běžně sledovaných skupin kontaminantů, ale i s přihlédnutím k charakteru látek přítomných v extraktech získaných postupy shrnutými v úvodní části, jsou pro účely reziduální analýzy využívány gely s vylučovacími limity v rozmezí 1000 až 5000. Jde především o materiály na bázi kopolymerů styrenu a divinylbenzenu, mezi nejčastěji aplikované patří Bio Beads SX-3 dodávaný firmou Bio Rad (USA). Na sloupci tohoto gelu s použitím mobilní fáze cyklohexan-dichlormethan (1:1, v/v) byly přechištěvány extrakty ovoce a zeleniny při stanovení organofosforových a organochlorových pesticidů (Andersson, 1986). K obdobným účelům a s týmiž rozpouštědly, avšak v poměru 85:15 (v/v), využívali tento gel Ault et al. (1976). Fuchsbichler (1983) pomocí identického systému přechišťoval extrakty z ovoce a zeleniny kontaminované navíc pesticidy ze skupiny fenylmočovin, dinitroanilinů a karbamátů. Při automatizovaném oddělování organofosfátů, fenoxysíťanových kyselin či polychlorovaných bifenylov (PCB) ze vzorků jak rostlinného, tak i živočišného materiálu na Bio-Beads SX-3 Johnson et al. (1976) používali směsi toluen-ethylacetát (1:3, v/v). Tato mobilní fáze se osvědčila i při separaci lipidů od organochlorových pesticidů či PCB (Young et al., 1984). Opět Bio-Beads SX-3, avšak mobilní fází cyklohexan-ethylacetát (1:1) využívají Specht et al. (1981), kteří popsali aplikace pro fenoxysíťanové kyseliny a jejich estery, dále v rámci rozsáhlé studie sledovali (Specht et al., 1985) eluce téměř 400 pesticidů, jejich metabolitů a dalších polutantů. Žádný z dalších gelů řady Bio-Beads (např. s označením SX-2, SX-8 či SX-12) se neosvědčily. Hopper (1978) testoval též gely na bázi polyakryloyl-morfolinu (Enzakryl K1 a K2, firmy Koch light Lab., Velká Británie) a na bázi polyethylenglykol-dimethylakrylátu (PGM-2000, OR-PVA 6000 a OR-PVA 2000 firmy EM Laboratories Inc., USA). Jako nejlepší byl vyhodnocen systém gel OR-PVA 2000, mobilní fáze dichlormethan-aceton 3:7 (v/v). K poměrně často využívaným gelům v reziduální analýze patří i Sephadex LH-20 (Pharmacia Fine Chemicals, Švédsko). Jeho využitím při stanovení pesticidů a PCB se zabývali Stalling et al. (1972). Zajímavá je i studie, kterou uveřejnili Giger, Schaffner (1978). Obecně používané mobilní fáze, s ohledem na charakter tohoto gelu (tab. I), jsou více polární než v případě Bio Beads SX-3.

Cílem naší práce bylo srovnat vlastnosti několika typů gelů, jak zahraňních, tak i vyrobených v tuzemsku, a na základě získaných poznatků optimalizovat podmínky pro analýzu jednotlivých skupin kontaminantů.

MATERIÁL A METODY

Materiály

Vepřové sádlo, hovězí lůj, kachní sádlo, mléčný tuk, olej Fritol a rostlinný olej Vegetol byly získány z obchodní sítě.

Rostlinný extrakt byl získán takto: 50 g vojtěšky bylo homogenizováno se 100 ml acetonu, homogenát byl zfiltrován do kulaté baňky a filtrát zahuštěn na objem cca 10 ml. Zahuštěný roztok byl převeden do 50ml baňky a doplněn acetonem po značku — tzn., že 1 ml výsledného roztoku odpovídá 1 g původního materiálu.

Zásobní roztok PCB, který obsahoval Delor 103 — 2,63 $\mu\text{g/ml}$ a Delor 106 — 1,49 $\mu\text{g/ml}$ (v isooktanu) byl získán z VÚPP Praha. Standardy chlorovaných fenolů dodala firma Supelco, USA: 2,4-dichlorfenol, 2,4,5-trichlorfenol, 2,4,6-trichlorfenol, 2,3,4,5-tetrachlorfenol a pentachlorfenol.

Ostatní chemikálie byly čistoty p. a. (Lachema Brno), rozpouštědla byla před použitím čištěna podle běžných postupů a předestilována. Absolutní ethanol byl připraven podle návodu uvedeného v Laboratorní úpravě chemikálií a pomocných látek.

Diazomethan používaný k methylacím chlorfenolů byl připravován alkalickým rozkladem Diazaldu [p-toluen-sulfonyl-N-methylnitrosamidu], který byl získán darem z katedry organické chemie VŠCHT.

Testované gely

Bio-Beads SX-3, 38–75 μm , (Bio Rad, USA); XAD-4, 100–200 μm (Serva, Feinbiochemica, SRN); Sephadex LH-20, 25–100 μm (Pharmacia Fine Chemicals, Švédsko); EDMA H-113 a EDMA H-122, 20–30 μm , (Tessek, Československo). Uvedené gely byly 24 hodin před plněním chromatografické kolony suspendovány v příslušné mobilní fázi.

Technická zařízení a přístroje

Spektrofotometr Specol 10 (Carl Zeiss Jena, NDR); diferenční refraktometr RIDK 101 se zapisovačem TZ 4601 (Laboratorní přístroje Praha); rotační vakuová odparka (Laboratorní přístroje Praha, ČSFR); ultrazvuková lázeň (Tesla, ČSFR); homogenizátor, MPW-309, (Mechanika precyzyjna, PR); HPLC pumpa HPP 4001, (Laboratorní přístroje Praha, ČSFR); ocelové kolony nerez (50×0,8 cm I. D.), (Tessek, ČSFR), dávkovací kohout (Rheodyne, USA) s 2ml nástřikovou smyčkou; plynový chromatograf Hewlett-Packard 5880 A (USA) vybavený detektorem elektronového zachytu ^{63}Ni ECD.

Vlastní uspořádání pokusů

Vzorky rozpuštěné v dané mobilní fázi byly dávkovány do systému 2ml smyčkou. Při GPC čištění tuků byla koncentrace vzorků 150 mg/ml. V případě, že rozpustnost lipidů v mobilní fázi nebyla úplná, byla provedena jejich extrakce, získaný extrakt byl zfiltrován a filtrát doplněn eluční směsí tak, že v 1 ml byly obsaženy lipidy odpovídající 150 mg původního vzorku. Rostlinný extrakt byl nanášen v množství, které odpovídalo 1 g původního materiálu v 1 ml. Modelový roztok PCB obsahoval směs Deloru 103 (0,263 μg) a Deloru 106 (0,149 μg) v 1 ml; koncentrace CP v modelovém roztoku byla 25 μg v 1 ml.

Eluce lipidů a dalších koextraktů z kolony byla sledována gravimetricky (po odstranění rozpouštědla z jímaných frakcí) nebo kontinuálně připojeným refraktometrem. Eluce pigmentů byla navíc zjišťována proměřováním absorbance získaných frakcí (1–4 mililitry).

PCB byly v eluátu sledovány pomocí GLC. Obdobně byla sledována eluce CP po jejich převedení na methylethery (k odparku dané frakce byly přidány 2 ml etherového roztoku diazomethanu, ten byl po jedné hodině odstraněn proudem dusíku). Před následující analýzou bylo rozpouštědlo z jednotlivých frakcí odpařeno na rotační vakuové odparce (teplota lázně 50°C) a odparek byl rozpuštěn v 1 ml isooktanu. Objem nástřiku na chromatografickou kolonu byl 2 μl .

Plynová chromatografie PCB i methyletherů CP po GPC byla prováděna na náplňové koloně (240 mm × 2 mm i. d.) se stacionární fází 3% OV-101 na Chromatonu N-AW-DMCS (zrnění 0,12–0,16 mm) za následujících podmínek: a) PCB — teplota kolony — 210°C, teplota injektoru — 240°C, teplota detektoru — 300°C, průtok nosného plynu (dusík) 40 ml/min.; b) CP — teplota kolony 170°C, ostatní parametry stejné jako v případě a). Vyhodnocení chromatogramů bylo provedeno absolutní kalibrací — metodou přímého srovnání se standardem.

Při analýze reálných vzorků tuků bylo čištění prováděno buď výše popsaným postupem založeným na GPC, nebo byla použita adsorpční chromatografie na Florisilu (Vávrová, 1990).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Jak již bylo zdůrazněno v teoretické části práce, účinné odstranění koextrahovaných sloučenin je základním faktorem ovlivňujícím spolehlivost výsledků reziduální analýzy.

Pro naše experimenty jsme záměrně zvolili následující dva modelové systémy reprezentující problém „analyty a typické koextrakty“: 1. Polychlorované bifenyly (PCB) — patří mezi lipofilní nepolární kontaminanty, jež jsou kumulovány v tukové složce biologického materiálu. Při stanovení těchto látek je tudíž nutné řešit odstranění koextrahovaných lipidů. 2. Chlorované fenoly (CP) — zastupují skupinu polárnějších (ionizovatelných) kontaminantů, při jejichž izolaci přechází do extraktu i řada pigmentů a dalších složek, které jsou svým charakterem odlišné od koextraktů typických pro předchozí případ (důsledek nutnosti použití odlišného způsobu extrakce).

V obou případech byla ke sledování eluce daných kontaminantů, resp. k analýze jednotlivých frakcí použita plynová chromatografie s detekcí detektorem elektronového záhytu (CP byly před GLC převedeny reakcí s diazomethanem na odpovídající anisoly), jehož selektivita ve srovnání s ostatními detektory běžnými v analýze kontaminantů je nižší a nároky na odstranění koextraktů tudíž vyšší.

Při testování Bio-Beads SX-3 jsme jako mobilní fázi použili nejprve směs cyklohexan-ethylacetát. Při poměru (obj.) těchto rozpouštědel 1:1, což odpovídá hodnotě rozpustnostního koeficientu 8,5 (tab. I), bylo dosaženo úplného oddělení lipidů od PCB, resp. směsi Deloru 103 a 106. Eluční objemy sledovaných látek jsou zřejmé z obr. 1, pro jednotlivé druhy lipidů se prakticky nelišily. Nejvyšší hodnoty elučních objemů

Eluční objem (ml)									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka :	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy :		*****							
PCB :					*****				
Pigmenty :			*****						
Chlorfenoly:				*****					

1. Eluce sledovaných látek na Bio-Beads SX-3. Mobilní fáze cyklohexan:ethylacetát (1:1; v/v) — Elution of studied substances on Bio-Beads SX-3. Mobile phase of cyclohexane:ethylacetate (1:1; v/v)

Eluční činidlo nebo náplň	δ_a^1	$\delta_o^{1,2}$	$\delta_{ind}^{1,2}$	δ_a^1	$\delta_b^{1,3}$	$\delta_l^{1,4}$	$\delta^{1,5}$
Hexan	7,3	—	—	—	—	7,3	7,3
Diethylether	6,7	2,4	0,5	—	3,0	7,3	7,5
Cyklohexan	8,2	—	—	—	—	8,2	8,2
Ethylacetát	7,7	2,6	—	3,5	—	8,8	9,1
	7,0	4,0	1,0	—	2,7	8,5	8,9
Propylamin	7,3	1,7	0,2	1,8	5,5	8,8	8,9
Toluen	8,9	—	—	—	0,6	8,9	8,9
Tetrahydrofuran	8,2	2,8	—	3,9	—	9,5	9,1
	7,6	3,5	0,8	—	3,7	8,7	9,1
Benzen	9,2	—	—	—	—	9,2	9,2
Chloroform	8,7	1,5	—	2,8	—	9,3	9,3
	8,1	3,0	0,5	6,5	0,5	9,3	9,3
Aceton	6,8	5,1	1,5	—	3,0	9,4	9,6
Dichlormethan	8,9	3,1	—	3,0	—	9,9	9,7
Dioxan	7,8	5,2	1,0	—	4,6	9,9	10,1
Propan-2-ol	7,7	3,0	—	8,0	—	11,5	11,5
Dimethylformamid	7,9	6,2	2,4	—	4,6	11,4	11,8
Propan-1-ol	7,8	3,3	—	8,5	—	12,0	11,9
Dimethylsulfoxid	8,4	6,1	2,1	—	5,2	11,5	12,0
	7,5	8,8	—	3,0	—	11,9	11,9
Acetonitril	6,5	8,5	2,8	—	3,8	12,5	12,1
Ethanol	6,8	3,4	0,5	6,9	6,9	12,5	12,7
Methanol	7,4	6,0	—	10,9	—	14,5	14,5
	6,2	4,9	0,8	8,3	8,3	14,4	14,5
Voda	—	—	—	—	—	—	c.23
Polystyren							9,1—9,2
Sephadex LH-20							c.12 ⁶
Polyakrylamid							>15 ⁶
Celulosa							14,5—16,5

¹ Hodnota v jednotkách $(4,19 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3)$ — The value in $(4,19 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3)$

² Kombinovaná hodnota (δ_p) podle Bartona (1975) — The combined value (δ_p) after Barton (1975)

³ Kombinovaná hodnota (δ_h) podle Bartona (1975) — The combined value (δ_h) after Barton (1975)

⁴ Vypočteno podle Karger (1976) — Calculated after Karger (1976)

⁵ Celková hodnota vypočtená z dat pro vypařování — The total value calculated from data on evaporation

⁶ Odhad — Estimate

(sledováno pomocí „on-line“ připojeným refraktometrem) při analýze extraktů rostlinného materiálu kontaminovaného CP vykazovaly pigmenty s absorbním maximem 650 nm. Při plynově chromatografickém vyšetření následujících frakcí nebyla prokázána přítomnost většího množství látek vyvolávajících odezvu EC detektoru. Při daném uspořádání experimentu (obr. 1) nebylo oddělení chlorfenolů od interferujících látek dosaženo. Obr. 2 ilustruje vliv složení mobilní fáze na separaci sledovaných skupin látek. Rozpuštnostní parametr mobilní fáze cyklohexan-chloroform (obj. — 1:4) byl v tomto případě vyšší — 9,1. Oddělení lipidů od PCB se ještě zvýraznilo, úspěšné bylo i přečištění chlorfenolů.

XAD-4, který byl testován v další fázi naší práce, je obdobně jako Bio-Beads SX-3 materiál na bázi kopolymeru styren-divinylbenzen. Jak vy-

E l u č n í o b j e m (ml)									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy	:	*****							
PCB	:	*****							
Pigmenty	:	*****							
Chlorfenoly:					*****				

2. Eluce sledovaných látek na Bio-Beads SX-3. Mobilní fáze cyklohexan:chloroform (1:4; v/v) — Elution of studied substances on Bio-Beads SX-3. Mobile phase of cyclohexane:chloroform (1:4; v/v)

plývá z obr. 3, nelze při použití mobilní fáze cyklohexan-ethylacetát (1:1) oddělit chlorfenoly od koextraktů, v případě vzorků tuků kontaminovaných PCB došlo jen k částečnému oddělení. Jedním z důvodů může být i vyšší hodnota vylučovacího limitu tohoto gelu. Ani použití acetonu s hodnotou rozpustnostního parametru 9,5 nevedlo (obr. 4) k dosažení uspokojivých výsledků. Eluční zóna CP se sice zúžila, ale byla zcela překryta zónou pigmentů.

Dalším gelem, u kterého byla posuzována vhodnost pro přečišťování vzorků před GLC analýzou, byl Sephadex LH-20. Protože tento materiál botná dobře v polárních rozpouštědlech, studovali jsme chování modelových vzorků při aplikaci ethanolu jako mobilní fáze. Použití Sephadexu LH-20, i přes zdánlivě pozitivní výsledky (obr. 5), je za těchto podmínek limitováno jak rozpustností tuků, tak i extrahovatelností PCB. Tak např.

E l u č n í o b j e m (ml)									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy	:	*****							
PCB	:	*****							
Pigmenty	:	*****							
Chlorfenoly:	*****x)								
x) eluováno pouze 50 % aplikovaného PCB									

x) eluováno pouze 50 % aplikovaného PCP

3. Eluce sledovaných látek na XAD-4. Mobilní fáze cyklohexan:ethylacetát (1:1; v/v) — Elution of studied substances on XAD-4. Mobile phase of cyclohexane:ethylacetate (1:1; v/v)

E l u č n í o b j e m (ml)

	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy	:					*****			
PCB	:						*****		
Pigmenty	:			*****					
Chlorfenoly:						*****			

4. Eluce sledovaných látek na XAD-4. Mobilní fáze: aceton — Elution of studied substances on XAD-4. Mobile phase: acetone

při extrakci 1,5 g vepřového sádla s obsahem 2 ppm Deloru 106 10 ml absolutního ethanolu přejde do kapalně fáze pouze 5 % hmotnosti navážky tuku a 43,2 % PCB. Pokud jde o CP, bylo by možné tento systém využít pro oddělení zejména níže chlorovaných analytů, u PCP byla zaznamenána vysoká hodnota elučního objemu, zřejmě v důsledku jeho interakce s gelem, ve smyslu popsaném v úvodní části práce. Pro oddělení tuků a PCB byla vyzkoušena mobilní fáze aceton-ethanol (3:1) s nižší hodnotou rozpustnostního parametru ($\delta = 10,3$), ve které se tuky lépe rozpouštějí, a i extrahovatelnost PCB je dobrá. Jak je zřejmé z obr. 6, nedošlo bohužel ke stoprocentnímu oddělení zón analytů, jejich překryv odpovídá asi 1 ml, v něm je obsaženo ještě asi 5 % hmotnosti navážky vzorku tuku. Vzorky s CP nebyly v tomto systému analyzovány.

Jak již bylo řečeno, dosažení žádoucího čistícího efektu je možné na gelech s hodnotami vylučovacích limitů zhruba do 5000. Tomuto poža-

E l u č n í o b j e m (ml)

	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy	:		*****						
PCB	:					*****			
Pigmenty	:			*****					
Chlorfenoly:							*****x)		

x) PCP nebylo v tomto objemu eluováno

5. Eluce sledovaných látek na Sephadexu LH-20. Mobilní fáze: ethanol [absolutní] — Elution of studied substances on Sephadex LH-20. Mobile phase: ethanol [absolute]

	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Látka	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Lipidy	:	*****							
PCB	:	*****							
Pigmenty	:	nebyly stanoveny							
Chlorfenoly:		nebyly stanoveny							

6. Eluce sledovaných látek na Sephadexu LH-20. Mobilní fáze: aceton:ethanol (3:1; v/v) — Elution of studied substances on Sephadex LH-20. Mobile phase: acetone:ethanol (3:1; v/v)

pravku nevyhovuje žádný z dostupných materiálů na tuzemském trhu. Ve spolupráci s firmou Tessek jsme ověřovali funkci experimentálních šarží na bázi ethylen dimethakrylátu označené EDMA H113 a EDMA H122, jejichž vylučovací limity (dodavatelem stanovené v tetrahydrofuranu) byly 800, resp. 4000. Při použití acetonu jako mobilní fáze (v méně polárních fázích gel prakticky nebotnal), nebylo možné oddělit PCB od lipidů, separace pigmentů na gelu EDMA H113 byla přijatelná, u tetra-chlorfenolů a PCP však evidentně převládal, pokud jde o charakter retence, adsorpční mechanismus (obr. 6). Spolupráce se zmíněnou firmou v oblasti testování jí vyrobených gelů pokračuje.

Protože na základě zkušeností, které máme dosud k dispozici, je pro oddělení PCB od tuků nejvhodnější systém gel Bio-Beads SX-3, mobilní fáze chloroform-cyklohexan (4:1), byl tento využit ke srovnání s osvědčeným klasickým postupem využívajícím k přečištění vzorků adsorpční chromatografii na sloupci aktivovaného Florisilu. Tab. II ilustruje dobrou shodu získaných výsledků. Z dalších výhod GPC je třeba zdůraznit významné zjednodušení čistícího kroku a jeho dobrou opakovatelnost (nezávislost na šarži a způsobu přípravy sorbentu, jako je tomu v případě Florisilu).

II. Extrahovatelnost lipidů a polychlorovaných bifenyly pro sádlo — Extraxtability of lipids and polychlorinated biphenyls for lard

Rozpouštědlo/látka	Lipidy [%]	PCB [%]
Ethanol (abs.)	5,0	43,2
Aceton	39,5	89,8

Závěrem bychom chtěli vyslovit přesvědčení, že GPC nalezne široké uplatnění v laboratořích zabývajících se danou problematikou.

Chtěli bychom též poděkovat našim kolegům ing. J. Leníčkoví a ing. M. Sekyroví z KHES v Ústí nad Labem, s kterými jsme naši práci pravidelně konzultovali a kteří se s námi nezištně dělili o své zkušenosti.

Literatura

- ANDERSSON, A. — OHLIN, B.: A capillary gas chromatographic multiresidue method for determination of pesticides in fruit and vegetables. *Var föda*, 38, 1986, s. 79—109.
- AULT, J. A. — SCHOFIELD, C. M. — JOHNSON, L. D. — WALTZ, R. H.: Automated gel permeation chromatographic preparation of vegetables, fruits and crops for organophosphate residue determination utilizing flame photometric detection. *J. agric. Fd Chem.*, 27, 1979, s. 625—628.
- BARTON, A. F. M.: Solubility parameters. *Chem. Rev.*, 75, 1975, s. 731—753.
- FREHSE, H.: Trends in pesticide residue methodology. In: GREENHALGH, R. — ROBERTS, T. R. (Eds): *Pesticide science and biotechnology*. 1987, s. 293—300.
- FUCHSBICHLER, G.: Die Gelpermeationschromatographie, eine universelle Reinigungsmethode in der Analytik von Pflanzenschutzmitteln. *Landwirtsch. Forsch.*, 36, 1983, s. 130—138.
- GIGER, V. — SCHAFFNER, C.: Determination of PAH in environment by capillary gas chromatography. *Analyt. Chem.*, 50, 1978, s. 243—247.
- GILBERT, J.: *Analysis of food contaminants*. Elsevier 1984.
- HILDEBRAND, J. H. — PRAUSNITZ, J. M. — SCOTT, R. L.: *Regular and related solution*. Van Nostrand Reinhold 1970.
- HOPPER, M. L.: Evaluation of gel permeation chromatography as a general clean-up tool in FDA's multiresidue methodology. *SARAP*, 1978, č. 76—78.
- JOHNSON, L. D. — WALTZ, R. H. — USSARY, J. P. — KAISER, F. E.: Automated gel permeation clean-up of animal and plant extracts for pesticide residue determination. *J. Assoc. off. analyt. Chem.*, 59, 1976, s. 174—187.
- KARGER, B. L. — SNYDER, R. L. — EON, C. J.: An expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents. *J. Chromatogr.*, 125, 1976, s. 71—87.
- KARGER, B. L. — SNYDER, R. L. — EON, C. J.: Parameters for dispersion, dipole and hydrogen bonding interactions. *Analyt. Chem.*, 50, 1978, s. 2126—2136.
- KIVIRANTA, A.: Present state of the art of multiresidue analysis. In: MIYAMOTO, J. — KEARNEY, P. C. (Eds): *Pesticide chemistry, human welfare and environment*. Pergamon Press 1985, s. 117—122.
- MOYE, H. A.: *Analysis of pesticide residues*. John Wiley & Sons 1981.
- NIELEN, M. W. F. — FREI, R. W. — BRINKMAN, U. A. Th.: On-line sample handling in liquid chromatography. In: FREI, R. W. — ZECH, K. (Eds): *Selective sample handling in HPLC*. Elsevier 1988, s. 5—78.
- RIPLEY, B. D.: Some thoughts on multiresidue methods. In: GREENHALGH, R. — ROBERTS, T. R. (Eds): *Pesticide science and biotechnology*. 1987, s. 357—360.
- SHEPHERD: Analysis of additives in plastics by high performance size-exclusion chromatography. *J. Chromatogr.*, 218, 1981, s. 703—713.
- SCHOENMAKERS, P. J. — BILLIET, H. A. H. — GALAN, L.: Die Löslichkeitsparameter als Werkzeug zum Verständnis der Flüssigkeitschromatographie. *Chromatographia*, 15, 1982, s. 387—397.
- SPECHT, W. — TILLKES, M.: Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kiesegel-Säulen-Chromatographie. 4. Mitteilung. *Fresenius. Analyt. Chem.*, 322, 1985, s. 443—455.
- STALLING, D. L. — TINDLE, R. C. — JOHNSON, J. L.: Clean-up of pesticide and polychlorinated biphenyls residues in fish extracts by gel permeation chromatography. *J. Assoc. off. analyt. Chem.*, 55, 1972, s. 32—38.
- VÁVROVÁ, M.: Application of sorbents for clean-up of chlorinated pollutants in samples of animal origin. *J. Chromatogr.*, [v tisku].
- YOUNG, S. — CLOWER, M. — ROACH, J. A. G.: Method for determination of organohalogen pesticide residues in vegetable oil refinery by-products. *J. Assoc. off. analyt. Chem.*, 67, 1984, s. 95—106.

Došlo dne 25. 1. 1990

ГАЙШЛОВА, Я. — ПОУСТКА, Я. — КОЦОУРЕК, В. — ДАВИДЕК, Й. (Химико-технологический институт, Прага; Чешская сельскохозяйственная и продовольственная инспекция, Прага): *Использование гелевой пропускной хроматографии при определении загрязнителей в биологическом материале*. *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 241—251.

Для разделения коэкстрагированных веществ, которые бы были помехой при последующем хроматографическом определении остаточных количеств пестицидов и других органических соединений, загрязняющих биологический материал, с выгодой используют гелевую пропускную хроматографию. Повторная очистка образцов, содержащих остаточные количества полихлорированных бифенилов или хлорированных фенолов проводилась на разнообразном материале. Для данной цели лучшим себя оправдал гель Bio-Beads SX-3 с мобильной фазой хлороформ-циклогексан (4:1, V/V). В работе данная проблематика широко дискутируется и приводятся возможности применения других типов гелей.

гелевая пропускная хроматография; полихлорированные бифенилы; хлорированные фенолы; загрязнители; остаточные количества

HAJŠLOVÁ, J. — POUSTKA, J. — KOCOUREK, V. — DAVÍDEK, J. (Institute of Chemical Technology, Praha; Czech Agricultural and Food Inspection, Praha): *Use of gel permeation chromatography in the detection of contaminants in biological material*. *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 241—251.

Gel permeation chromatography could be used with advantage for separation of co-extracted substances, which might interfere with following chromatographic determination of residues of pesticides and other organic compounds that contaminate the biological material. The samples containing residues of polychlorinated biphenyls or chlorinated phenols were purified on a whole range of materials. The best material for these purposes was gel Bio-Beads SX-3 with the mobile phase of chloroform-cyclohexane (4:1, v/v). In this study the problem is widely discussed. The possibilities of using other gel types are given here.

gel permeation chromatography; polychlorinated biphenyls; chlorinated phenols; contaminants; residues

HAJŠLOVÁ, J. — POUSTKA, J. — KOCOUREK, V. — DAVÍDEK, J. (Chemisch-technologische Hochschule, Praha; Tschechische Landwirtschafts- und Nahrungsmittelinspektion, Praha): *Ausnutzung der Gelpermeationschromatographie bei der Bestimmung von Kontaminanten im biologischen Material*. *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 241—251.

Zur Trennung von koextrahierten Stoffen, welche die nach folgenden chromatographischen Bestimmungen der Pestizidresiduen und anderer organischer Verbindungen, welche biologisches Material kontaminieren, stören könnten, kann man vorteilhaft die Gelpermeationschromatographie ausnutzen. Das Raffinieren der Proben, welche Residuen polychlorierter Biphenyle oder chlorierter Phenyle enthalten, wurde bei einer ganzen Reihe von Materialien durchgeführt. Am besten hat sich für das vorgegebene Ziel das Gel Bio-Beads SX-3 mit der Mobilphase Chloroform-Zyklohexan (4:1, V/V) bewährt. In der Arbeit wird die gegebene Problematik breit diskutiert und es werden auch die weiteren Möglichkeiten der Applikation anderer Geltypen angeführt.

Gelpermeationschromatographie; Chromatographie; polychlorierte Biphenyle; chlorierte Phenyle; Kontaminanten; Residuen

Adresy autorů:

Doc. ing. Jana Hajšlová, CSc., ing. Jan Poustka, prof. ing. Jiří Davídek, DrSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 3, 166 28 Praha 6
Ing. Vladimír Kocourek, CSc., Česká zemědělská a potravinářská inspekce, Pobřežní 10, 180 00 Praha 8

TRIACYLGLYCEROLS AND NUTRITION. RESEARCH STATUS AND FUTURE

TRIACYLGLYCEROLY A VÝŽIVA. STAV VÝZKUMU A BUDOUCNOST

R. Huopalahti, H. Kallio, A. Lapveteläinen (Eds.)

Turku, University Press 1990. 136 s.

Jde o sborník 16 referátů přednesených na mezinárodním sympoziu uspořádaném v roce 1989 v Turku ve Finsku na počest světově uznávaného potravinářského chemika prof. Dr. Reino Linko při příležitosti jeho významného životního výročí a odchodu na odpočinek. Prof. Linko je znám především jako odborník v chemii lipidů, a proto nepřekvapuje, že sympozium bylo zaměřeno právě na tuto problematiku.

Triacylglyceroly přitahují pozornost vědců právě nyní z toho důvodu, že byly vypracovány vhodné instrumentální techniky jejich dělení a stanovení, a tím nastala i možnost hlouběji prozkoumat jejich úlohu v metabolismu a ve výživě člověka. Z těchto dvou hledisek byly vybrány referáty na sympozium.

V úvodu zhodnotil význam profesora Linko jeho nástupce prof. Kallio, a to nejen z hlediska chemie lipidů, ale celé potravinářské vědy. Prof. Linko sám v hlavním referátu shrnul výsledky své dvacetileté činnosti v oblasti lipidů, především o složení lipidů mořských i sladkovodních ryb a rybích jiker. Analýza rybích lipidů je neobvykle složitá, protože obsahují vysoce nenasycené, a tím i velice oxylabilní mastné kyseliny. Dr. Shukla popsal dělení rybích triacylglycerolů metodou kapalinové chromatografie s vysokou účinností na obrácených fázích. O složitějším postupu referoval Kallio se spolupracovníky, podle nichž se triacylglyceroly ze sledního filé nejprve rozdělily na osm frakcí chromatografií na tenké vrstvě nasycené stříbrnými solemi a pak se dále frakcionovaly plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí. Jinou možnou metodu uvedl Laakso, spočívající v rozdělení kolonovou kapalinovou chromatografií na silikagelu impregnovaném stříbrnými solemi, následovanou subfrakcionací plynovou chromatografií s použitím vnitřního standardu. Dalším významným příspěvkem od známého britského odborníka Dr. Christie byl popis postupu stereospecifické analýzy triacylglycerolů z živočišných tkání i z rostlinných pletiv. Velmi složitá je analýza mléčného tuku, kde je přítomno mnoho různých typů triacylglycerolů; k cíli vedla kombinace tenkovrstvé chromatografie s vysokou účinnou kapalinovou chromatografií s plamenově ionizačním detektorem. K podobnému účelu (ke sledování enzymové transesterifikace mléčného tuku) byla uplatněna plynová chromatografie na methylsilikonové koloně v kombinaci s různými metodami stanovení polohových izomerů. Pro naše odborníky má velký význam příspěvek o dělení triacylglycerolů řepkového (*Brassica campestris* L.) oleje po extrakci superkritickým oxidem uhličitým metodou superkritické kapalinové chromatografie.

Karunen podal přehled o složení rostlinných triacylglycerolů, kde srovnal složení mastných kyselin různých olejů z vyšších rostlin se složením triacylglycerolů nižších rostlin, které obsahují i některé mastné kyseliny se čtyřmi až šesti dvojnými vazbami.

K významným příspěvkům v oblasti výživy patří Mutanenovou sdělení o vývoji složení triacylglycerolů ve stravě finského obyvatelstva, u něhož se projevuje v posledních 15 letech pokles spotřeby másla, nárůst spotřeby sýrů, směsí másla s olejem a různých pomazánek; pokles celkové spotřeby tuku se však v nejbližší budoucnosti neočekává.

Obsah triacylglycerolů v krevním séru není příliš vysoký; nejnižší je u novorozenců a postupně roste během dětství až po více než dvojnásobné hodnoty v dospělosti (Viikari). Tyto sérové triacylglyceroly jsou rizikovým faktorem aterosklerotických cévních onemocnění při diabetu 2. typu (Uusitupa). Protože toto onemocnění se sice projevuje až v pozdějším věku, ale začíná již v časném dětství, musí zdravotní výchova působit na obyvatelstvo již od nízkého věku (Jokinen aj.); čím dříve se s výchovou začne, tím lepších výsledků s prevencí chorob krevního oběhu se dosáhne.

Prof. Jan Pokorný, DrSc.

M. Voldřich, S. M. Rashed, E. Vrbová, M. Marek

VOLDŘICH, M. — RASHED, S. M. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha): *Enzymová potenciometrická elektroda pro stanovení kyanogenních glykosidů peckového ovoce*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 253—260.

Imobilizace β -glukosidasy z hořkých mandlí na částečně hydrolyzovanou nylonovou síťku a jejím upevněním na těleso kyanidové iontově selektivní elektrody byl připraven biosenzor pro stanovení kyanogenních glykosidů v jádrech peckového ovoce. Byly nalezeny optimální pracovní podmínky (pH 7,5; teplota 30 °C) a elektroda byla použita ke stanovení obsahu glykosidů v jádrech několika odrůd meruněk, broskví, švestek a višní. Výsledky jsou srovnatelné s klasickým postupem, metoda je však podstatně rychlejší, instrumentálně nenáročná — vhodná pro zemědělskou a potravinářskou praxi.

amygdalin; kyanogenní glykosidy; imobilizovaná β -glukosidasa; enzymová elektroda; biosenzor

Během technologického zpracování peckového ovoce dochází k hydrolyze kyanogenních glykosidů, zejména amygdalinu obsaženého v jádrech pecek, a degradační produkty včetně nebezpečného kyanovodíku mohou být nalezeny ve výrobcích. Nebezpečí vyšších obsahů HCN ve výrobcích je aktuální zejména v případě výroby kompotů z celého ovoce bez předchozího odpeckování, kdy množství HCN v jedlém podílu běžné porce kompotu může být vyšší než maximální denní přípustná dávka (ADI) (Voldřich et al., 1989). Jedním z rozhodujících faktorů ovlivňujících obsah HCN ve výrobcích je množství kyanogenních glykosidů ve zpracovávaném ovoci. Proto je pro výrobu kompotů bez odpeckování nutné vybírat odrůdy s nízkým obsahem kyanogenních glykosidů. V této souvislosti vystupuje potřeba rychlé metody stanovení obsahu kyanogenních glykosidů v ovoci.

Sumární obsah kyanogenních glykosidů je obvykle zjišťován po jejich hydrolýze, většinou nativními enzymy, izolaci uvolněného kyanovodíku a jeho stanovení (AOAC, 1984; Kupchela, Syty, 1984; Voldřich et al., 1989), nebo bez hydrolýzy plynovou chromatografií po derivatizaci (Cairns et al., 1978), či kapalinovou chromatografií na reverzních fázích (Kajiwara et al., 1986). Všechny popsány metody jsou časově a instrumentálně poměrně náročné. Jako výhodné se z tohoto pohledu jeví použití enzymové elektrody pro stanovení kyanogenních glykosidů.

Potenciometrický biosenzor použitelný pro stanovení kyanogenních glykosidů — kombinace β -glukosidasy s iontově selektivní kyanidovou elektrodou — byl jednou z prvních úspěšných aplikací používaných však

spíše pro účely studia vlastností systému či jeho částí. β -Glukosidasa byla imobilizována v polyakrylamidovém gelu, který byl v kontaktu s membránou ISE (Llenado, Rechnitz, 1971). Metodu náročnou na přípravu zařízení s poměrně dlouhou dobou ustálení rovnovážného stavu zdokonalil Mascini (Mascini, Liberti, 1974), který suspenzi β -glukosidasy rozetřel přímo na membránu kyanidové ISE a překryl dialezyační membránou.

V předkládané práci byla metoda dále zdokonalena, byly nalezeny optimální pracovní podmínky připravené enzymové elektrody. Biosenzor byl použit ke stanovení obsahu kyanogenních glykosidů v jádrech (semenech) peckového ovoce.

MATERIÁL A METODY

Vzorky broskví různých odrůd byly dodány z JZD Prušánky, vzorky meruněk z VŠZ Brno v Lednici na Moravě. Višně a švestky blíže neurčené odrůdy byly získány ze s. p. Konzervárny lihovary Nové Město nad Metují.

Kromě běžných chemikálií dodaných s. p. Lachema Brno byly použity β -glukosidasa — emulsin (E. C. 3.2.1.21.) izolovaná z hořkých mandlí (Sigma, USA), cyklohexylisokyanid a glutaraldehyd (Fluka).

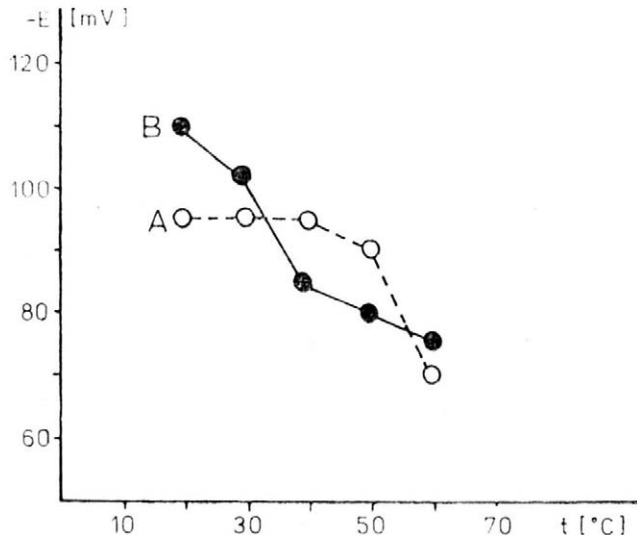
Příprava elektrody — 0,13 mg β -glukosidasy v roztoku fosfátového pufru pH 5,5 bylo kovalentně navázáno reakcí s glutaraldehydem a cyklohexylisokyanidem na částečně hydrolyzovanou nylonovou sítku (Vrbová, Marek, 1990). Sítka byla pomocí gumového kroužku upevněna na těleso iontově selektivní kyanidové elektrody 06-27 Krytur Turnov. Vlastní měření bylo prováděné v temperované nádobce (5 ml) míchané magnetickým míchadlem proti referentní nasycené kalomelové elektrodě RCE 101 téhož výrobce. Elektrody byly připojeny k acidimetru A 333 (Druopta Praha). Změny potenciálu s časem byly registrovány na zapisovači TZ 4200 (LP Praha).

Stanovení kyanogenních glykosidů enzymovou elektrodou — Z deseti až dvaceti pecek (asi 5 g jader) byla postupně vyjmuta jádra. Každé bylo po rozbití pecky vloženo do předem zvážené kádinky s 20 ml methanolu. Po dalším vážení bylo do nádoby s jádrem přidáno 80 ml vody a obsah zahřát k varu a vařen po dobu 15 minut. Po inaktivaci přirozených enzymů byla jádra z roztoku vyjmuta a mletá na tříštivém mlýnku na kávu, poté byla převedena s inaktivačním roztokem do 100ml odměrné baňky. Baňka byla doplněna destilovanou vodou, její obsah byl 30 minut intenzivně míchán a poté filtrován, 1 ml filtrátu byl dávkován do měrné nádoby s enzymovou a referentní elektrodou temperované na 30 °C se 4 ml fosfátového pufru pH 7,5 ($I = 0,2$). Obsah měrné nádoby byl po dobu 30 s míchán magnetickým míchadlem, poté bylo míchadlo vypnuto a po dalších 400 s byl odečítán potenciál enzymové elektrody. Stanovení bylo prováděno metodou kalibrační přímky.

VÝSLEDKY A DISKUSE

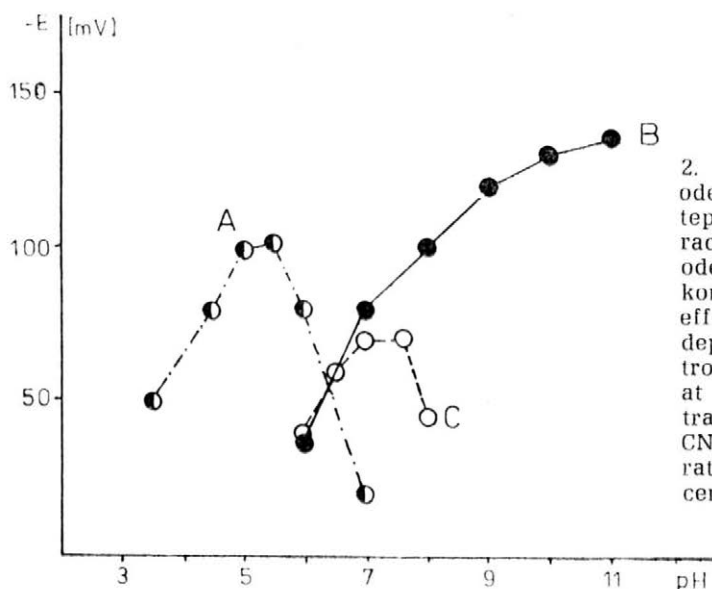
Důkladný popis přípravy elektrody a vlastností systému je předmětem naší předchozí práce (Rashe'd et al., 1990), přesto však základní faktory ovlivňující praktickou použitelnost biosenzoru uvádíme i v tomto příspěvku.

Vliv nejvýznamnějších faktorů (pH a teploty) je demonstrován na obr. 1 a 2. Z výsledků je zřejmá opodstatněnost volby pH 7,5 a teploty 30 °C jako optimálních parametrů, kdy je odezva enzymové elektrody relativně nejvyšší a současně bez negativních důsledků pro enzym a elektrodu. Dalším faktorem ovlivňujícím odezvu elektrody je míchání, k hydrolýze glykosidů dochází jen v těsné blízkosti enzymu a vlivem míchání se uvolněné kyanidové ionty (resp. HCN) vzdalují od membrány ISE, jak je patrné z průběhu křivky na obr. 3. Jako optimální byl použit popsáný postup, při kterém byl obsah nádoby po přidání vzorku nebo standardního roztoku amygdalinu míchán 30 s a vlastní potenciál byl odečítán po dalších 400 s v nemíchaném roztoku.

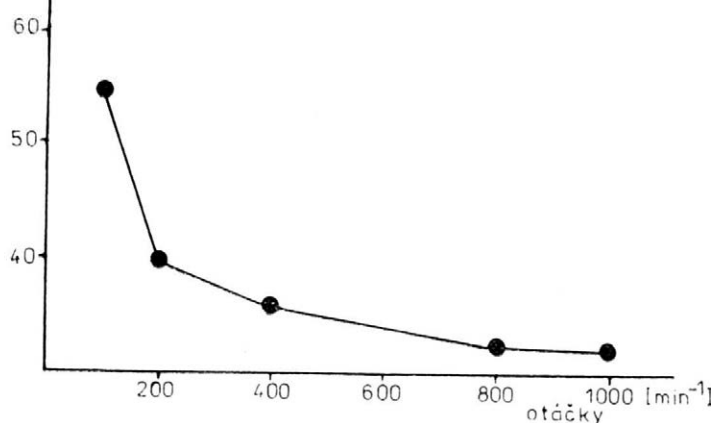


1. Vliv pH; A — závislost aktivity β -glukosidasy na pH; B — závislost odezvy CN^- ISE na pH při konst. koncentraci CN^- ; C — závislost odezvy enzymové elektrody na pH při konst. koncentraci amygdalinu — The effects of pH; A — dependence of β -glucosidase activity on pH; B — dependence of CN^- ISE response on pH at constant CN^- concentration; C — dependence of enzymic electrode response on pH at constant amygdalin concentration

Příklad záznamu ze zapisovače — závislost potenciálu enzymové elektrody při různých koncentracích amygdalinu na čase je uveden na obr. 4 a reprodukovatelnost průběhu ustálení rovnováhy po vypnutí míchadla pro tři vybrané koncentrace amygdalinu je zřejmá z hodnot v tab. I. Z výsledků plyne, že nejsou výrazné rozdíly v rychlosti ustálení potenciálu, čas 400 s je pro odečítání konečné hodnoty dostatečný a dosažené hodnoty v rozsahu měřených koncentrací jsou poměrně reprodukovatelné.

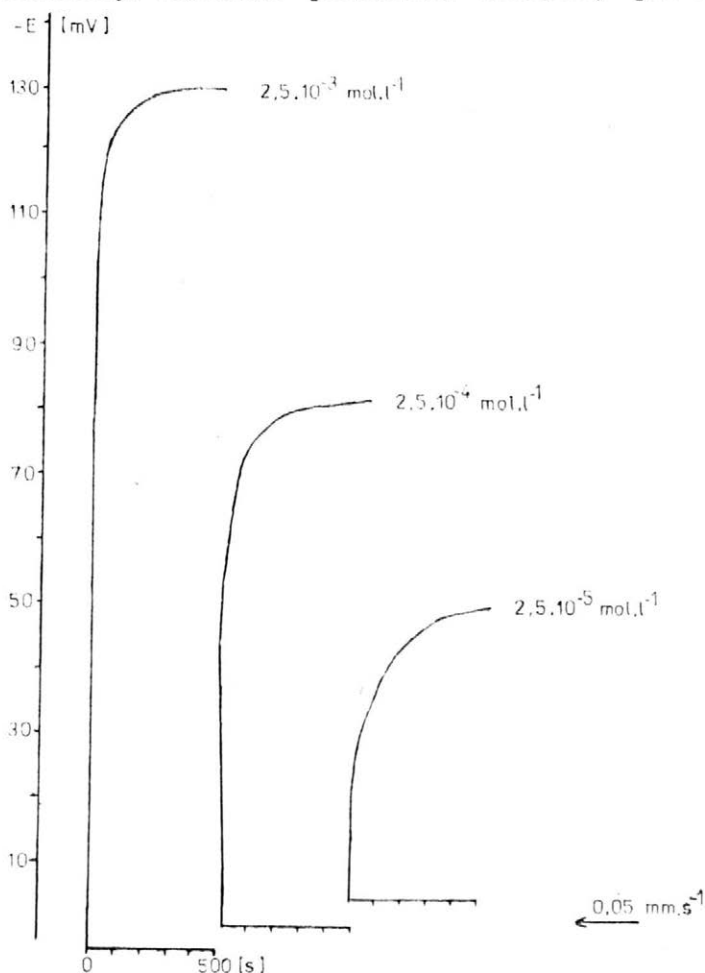


2. Vliv teploty; A — závislost odezvy enzymové elektrody na teplotě při konstantní koncentraci amygdalinu; B — závislost odezvy CN^- ISE na teplotě při konst. koncentraci CN^- — The effects of temperature; A — dependence of enzymic electrode response on temperature at constant amygdalin concentration; B — dependence of CN^- ISE response on temperature at constant CN^- concentration



3. Vliv míchání — závislost odezvy enzymové elektrody při konstantní koncentraci amygdalinu na otáčkách míchadla — The effects of stirring — dependence of enzymic electrode response at constant amygdalin concentration on stirrer speed

Při izolaci glykosidů z pecek byla jádra bezprostředně po rozbití pecky ponořena do methanolu, aby před tepelnou inaktivací přirozeného emulsinu nedocházelo k rozkladu glykosidů a vytěkání uvolněného HCN. Při následujícím zahřevu byl methanol vyvařen. Pro případ neúplného odstranění methanolu byl sledován vliv methanolu na odezvu enzymové elektrody. Závislost potenciálu elektrody při konstantní koncentraci



4. Závislost potenciálu enzymové elektrody při různých koncentracích amygdalinu na čase — Dependence of the potential of enzymic electrode at various concentrations of amygdalin on time

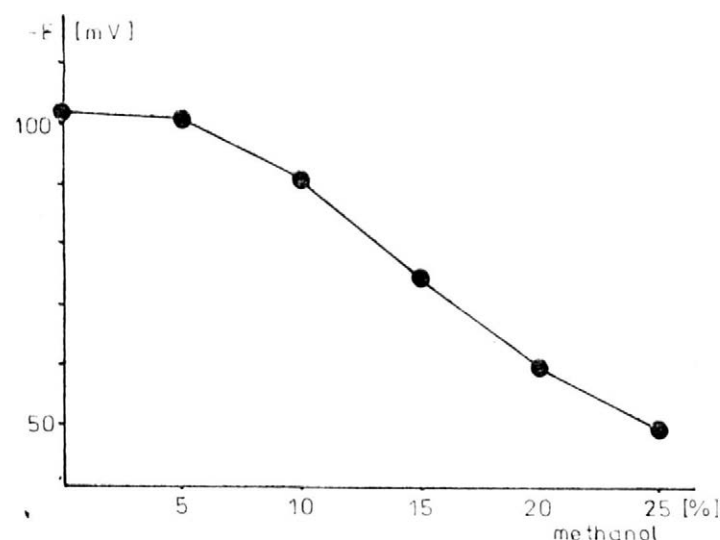
i. Změny potenciálu enzymové elektrody s časem během ustálení rovnovážného stavu
 — Time changes in the potential of enzymic electrode in the process of equilibrium state stabilization

Koncentrace amygdalinu [mol/l]	Měření číslo	Potenciál [mV] v čase [s]				
		100	200	300	400	500
$2,5 \cdot 10^{-3}$	1	-124	-128	-128	-130	-130
	2	-126	-128	-129	-130	-130
	3	-123	-127	-128	-129	-130
	s_r	1,52	0,45	0,45	0,45	0
$2,5 \cdot 10^{-4}$	1	-75	-79	-80	-80	-81
	2	-72	-77	-79	-80	-81
	3	-70	-76	-78	-79	-81
	s_r	3,48	1,98	1,26	0,72	0
$2,5 \cdot 10^{-5}$	1	-39	-46	-49	-50	-52
	2	-35	-44	-48	-50	-52
	3	-36	-45	-48	-50	-51
	s_r	5,68	2,22	1,19	0	1,10

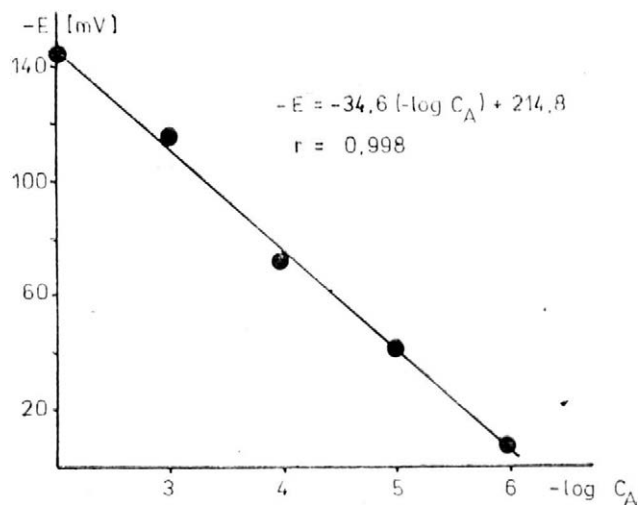
s_r — koeficient variace

amygdalinu na různém obsahu methanolu v měřeném roztoku je na obr. 5. Z výsledku je patrné, že vliv methanolu se výrazněji projeví při koncentraci vyšší než 5 % (hm.) methanolu v nádobce, tj. koncentraci, které není možné použitým postupem dosáhnout, ani kdyby nedošlo k žádné snížení koncentrace methanolu při následující tepelné inaktivaci přirozených enzymů.

Stanovení bylo prováděno metodou kalibrační přímky (obr. 6). Detekční limit metody je asi 10^{-5} molu glykosidu v litru roztoku v nádobce, tj. při používaném extrakčním postupu 0,02 % (hm.) glykosidů vyjádřených jako amygdalin v čerstvých jádrech.



5. Závislost potenciálu enzymové elektrody při konstantní koncentraci amygdalinu na obsahu methanolu v měřeném roztoku — Dependence of the potential of enzymic electrode at constant amygdalin concentration on methanol content in the measured solution



6. Kalibrační přímka enzymové elektrody — Calibration curve of enzymic electrode

Metoda byla použita ke stanovení obsahu glykosidů v jádrech peckového ovoce (tab. II). V tab. II jsou pro srovnání uvedeny také hodnoty zjištěné klasickým postupem po hydrolýze enzymů nativními enzymy, izolaci uvolněného HCN a jeho stanovení kyanidovou ISE (Voldřich et al., 1989). Hodnoty získané oběma postupy jsou srovnatelné, přičemž výsledky dosažené použitím enzymové elektrody jsou celkově vyšší pravděpodobně v důsledku nižších ztrát při přípravě vzorku. Reprodukovatelnost stanovení byla též srovnatelná s klasickým postupem, variační koeficient tří paralelních stanovení nepřevyšoval 10 %; tato relativně vyšší hodnota je dána hlavně nehomogenitou vzorku — různým obsahem glykosidů v jednotlivých plodech.

Původní elektroda byla používána po dobu pěti týdnů několik hodin denně, kalibrační křivka získaná na počátku byla pravidelně ověřována a platila po celou sledovanou dobu, během které se vlastnosti systému téměř nezměnily. Mezi měřeními byla elektroda s enzymem uchovávána

II. Obsah kyanogenních glykosidů v jádrech — semenech čerstvého peckového ovoce — The content of cyanogenetic glycosides in kernels — seeds of fresh stone-fruits

Ovoce	Odrůda	Obsah glykosidů amygdalinu v čerstvých jádrech	
		enzymovou elektrodou	klasicky
Broskve	Sunhaven	0,28	0,22
	Sunflower	1,32	1,02
	Starking Delicious	0,53	0,49
	Redhaven	1,26	1,11
Meruňky	Džankojskij	0,01	0,01
	LE 1434	0,06	0,05
	Velkopavlovická	0,05	0,05
	RR 2NŠ	1,34	1,28
	LE 808	0,33	0,30
Višně	neurčená	6,85	6,50
Švestky	neurčená	0,29	0,26

v pufru pH 5,5 při 4 °C. Za stejných podmínek byly skladovány také rezervní sítky s imobilizovaným enzymem. Průběh kalibrační křivky byl pro různé sítky velmi podobný a neměnil se ani po půl roce skladování za uvedených podmínek.

ZÁVĚR

Přímá potenciometrie s využitím biosenzoru — kyanidové ISE s imobilizovanou β -glukosidasou je instrumentálně nenáročná, rychlá, dostatečně citlivá a přesná metoda pro stanovení obsahu kyanogenních glykosidů v jádrech peckového ovoce. Metoda je použitelná v zemědělství i v potravinářské praxi.

Literatura

- AOAC: Official methods of analysis. 14th ed., Washington, 1984.
- CAIRNS, T. — FROBERG, J. E. — GONZALES, S. — LANGHAM, W. S. — STAMP, J. J. — HOWIE, J. K. — SAWSEK, D. T.: Analytical chemistry of amygdalin. *Analyt. Chem.*, 50, 1978, s. 317—320.
- KAJIWARA, N. — TOMIKANA, C. — NINOMIKA, T. — HOSOGAI, Y.: Determination of amygdalin in apricot kernel and processed apricot products by HPLC. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 24, 1983, s. 42—46.
- KUPCHELA, L. — SYTY, A.: Determination of cyanogenic glycosides in seeds by molecular absorption spectrometry in the gas phase. *J. AOAC*, 67, 1984, s. 188—190.
- LLENADO, R. A. — RECHNITZ, G. A.: Improved enzyme electrode for amygdalin. *Analyt. Chem.*, 43, 1971, s. 1457—1460.
- MASCINI, M. — LIBERTI, A.: An enzyme-coupled cyanide solid-state electrode. *Analyt. Chim. Acta*, 68, 1974, s. 177—181.
- RASHED, S. M. — VOLDŘICH, M. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. — JARÝ, J.: β -Glucosidase biosensors for determination of cyanogenic glycosides. In: *Sbor. VŠCHT Praha, Food* (v tisku).
- VOLDŘICH, M. — OPATOVÁ, H. — KYZLINK, V. — HRDLIČKA, J.: Stanovení kyanovodíku a kyanogenních glykosidů v čerstvém a kompotovaném ovoci. *Potravinářské Vědy*, 7, 1989, č. 4, s. 271—278.
- VRBOVÁ, E. — MAREK, M.: Application of the Ugi reaction for the preparation of enzyme electrode. *Analyt. Chim. Acta* (v tisku).

Došlo dne 15. 3. 1990

ВОЛДРЖИХ, М. — РАШЕД, С. М. — ВРБОВА, Е. — МАРЕК, М. (Химико-технологический институт, Прага): Ферментный потенциометрический электрод для определения цианогенных гликозидов косточковых плодов. *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 253—260.

Путем иммобилизации β -гликозидазы из горького миндаля на частично гидролизованной нилоновой сетке и ее прикрепления к телу цианидного ионоселективного электрода авторы приготовили биодатчик для определения цианогенных гликозидов в ядрах косточковых плодов. Найдены оптимальные рабочие условия pH 7,5; температура 30 °C) и электрод был использован для определения содержания гликозидов в ядрах косточек нескольких сортов абрикосов, персиков, слив и вишен. Результаты сопоставимы с классическим методом, однако описанный метод значительно быстрее, в инструментальном отношении нетребователен и пригоден для сельскохозяйственной и продовольственной практики.

амигдалин; цианогенные гликозиды; иммобилизованная β -гликозидаза; ферментный электрод; биодатчик

VOLDŘICH, M. — RASHED, S. M. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. [Institute of Chemical Technology, Praha]: *An enzymic potentiometric electrode for assays of cyanogenic glycosides in stone-fruits*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 253—260.

A biosensor for assays of cyanogenic glycosides in kernels of stone-fruits was made by means of immobilization of β -glucosidase from bitter almonds on a partially hydrolyzed nylon net; the net was then fixed to the body of a cyanide ion-selective electrode. Optimum working conditions (pH 7.5; temperature 30°C) were found, and the electrode was used for assays of glycoside contents in kernels of several varieties of apricots, peaches, plums and sour cherries. The results are comparable with those obtained by a traditional technique, but the method is faster, and no expensive instruments are needed — it can be recommended for agricultural and food production practice.

amygdalin; cyanogenic glycosides; immobilized β -glucosidase; enzymic electrode; biosensor

VOLDŘICH, M. — RASHED, S. M. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. [Chemisch-technologische Hochschule, Praha]: *Enzym-potentiometrische Elektrode zur Feststellung kyano-genischer Glykosiden von Steinobst*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 253—260.

Mittels Immobilisation β -Glykosidase aus Bittermandeln auf zum Teil hydrolysiertes Nylonnetz und dessen Befestigung an den Körper der zyanid-ionischen selektiven Elektrode wurde ein Biosensor zur Feststellung von zyanogenen Glykosiden in den Steinobstkernen vorbereitet. Man fand optimale Arbeitsbedingungen (pH 7,5; Temperatur 30°C) und die Elektrode verwendete man für die Feststellung des Glykosidgehalts in den Kernen einiger Aprikosensorten, Pfirsichsorten, Pflaumen- und Sauerkirschensorten. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit dem klassischen Vorgang, die Methode ist jedoch wesentlich schneller, instrumental weniganspruchsvoll — geeignet für die landwirtschaftliche und Lebensmittelpraxis.

Amygdalin; zyanogene Glykoside; immobilisierte β -Glykosidase; Enzymelektrode; Biosensor

Adresa autorů:

Ing. Michal Voldřich, CSc., ing. Sadon M. Rashed, doc. ing. Miroslav Marek, CSc., ing. Eva Vrbová, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

P. Skřivan, Z. Strnad

SKŘIVAN, P. — STRNAD, Z. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha): *Izolace enzymového preparátu sójové lipoxxygenasy-II pro použití v potravinářství*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 261—271.

Byla vypracována jednoduchá metoda přípravy enzymového preparátu sójové lipoxxygenasy-II. Izolace byla prováděna vsádkově a jejím principem je frakcionace proteinů extraktu z odtučněné enzymově aktivní sójové mouky na DEAE-celulose. Izolát získaný tímto jednostupňovým postupem, který vykazoval 34násobně vyšší aktivitu lipoxxygenasy-II proti původnímu extraktu, byl dále podroben mrazové sublimaci. Tak byl získán preparát v krystalické formě, jehož aktivita klesla při mrazové sublimaci ve srovnání s izolovanou frakcí pouze nepatrně.

frakcionace proteinů; sójová mouka; mrazová sublimace

Lipoxxygenasa (linoleát: O₂-oxidoreduktasa; EC 1.13.11.12.) katalyzuje oxygenaci esenciálních mastných kyselin na příslušné hydroperoxydy. V rostlinných materiálech se vyskytují dva typy lipoxxygenasy — typ I a II (Belitz, Grosch, 1982), které se liší substrátovou specitou i chemismem katalyzované reakce. Jedním z hlavních zdrojů lipoxxygenasy jsou sójové boby (Kyzlink, 1980). Sójová lipoxxygenasa-II nalézá uplatnění jako součást aditiv zlepšujících vlastnosti pšeničných těst a jakost pečiva (Frazier, 1979; Frazier et al., 1979; Hosene et al., 1980).

Sójová lipoxxygenasa byla poprvé izolována v krystalické formě již v roce 1946 (Theorell et al., 1946). Od té doby bylo pro izolaci a purifikaci tohoto enzymu užito mnoha běžných chromatografických metod, především ionexové a gelové chromatografie (Christopher et al., 1972; Verhne, Francke, 1972; Grosch et al., 1977; Diel, Stan, 1978; Dressen et al., 1982). V literatuře se objevily i zprávy o použití afinitní chromatografie (Grossman et al., 1972).

Sójová lipoxxygenasa-II bývá aplikována ve formě enzymově aktivní sójové mouky nebo do určité míry přečištěných preparátů. Vyšší množství sójové mouky však může mít za následek zhoršení sensorických vlastností finálního výrobku vlivem leguminosového arómatu a chuti.

Cílem naší práce bylo co nejjednodušší cestou připravit surový enzymový preparát sójové lipoxxygenasy-II, který by bylo možné použít v pekárenské technologii.

MATERIÁL A METODY

Použité chemikálie

Sójové boby čerstvé, Soja Kolín; DEAE-celulosa, Lachema Brno.

Použité přístroje

Liniový zapisovač TZ 4200, Laboratorní přístroje Praha; UV detektor UVM 4, Vývojové dílny ČSAV; lyofylizační zařízení LZ 9 CP, Frigera Kolín; Spektrofotometr Specord M4, Zeiss Jena.

Příprava a rozbor odtučněné enzymově aktivní sójové mouky

Čerstvé sójové boby, získané v závodě Soja Kolín, byly v laboratoři uchovávány při teplotě -18°C . Sójová mouka byla připravena semletím bobů na laboratorním šrotovníku a prosátím na sítu o světlosti ok $0,315\text{ mm}$. Pro veškeré další práce byl použit propad. Získaná mouka byla odtučňována petroletherem. Výsledky rozboru sójové mouky před odtučněním jsou shrnuty v tab. I.

Stanovení enzymové aktivity lipoxxygenasy-II

Stanovení bylo prováděno spektrofotometricky (Skřivan et al., 1987), jednotka enzymové aktivity (1 u) odpovídá změně absorbance při vlnové délce 234 nm o $0,001$ za minutu. Výsledky stanovení aktivity v odtučněné sójové mouce použité pro izolační postupy shrnuje tab. II.

Obsah bílkovin ve vzorcích byl stanovován biuretovou metodou, v případě velmi nízkých koncentrací měřením absorbance při 215 a 225 nm (Káš et al., 1980). V tab. III jsou uvedeny výsledky stanovení obsahu bílkovin v odtučněné sójové mouce.

Výpočet specifické a celkové aktivity lipoxxygenasy-II

Specifická aktivita byla vztahována na mg proteinů ve vzorku. Pro její výpočet platí následující vztah:

$$Akt_{\text{spec}} = \frac{Akt_v}{c_B} \quad [\text{u} \cdot \text{mg}^{-1}] \quad [1]$$

kde: Akt_{spec} — specifická aktivita lipoxxygenasy-II $[\text{u} \cdot \text{mg}^{-1}]$
 c_B — obsah bílkovin v příslušném preparátu $[\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}]$
 Akt_v — enzymová aktivita lipoxxygenasy-II stanovená spektrofotometricky $[\text{u} \cdot \text{cm}^{-3}]$

dále platí:

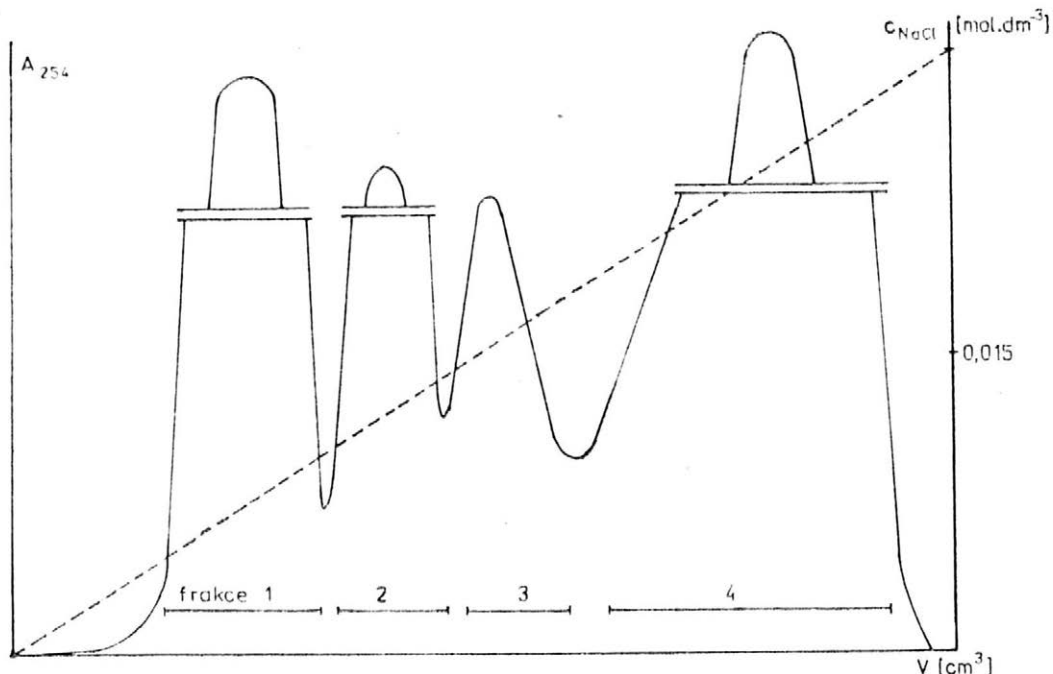
$$Akt_{\text{celk}} = Akt_v \cdot V \quad [\text{u}] \quad [2]$$

kde: Akt_{celk} — celková enzymová aktivita lipoxxygenasy-II, tj. celého objemu příslušného preparátu $[\text{u}]$
 V — celkový objem preparátu $[\text{cm}^3]$

Izolace ionexovou chromatografií na sloupci DEAE-celulosa

Chromatografie č. 1

Prvním experimentálním krokem byla chromatografie enzymového extraktu na sloupci DEAE-celulosa o rozměrech kolony $0,8 \times 27,3\text{ cm}$. Elučním činidlem byl fosfátový tlumivý roztok $\text{pH} = 6,5$ o iontové síle $0,05\text{ mol/kg}$ s lineárním gradientem koncentrace NaCl v rozmezí $0-0,3\text{ mol/dm}^3$. Průtok elučního činidla činil $1,7\text{ cm}^3/\text{min}$. Během



1. Purifikace lipoxygenasy-II chromatografií na DEAE-celulose v gradientu iontové síly elučního činidla — Purification of lipoxygenase-II with the help of chromatography to DEAE-cellulose in iont power gradient of elution agent

chromatografie byly jímány jednotlivé bílkovinné frakce odpovídající odezvám na záznamu zapisovače (obr. 1). V izolovaných frakcích pak byla stanovena enzymová aktivita lipoxygenasy-II (tab. IV).

Parametry nastavené na detektoru a zapisovači:

UV-detektor UVM 4: rozsah 1,5, vlnová délka 254 nm

Zapisovač TZ 4200: napětí 5 mV, posuv papíru 0,025 mm . s⁻¹

Chromatografie č. 2

Další chromatografie byla provedena obdobným způsobem, tj. na stejné koloně s týmiž podmínkami, přičemž při eluci nebylo použito gradientu koncentrace NaCl, nýbrž jejich skokových změn. Jednotlivé bílkovinné frakce byly z kolony eluovány následujícími činidly:

1. fosfátový tlumivý roztok pH = 6,5 o iontové síle 0,05 mol/kg;
2. roztok NaCl o koncentraci 0,15 mol/dm³ v tomtéž tlumivém roztoku;
3. roztok NaCl o koncentraci 0,30 mol/kg v tomtéž tlumivém roztoku.

Chromatogram je uveden na obr. 2. Izolovány byly opět čtyři frakce, v nichž byla stanovena enzymová aktivita lipoxygenasy-II (tab. V). Bílkovinná frakce č. 1, která vykazuje enzymovou aktivitu, odpovídá, jak je zřejmé z chromatogramu, dvěma vrcholům.

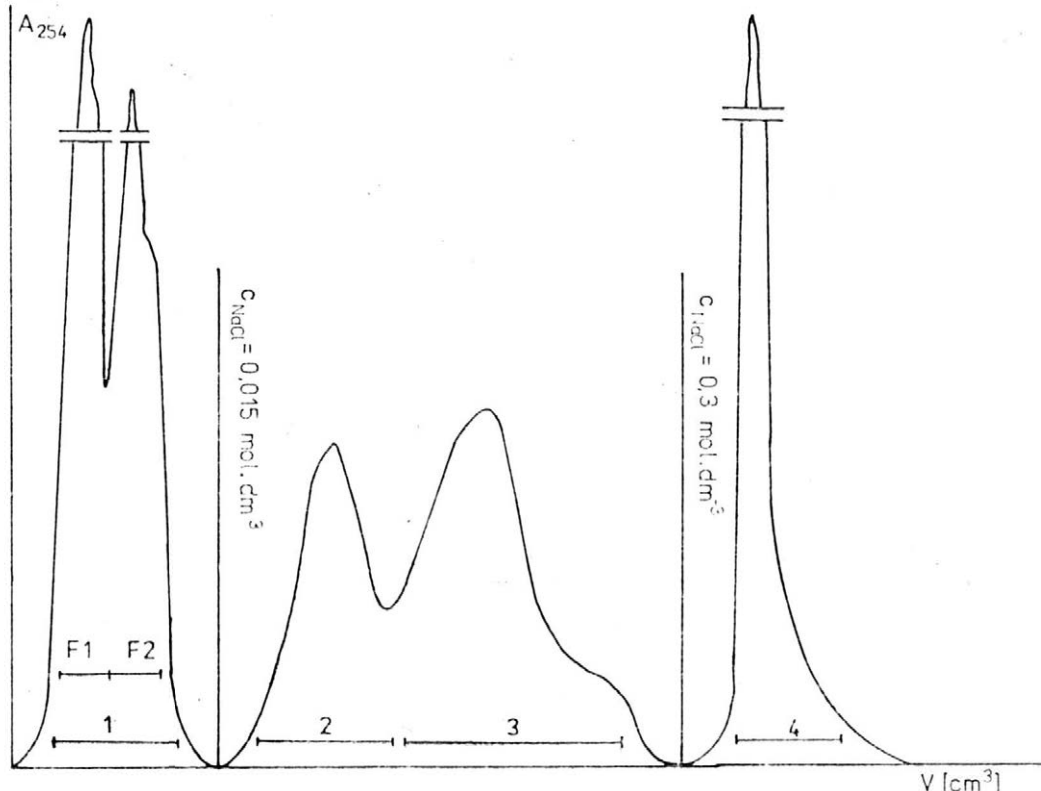
Cílem dalšího experimentu bylo zjistit, který z těchto dvou vrcholů je tvořen enzymově aktivní frakcí bílkovin.

Chromatografie č. 3

Tato chromatografie probíhala za zcela stejných podmínek včetně elučních činidel jako předchozí, tudíž i chromatogram byl shodný. Tentokrát však byly odděleně jímány dvě frakce odpovídající prvním dvěma vrcholům, čili frakce č. 1 z předchozího pokusu byla jímána jako dvě subfrakce F1 a F2 (obr. 2), v nichž byla stanovena enzymová aktivita lipoxygenasy-II (tab. VI).

Chromatografie č. 4

Vzhledem k tomu, že z tab. VI vyplývá, že enzymovou aktivitu lipoxygenasy-II vykazuje subfrakce F1, bylo snahou tohoto chromatografického pokusu změnou iontové síly elučního činidla oddělit subfrakci F1 do F2. Pro eluci byla použita následující činidla:



2. Purifikace lipoxygenasy-II chromatografií na DEAE-celulose s použitím skokových změn iontové síly elučního činidla — Purification of lipoxygenase-II with the help of chromatography to DEAE-cellulose with the use of skip changes of iont power of elution agent

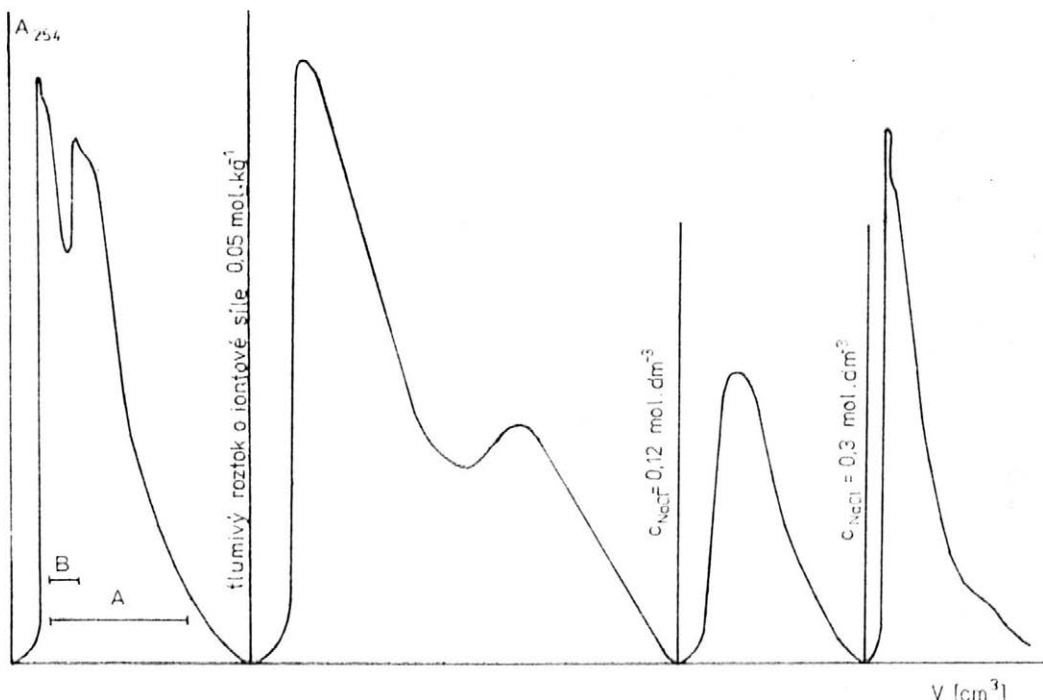
1. fosfátový tlumivý roztok pH = 6,5 o iontové síle 0,025 mol/kg,
2. fosfátový tlumivý roztok pH = 6,5 o iontové síle 0,05 mol/kg,
3. roztok NaCl o koncentraci 0,12 mol/dm³ v tomtéž tlumivém roztoku,
4. roztok NaCl o koncentraci 0,3 mol/dm³ v tomtéž tlumivém roztoku.

Ani snížením iontové síly elučního činidla se nepodařilo subfrakce F1 a F2 rozdělit. Chromatogram je uveden na obr. 3. Tímto způsobem byla chromatografie provedena dvakrát, přičemž poprvé byla zachycena celá frakce po eluci fosfátovým tlumivým roztokem o iontové síle 0,025 mol/kg označená A (obr. 3) a při druhém pokusu byla jímána pouze její část označená B (obr. 3). V obou frakcích byla stanovena enzymová aktivita lipoxygenasy-II, obsah bílkovin měřením absorbance při vlnových délkách 215 a 225 nm a z těchto údajů byla vypočtena specifická aktivita na mg proteinu a purifikační efekt *P. E.* (tab. VII):

$$P. E. = \frac{Akt_{spec} \text{ izol. frakce}}{Akt_{spec} \text{ extraktu}} \quad [3]$$

Isolace enzymového preparátu lipoxygenasy-II vsádkovým způsobem

Vsádková metoda izolace enzymového preparátu sójové lipoxygenasy-II byla vypracována na základě výsledků chromatografických separací na sloupci DEAE-celulose. Pro vsádkové izolace byla používána konstantní navážka 20 g DEAE-celulose, elučním činidlem byl fosfátový tlumivý roztok pH = 6,5 o iontové síle 0,025 mol/kg. Bylo provedeno několik pokusů, jejichž cílem byla optimalizace objemu enzymového extraktu só-



3. Purifikace lipooxygenasy-II chromatografií na DEAE-celulose s použitím skokových změn iontové síly elučního činidla; označeny separované frakce A a B — Purification of lipooxygenase-II with help of chromatography to DEAE-cellulose with the use of skip changes of iont power of elution agent; separated fractions A and B are indicated

jové mouky odtučněné petroletherem a elučního činidla na 20 g DEAE-celulosity, vzhledem k účinku jednoho purifikačního kroku.

DEAE-celulosa (20 g) byla suspendována v různých objemech elučního činidla a k této suspenzi byl přidán příslušný objem enzymového extraktu odtučněné sójové mouky. Po jedné hodině míchání byl vzniklý izolát odfiltrován na fritě. V získaném izolátu byla stanovena enzymová aktivita lipooxygenasy-II a vypočten purifikační efekt [rovnice [3]]. Výsledky jsou uvedeny v tab. VIII.

Příprava enzymového preparátu sójové lipooxygenasy-II pro technologické účely

Z předchozích preparačních pokusů byla pro přípravu technického enzymového preparátu sójové lipooxygenasy-II zvolena vsádková metoda izolace uvedená v tab. VIII pod číslem 5, a to z toho důvodu, že objem elučního činidla ($V_{EC} = 150 \text{ cm}^3$) je dostatečně nízký a naopak objem enzymového extraktu ($V_{EX} = 50 \text{ cm}^3$) přečištěného na 20 g DEAE-celulosity relativně vysoký s přihlédnutím k vysoké hodnotě purifikačního efektu ($P. E. = 34,3$). Celý proces byl pětkrát opakován, přičemž bylo získáno 970 centimetrů krychlových izolátu, který byl dále podroben mrazové sublimaci. Tímto způsobem bylo získáno 5,5 g preparátu.

Vlastnosti enzymového preparátu lipooxygenasy-II

V enzymovém preparátu získaném uvedeným postupem byla nejprve stanovena enzymová aktivita lipooxygenasy-II po rozpuštění 0,1 g preparátu ve 40 cm^3 fosfátového tlumivého roztoku pH = 6,5. Enzymová aktivita byla vztažena na 1 cm^3 roztoku a přepočtena na 1 g mrazově vysušeného materiálu (tab. IX).

Dále byla porovnávána celková enzymová aktivita lipooxygenasy-II v celém objemu izolátu (970 cm^3) a v celém získaném množství mrazově vysušeného preparátu (5,5 g) (tab. X).

Enzymová aktivita byla v získaném preparátu stanovena ještě po jednom, dvou a třech měsících skladování při -18°C (tab. XI).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Snahou izolačních a purifikačních experimentů nebylo izolovat enzym v pravém slova smyslu, ale pouze získat preparát s výrazně zvýšenou aktivitou lipoxygenasy-II, a to co nejjednodušším způsobem, pokud možno v jednom jediném kroku.

Vlastní pokus o přípravu takového preparátu se skládal ze dvou částí. V první části byla použita ionexová chromatografie extraktů z odtučněné enzymově aktivní sójové mouky na sloupci DEAE-celulosa a ve druhé části bylo výsledků jednotlivých chromatografií využito k vypracování jednodušší metody přípravy preparátu vsádkovým způsobem.

Jako první byla provedena chromatografie na sloupci DEAE-celulosa v gradientu iontové síly. Vzorek extraktu se podařilo rozdělit na několik bílkovinných frakcí (obr. 1). Po stanovení enzymové aktivity lipoxygenasy byla jako enzymově aktivní identifikována frakce odpovídající prvnímu vrcholu chromatogramu (obr. 1, tab. IV). V dalším pokusu bylo využito stejných podmínek separace, ovšem s tím rozdílem, že jednot-

I. Rozbor sójové mouky před odtučněním — An analysis of soybean flour before defatting

Stanovený ukazatel	Hodnota [%]
Proteiny (N×6,25)	40,5
Lipidy	22,9
Popel	4,532
Vlhkost	7,28

II. Aktivita lipoxygenasy-II v sójové mouce — The activity of lipoxygenase-II in soybean flour

Č. měření	Akt_v [u. cm ⁻³]	Akt_m [u. g ⁻¹]
1	1,35	13,5
2	1,42	14,2
3	1,38	13,8
4	1,40	14,0
5	1,35	13,5
6	1,37	13,7
7	1,39	13,9
8	1,38	13,8

III. Obsah proteinů v extraktech z odtučněné sójové mouky — Protein content in extracts from defatted soybean flour

Číslo měření	c_B [mg. cm ⁻³]
1	34,8
2	32,4
3	35,4
4	34,8
5	36,6

IV. Chromatografie č. 1 — Chromatography no. 1

Číslo frakce	ΔA_{234}	Akt_v [u.cm ⁻³]
1	0,025	0,42
2	0,004	0,07
3	0,003	0,05
4	0,001	0,02

V. Chromatografie č. 2 — Chromatography no. 2

Číslo frakce	ΔA_{234}	Akt_v [u.cm ⁻³]
1	0,021	0,35
2	0,002	0,03
3	0,002	0,03
4	0,003	0,05

VI. Enzymová aktivita lipoxygenasy-II v subfrakcích F1 a F2 — The enzymic activity of lipoxygenase-II in subfractions F1 and F2

Číslo frakce	ΔA_{234}	Akt_v [u.cm ⁻³]
F1	0,045	0,75
F2	0,004	0,07

VII. Enzymová aktivita lipoxygenasy-II ve frakcích A a B — The enzymic activity of lipoxygenase-II in fractions A and B

Veličina	A	B
A_{234}	0,023	0,063
Akt_v [u.cm ⁻³]	0,192	0,525
c_B [mg.cm ⁻³]	0,274	0,630
V_{frakce} [cm ³]	35,00	9,40
Akt_{spec} [u.mg ⁻¹]	0,700	0,833
<i>P. E.</i>	17,5	20,8

livé bílkovinné frakce byly eluovány skokovými změnami elučního činidla. Chromatogram je uveden na obr. 2 a výsledky stanovení enzymové aktivity lipoxygenasy-II ve čtyřech separovaných frakcích v tab. V. Enzymovou aktivitu vykazuje první frakce (označ. jako frakce č. 1), která se jak je patrné z chromatogramu, skládá ze dvou částečně se překrývajících vrcholů. Třetí pokus byl veden identickým způsobem jako předchozí, přičemž byly odděleně jímány dvě subfrakce označené F1 a F2, které odpovídají dvěma vrcholům frakce č. 1 z předchozí chromatografie (obr. 2). Po stanovení enzymové aktivity v těchto subfrakcích (tab. VI) bylo zjištěno, že aktivitu lipoxygenasy-II vykazuje subfrakce F1. Z toho důvodu byl proveden další pokus, který byl orientován tak,

aby se snížením iontové síly startovacího elučního činidla podařilo eluovat odděleně subfrakci F1. Toho však ani v tomto uspořádání nebylo dosaženo, první eluovaná frakce byla opět tvořena na chromatogramu dvěma překrývajícími se vrcholy subfrakcí F1 a F2 (obr. 3). Pokus byl opakován, přičemž byla jímána celá frakce označená A (obr. 3) a podruhé pouze její část označená B. V obou takto separovaných frakcích byla stanovena enzymová aktivita lipoxygenasy-II, obsah bílkovin a z těchto údajů byla vypočtena specifická aktivita na mg proteinu a purifikační efekt (tab. VII). Při korektní izolaci enzymu by v tuto chvíli bylo bezesporu nutné přistoupit k dalším modifikacím separačního postupu, např. změna pH elučního činidla apod. Navíc by bylo jistě snahou takových modifikací dosáhnout toho, aby aktivní frakce nebyla z kolony eluována jako první. V našem případě však bylo třeba problém posuzovat z hlediska požadavků na maximální jednoduchost celého procesu. Při hodnocení výsledků posledních chromatografických pokusů uvedených v tab. VII lze totiž dospět k závěru, že specifická aktivita lipoxygenasy-II a purifikační efekt se liší minimálně, ať izolujeme celou frakci A, nebo pouze její část označovanou B a že purifikační efekt 17,5, tj. zhruba osmnáctinásobné zvýšení specifické aktivity proti původnímu extraktu odpovídá našim požadavkům na preparát sójové lipoxygenasy-II pro aplikaci v technologii pšeničného pečiva. Ten fakt, že aktivní frakce je z kolony eluována jako první, také není zcela ve shodě s korektními postupy při izolaci enzymů, avšak podstatně zjednodušuje uspořádání vsádkového způsobu přípravy preparátu, který byl na základě výsledků chromatografií vypracován.

Výhoda vsádkového způsobu izolace enzymového preparátu sójové lipoxygenasy-II spočívá v jednoduchosti celé operace a především v mi-

VIII. Vsádková metoda izolace — Batch isolation procedure

Veličina	Číslo pokusu				
	1	2	3	4	5
V_{EC} [cm ³]	200	150	100	300	150
V_{EX} [cm ³]	39	39	39	75	50
Akt_{vEX} [u. cm ⁻³]	1,38	1,38	1,38	1,38	1,35
Akt_{specEX} [u. mg ⁻¹]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Akt_{celkEX} [u]	53,8	53,8	53,8	103,5	69,0
V_{iz} [cm ³]	207	175	120	364	195
$Akt_{v iz}$ [u. cm ⁻³]	0,57	0,68	0,67	0,68	0,72
CB_{iz} [mg. cm ⁻³]	0,337	0,419	0,605	0,509	0,527
$Akt_{spec iz}$ [u. mg ⁻¹]	1,69	1,62	1,11	1,34	1,37
$Akt_{celk iz}$ [u]	118,0	119,0	80,4	247,5	140,4
$P. E.$	42,3	40,5	27,8	33,5	34,3

Vysvětlivky — Explanations:

V_{EC}	objem elučního činidla — elution agent volume
V_{EX}	objem enzymového extraktu — enzymic extract volume
$Akt_{v EX}$	enzymová aktivita extraktu — extract enzymic activity
Akt_{specEX}	specifická aktivita extraktu — extract specific activity
Akt_{celkEX}	celková aktivita extraktu — total extract activity
V_{iz}	objem izolátu — isolate volume
$Akt_{v iz}$	enzymová aktivita izolátu — isolate enzymic activity
CB_{iz}	koncentrace proteinů v izolátu — protein concentration in isolate
$Akt_{spec iz}$	specifická aktivita izolátu — isolate specific activity
$Akt_{celk iz}$	celková aktivita izolátu — total isolate activity
$P. E.$	purifikační efekt — purification effect

nimálních nárocích na aparaturu. Během jednotlivých pokusů byla optimalizována množství enzymového extraktu sójové mouky a elučního činidla při konstantní navážce DEAE-celulosity s ohledem na výsledný purifikační efekt celé operace. Výsledky jednotlivých experimentů shrnuje tab. VIII. Z pěti uvedených variant byla nakonec pro vlastní přípravu enzymového preparátu sójové lipoxygenasy-II vybrána pátá (v tab. VIII označena číslem 5), při níž bylo dosaženo 34násobného přečištění původního extraktu. Její výhodou, i když purifikační efekt je nižší než v případě varianty 1 a 2, je poměrně vysoký objem přečištěného preparátu (50 cm³ na 20 g DEAE-celulosity) a nízký objem (150 cm³) elučního činidla. Při vlastní přípravě enzymového preparátu pro technologické aplikace byl tento postup pětkrát opakován, přičemž bylo získáno 970 centimetrů krychlových izolátu o celkové aktivitě 698,4 u a z toho izolátu bylo po mrazové sublimaci získáno 5,5 g preparátu o celkové aktivitě 643,5 u, tj. 117 u/g (tab. IX a X) ve formě vhodné pro přímou aplikaci do pšeničného těsta. Z výsledků je patrné, že při mrazové sublimaci dochází jen k minimálnímu snížení enzymové aktivity lipoxygenasy-II.

IX. Enzymová aktivita lipoxygenasy-II v preparátu po lyofylizaci — The enzymic activity of lipoxygenase-II in the preparation after lyophilization

Číslo měření	Navážka [g]	Akt_v [u . cm ⁻³]	Akt_m [u . g ⁻¹]
1	0,101	0,294	116,5
2	0,097	0,285	117,5
3	0,102	0,303	119,0
4	0,101	0,291	115,0

X. Celková enzymová aktivita lipoxygenasy-II v izolátu po lyofylizaci — Total enzymic activity of lipoxygenase-II in the isolate after lyophilization

Vzorek	Akt_{celk} [u]
Izolát ($V = 970 \text{ cm}^3$)	698,4
Preparát ($m = 5,5 \text{ g}$)	643,5

XI. Skladovatelnost enzymového preparátu sójové lipoxygenasy-II — Storage life of an enzymic preparation of soybean lipoxygenase-II

Čas [měsíc]	Akt_m [u . g ⁻¹]
0	117,0
1	114,5
2	115,0
3	113,5

Skladovací pokusy ukazují, že celková aktivita preparátu při skladování při teplotě -18°C nevykazuje ani po třech měsících výrazný pokles. Získaný preparát tedy dosahuje požadovaných parametrů, jeho enzymová aktivita je dostatečně zvýšena proti původní sójové mouce a hlavně jeho příprava je zcela jednoduchá, bez jakýchkoli nároků na výrobní zařízení.

Literatura

- BELITZ, H. D. — GROSCH, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag 1982, s. 172—176.
- DIEL, E. — STAN, H. J.: Purification and characterization of two isoenzymes of lipoxygenase from soybeans. *Planta*, 142, 1978, s. 321—326.
- DRESSEN, T. — DICKENS, M. — KOCH, R. B.: Partial purification and characterization of a calcium-stimulated lipoxygenase from soybean seeds. *Lipids*, 17, 1982, s. 964—968.
- FRAZIER, P. J.: Lipoxygenase action and lipid binding in breadmaking. *Baker's Digest*, 8, 1979, s. 53—59.
- FRAZIER, P. J. — BRIMBLECOMBE, F. A. — DANIELIS, N. W. R. — RUSSELL EGGITT, P. W.: Besseres Brot aus schwächeren Weizen — rheologische Überlegungen. *Getreide, Mehl u. Brot*, 10, 1979, s. 268—271.
- GROSCH, W. — LASKAWY, G. — KAISER, K. P.: Co-Oxydation von beta-Carotin und Canthaxanthin durch gereinigte Lipoxygenase aus Sojabohnen. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 165, 1977, s. 77—85.
- GROSSMAN, S. — TROP, M. — SARONI, S. — WILCKEK, M.: Purification of soybean lipoxygenase by affinity chromatography. *Biochem. biophys. Acta*, 284, 1972, s. 77—86.
- HOSENEY, R. C. — RAO, H. — FAUBION, J. — SIDHU, J. S.: Mixograph studies IV. Mechanism by which lipoxygenase increases mixing tolerance. *Cereal Chem.*, 57, 1980, s. 163—166.
- CHRISTOPHER, J. P. — PISTORIUS, E. K. — AXELROD, B.: Isolation of a third isoenzyme of soybean lipoxygenase. *Biochim. biophys. Acta*, 284, 1972, s. 54—76.
- KÁŠ, J. — KRÁLOVÁ, B. — MOLTAŠ, K.: Laboratorní cvičení z biochemie a radiochemie. Praha, SNTL 1980, s. 156—157.
- KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. Praha, SNTL 1980, s. 128.
- SKRIVAN, P. — KVASNIČKA, F. — HAMPL, J. — JANICZKOVÁ, T.: Assay of lipoxygenase-II activity in soy flour. In: *Sbor. VŠCHT v Praze*, 61, 1987, s. 191—197.
- THEORELL, H. — BERGSTRÖM, S. — ÅKESON, Å.: Activity determination and further purification of lipoxygenase. *Pharm. Acta helv.*, 21, 1946, s. 318—325.
- VERHNE, W. M. — FRANCKE, A.: The heterogeneity of soybean lipoxygenase. *Biochim. biophys. Acta*, 284, 1972, s. 43—53.

Došlo dne 4. 5. 1990

СКРШИВАН, П. — СТНАД, З. (Химико-технологический институт, Прага): Изолирование ферментного препарата соевой липоксигеназы-II для применения в пищевой промышленности. *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 261—271.

Разработан несложный метод приготовления ферментного препарата соевой липоксигеназы-II. Изоляция производилась осадочным методом и принципом ее является фракционирование протеинов экстракта из обезжиренной и ферментно активной соевой муки на ДЕАЕ-целлюлозе. Полученный этим однофазным методом изолят, в сравнении с исходным экстрактом обладавший в 34 раза большей активностью липоксигеназы-II, был далее подвержен сублимации на холоду. Таким образом был получен препарат в кристаллической форме, активность которого при сублимации на холоду в сравнении с изолированной фракцией понизилась лишь незначительно.

SKŘIVAN, P. — STRNAD, Z. (Institute of Chemical Technology, Praha): *Isolation of an enzymic preparation of soybean lipoxygenase-II to be used in the food industry*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 261—271.

A simple procedure of making an enzymic preparation of soybean lipoxygenase-II has been worked out. The principle of the batch isolation procedure is fractionation of proteins of an extract from defatted enzymatically active soybean flour on DEAE-cellulose. The isolate prepared by this one-step procedure, which had the 34-times higher activity of lipoxygenase-II in comparison with the original extract, was subjected to lyophilization. The preparation in crystalline form was made in this way; in the course of lyophilization its activity decreased only slightly if compared with the isolated fraction.

fraction of proteins; soybean flour; lyophilization

SKŘIVAN, P. — STRNAD, Z. (Chemisch-technologische Hochschule, Praha): *Isolation des Enzympräparats der Sojalipoxygenase-II zur Verwendung in der Nahrungsgüterwirtschaft*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 261—271.

Man erarbeitete eine einfache Methode der Vorbereitung des Enzympräparats der Sojalipoxygenase-II. Die Isolation wurde einsatzgemäss durchgeführt und deren Prinzip ist die Fraktionation von Proteinen des Extrakts aus entfettetem enzymaktiven Sojamehl auf DEAE-Zellulose. Das durch diesen Eingradvorgang gewonnene Isolat, das eine 34-fach höhere Aktivität der Lipoxygenase-II gegenüber dem ursprünglichen Extrakt aufwies, wurde ferner einer FrostsUBLIMATION unterzogen. So gewann man ein Präparat in kristallinischer Form, deren Aktivität bei der FrostsUBLIMATION im Vergleich mit der isolierten Fraktion nur gering herabgesetzt wurde.

Fraktionation von Proteinen; Sojamehl; FrostsUBLIMATION.

Adresa autorů:

Ing. Pavel Skřivan, CSc., ing. Zdeněk Strnad, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

RECENZE

SENSORIK UND LEBENSMITTELQUALITÄT

SENZORIKA A KVALITA POTRAVIN

Frankfurt am Main, Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft 1988. 80 str.

Kniha patří do řady publikací vydavatelské společnosti zvané Německá zemědělská společnost a je 192. svazkem této řady. Jde o soubor referátů přednesených na zasedání odborné skupiny pro trh a výživu, které se konalo dne 15. 10. 1987 a týkalo se senzorické analýzy potravin. Vzhledem k tomu, že otázky jakosti nabývají i u nás v souvislosti s přechodem k tržnímu hospodářství na významu, je uvedená publikace pro nás velmi aktuální. Senzorická jakost totiž u nás byla v minulosti zcela podceňována, i když je faktorem určujícím úspěch výrobku na trhu.

V úvodu H. Pirner zdůraznil, že Německá zemědělská společnost se jakožto politicky a hospodářsky nezávislá organizace již přes 100 let zabývala zkoušením jakosti potravin a nyní svou pozornost zaměřila i na senzorickou analýzu. K. J. Burdach podal přehled o vnímání chutě a vůně a o jejich významu pro hedonické hodnocení potravin. Vedle základních poznatků uvedl i řadu velmi zajímavých konkrétních údajů, např. o významu zkušenosti (a tím i věku) pro rozlišování chutí, s čímž souvisí malá rozlišovací schopnost dětí. Rozdíly jsou i mezi běžnými konzumenty a experty, u nichž znalosti a zkušenosti mohou ovlivnit příjemnost chuťových vjemů.

Velmi cenný je příspěvek G. F. Hammera o vytvoření hodnotitelského souboru pro senzorickou analýzu. Stupeň zaškolení souboru záleží hlavně na cíli hodnocení. U hodnotitelů se zkouší citlivost k vjemům chuti a vůně a cvičí se schopnost úspěšně hodnotit potraviny a pochutiny různými metodami. Jsou uvedeny konkrétní postupy při školení a postup je objašňován na příkladu problematiky senzorického hodnocení výrobků masného průmyslu.

H. Pauli ve svém referátu probral hodnocení jakosti potravin v německé spolkové armádě, kde se kontrolují suroviny, průběh přípravy stravy i jakost vydávaných pokrmů. Pro kuchaře a proviantní náčelníky se konají pravidelná školení. Pro armádu je také důležité sledování změn senzorické jakosti dlouhodobě (tři až čtyři roky) skladovaných rezerv. Jsou uvedeny diagramy vysvětlující postupy při jednotlivých úkolech hodnotitelů, které jsou neobyčejně názorné a užitečné pro praktickou hodnotitelskou činnost.

Přednáška E. Kolba se týkala využití senzorické analýzy pro vývoj výrobků a kontrolu jakosti a byla provázena příklady z výroby ovocných šťáv a lihovin. Používají se konzumentské zkoušky i hodnocení expertů, které je zvláště důležité pro zjišťování vhodnosti surovin. Na příkladu kaše z manga, což je v Německu málo obvyklá pochoutka, se ukazuje na nutnost zácviku hodnotitelů. Osvědčila se (vedle rozlišovacích zkoušek a srovnání se standardem) metoda senzorického profilu, zahrnujícího pozitivní i negativní ukazatele. Při hodnocení vinných destilátů je nutné přímé hodnocení suroviny doplnit destilační zkouškou a hodnocením získaných frakcí. Při posuzování experty je důležité, aby svá stanoviska přizpůsobili názorům potenciálních konzumentů.

Příspěvek A. D. Hammera se týkal úlohy senzorické analýzy při vývoji výrobků a kontrole jakosti v pekárenském průmyslu. Německo se vyznačuje největším sortimentem druhů chleba a pečiva na světě a zavádění nových výrobků je běžným úkolem pracovníků tohoto odvětví. Pro sledování jakosti byl vypracován speciální systém. Velký důraz se klade na jakost surovin, z nichž však jakost některých se hodnotí dost obtížně. Pochopitelně se sleduje jakost při expedici, ale vzorky se odebírají také v obchodní síti, aby se zjistilo, jak kvalitní zboží skutečně konzument dostává.

A. Weberová z poradatelské organizace nakonec zhodnotila úlohu senzorické analýzy při zkoumání jakosti potravin Německou zemědělskou společností. V Německu totiž jakost nesleduje jen stát, ale i nezávislé soukromé organizace. Německá zemědělská společnost organizuje každoroční hodnocení různých potravinářských výrobků, ke kterému se výrobci mohou dobrovolně přihlásit. Ochotně tak učiní, protože tak získají informace, jak jsou jejich výrobky srovnatelné s produkty jiných firem, a navíc mají možnost získat ocenění, které přispívá ke zvýšení odbytu. Hodnotiteli jsou dobrovolní nezávislí pracovníci, kteří postupují podle standardních metod stanovených různými státními institucemi, a jsou pravidelně školeni. Před vlastním hodnocením (šestibodovou stupnicí) se koná odborná přednáška a po hodnocení diskuse dosažených výsledků, které se pak zveřejňují v odborných časopisech. Před vlastním posuzováním je přísnost jejich hodnocení sjednocena na referentních vzorcích.

Uvedená publikace je psána přístupným slohem, aby byla srozumitelná i čtenáři bez teoretických základů, ale přináší mnoho praktických zkušeností zajímavých i pro experty a zkušené hodnotitele. Je užitečnou pomůckou pro pracovníky z průmyslu, obchodu i z kontrolních organizací.

Prof. ing. Jan Pokorný, DrSc.

J. Brát, E. Hauer, R. Marr, J. Hartl

BRÁT, J. — HAUER, E. — MARR, R. — HARTL, J. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha; Technische Universität, Graz, Rakousko): *Kinetická reaktivní extrakce kyseliny mléčné z modelových roztoků*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 273—281.

V práci byla sledována kinetika extrakce kyseliny mléčné z modelových vodných roztoků. Byl porovnáván účinek různých extrakčních směsí na bázi organických aminů. Získané výsledky ukazují na možnost praktického využití reaktivní extrakce při získávání kyseliny mléčné z vodných roztoků.

reaktivní extrakce; kyselina mléčná; organické aminy

Kyselina mléčná a její některé deriváty (soli a estery) patří mezi významné suroviny se širokým praktickým uplatněním. Příjemné kyselé chuti, konzervačních účinků a v kombinaci se sodnou solí rovněž pufracích účinků využívá řada oborů potravinářského průmyslu. Některé dílčí aplikace se uplatňují ve farmaceutickém, textilním, kožedělném průmyslu a při výrobě nátěrových hmot. Jako surovina slouží i při výrobě některých polymerů (Schwall, Boehringen Sohn, 1979; Vickroy, 1985).

Finální krok klasického výrobního postupu je založen na principu srážecí reakce kyseliny mléčné s vápenatými ionty, filtraci a rozkladu sraženiny kyselinou sírovou. Podle účelu použití je kyselina mléčná dále rafinována za použití aktivního uhlí, iontoměničů, případně krystalizací (Samuel et al., 1980).

V posledních letech jsou popisovány některé další moderní procesy, jichž lze při separaci kyseliny mléčné využít:

- extrakce s chemickou reakcí v systému kapalina-kapalina (Kertes, King, 1986; Schügerl, 1987; Schügerl, Degener, 1989),
- separace přes kapalinový membránový film (Chaudhuri, Pyle, 1987; Marr, Kopp, 1980; Draxler, Marr, 1986),
- elektrodialýza (Czytko et al., 1987).

Předložená práce se zabývá extrakcí kyseliny mléčné s chemickou reakcí. Při aplikacích na problematiku získávání organických kyselin z vodných roztoků tvoří obvykle extrakční činidlo tři složky. Jako aktivní reakční složka jsou nejčastěji voleny organické aminy. Použití dalších složek je nutné z hlediska úpravy podmínek tvorby a separace organické a vodné fáze. Do extrakčního činidla je proto přidávána další

komponenta s cílem potlačení vzniku třífázového systému při vzrůstající polaritě organické fáze, ke které dochází v průběhu extrakce při zvyšující se koncentraci organických kyselin v této fázi. K tomuto účelu lze použít alkoholy, např. isodekanol, dekanol (Siebenhofer, Marr, 1983), alkylfosfáty, např. tributylfosfát (Marr, Kopp, 1980), případně některé další látky (Ricker et al., 1979). Třetí složka organické fáze je použita s cílem vytvoření vhodných viskozitních a hustotových poměrů obou fází vzhledem k tomu, že reaktivní složka je vysoce viskózní kapalina. Pro praktické použití přicházejí v úvahu různé frakce zpracování ropy většinou s nízkým obsahem aromatických uhlovodíků.

MATERIÁL A METODY

V práci byl sledován vliv složení extrakční směsi na účinnost a kinetiku extrakce. Pokusy byly prováděny s modelovými roztoky kyseliny mléčné o koncentraci $0,223 \text{ mol/dm}^3$ při sledování vlivu pH na účinnost extrakce a $0,214 \text{ mol/dm}^3$ při sledování extrakční kinetiky.

Obsah kyseliny mléčné byl stanovován titrací v organické fázi roztokem KOH ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) v isopropanolu a ve vodné fázi roztokem KOH ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) ve vodě na přístroji TitraLabTM-System, výrobce Radiometr Copenhagen, Dánsko s automatickou indikací bodu ekvivalence.

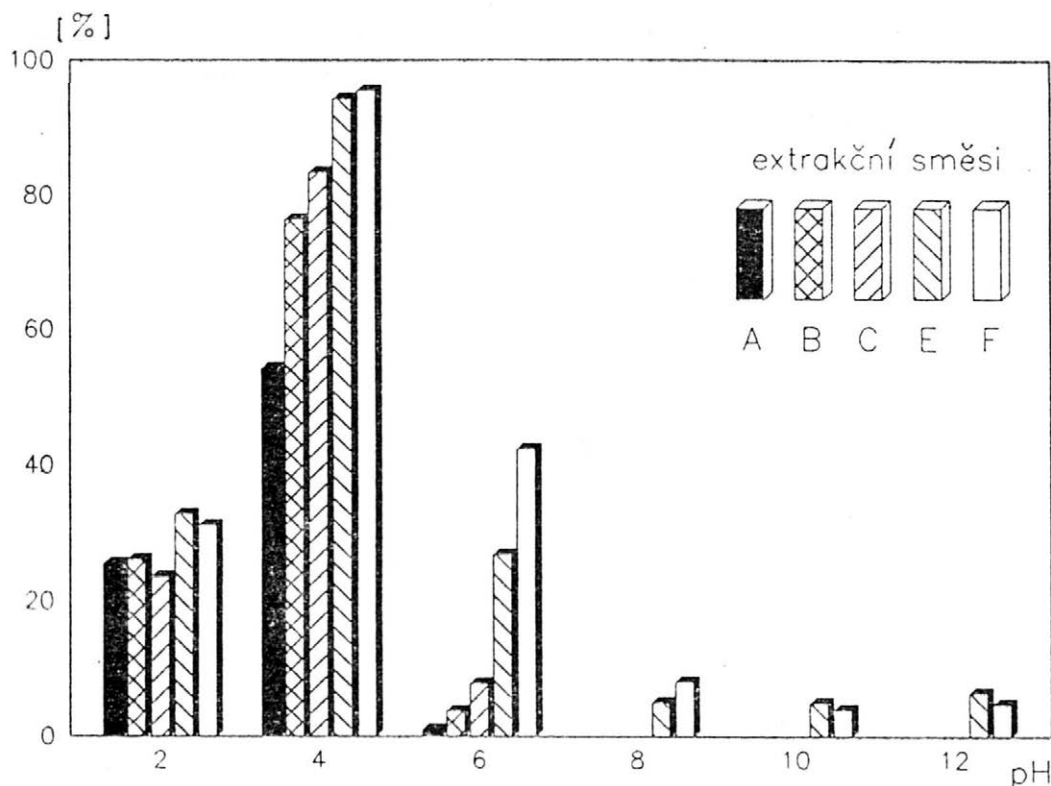
Jako reakční složka extrakční směsi byl použit terciální amin Hostarex A327, komerčně charakterizovaný minimálním obsahem terciálního aminu (95 %), maximálním obsahem sekundárního aminu (2 %) a primárního (0,5 %), s délkou uhlovodíkového řetězce C8—C10 v poměru přibližně 1:1 a hustotou 810 kg/m^3 výrobce Hoechst, Frankfurt am Main (SRN), případně sekundární amin LA-2 střední molekulové hmotnosti $360\text{--}380 \text{ g/mol}$ a hustoty 830 kg/m^3 výrobce Rohm and Haas Company (USA) v kombinaci s isodekanolem od firmy Hoechst o hustotě 835 kg/m^3 a bodem varu v rozmezí $215\text{--}225^\circ\text{C}$ a uhlovodíkovou frakcí ropy Shellsol T výrobce Shell Chemie komerčně charakterizovanou bodem varu $176\text{--}210^\circ\text{C}$, hustotou 758 kg/m^3 a obsahem aromatických uhlovodíků pod 0,5 %. Objemové poměry jednotlivých složek jsou uvedeny v tabulce I.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Vliv pH na extrakci kyseliny mléčné byl sledován v 100 ml kádince za použití 30 ml $0,223 \text{ mol/dm}^3$ roztoku kyseliny mléčné a 30 ml organické fáze. Pomocí HCl, příp. NaOH bylo pH upraveno na hodnoty 2, 4, 6, 8, 10, 12. Na základě analytických údajů a bilančních vztahů jsou pro jednotlivé extrakční směsi (tab. I) znázorněny procentuální výtěžnosti extrakce ve formě histogramu (obr. 1).

Ukazuje se, že extrakce kyseliny mléčné je značně závislá na pH roztoku. Maximální výtěžnosti je dosahováno v okolí $\text{pH} = 4$.

Kinetika extrakce byla sledována ve stoupajícím sloupci kapek organické fáze (obr. 2). Organická fáze byla dávkována pipetou v konstantním množství $1,3 \text{ ml/min}$ do spodní části skleněného válce o průměru 90 mm naplněného roztokem kyseliny mléčné o koncentraci $0,214 \text{ mol/dm}^3$. Skleněný válec byl opatřen v různých výškách nastavci k odběru vzorku. Těsně pod hladinou byla instalována nálevka, v jejímž vrcholu docházelo ke koalescenci kapek organické fáze, která byla po určité době ustálení koncentrace kontinuálně odebírána. S proměnlivou výškou hladiny vodné fáze ve skleněném válci byla získána časová závislost změny obsahu kyseliny mléčné v organické fázi v průběhu extrakce. Extrakce byla vzhledem k závislosti na pH prováděna za konstantní hodnoty $\text{pH} = 4,5$.



1. Procentuální výtěžnosti extrakcí v závislosti na pH pro jednotlivé extrakční směsi — The percentage yield of extractions in relation to pH for the individual extraction mixtures

Časové závislosti změny koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi při extrakci z modelového roztoku pro jednotlivé extrakční směsi uvedené v tab. I jsou znázorněny na obr. 3.

Ukazuje se, že v poměrně krátkém časovém úseku přibližně 15 sekund dochází i při spojitém toku fází bez mechanického míchání k významnému zvýšení koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi. Při extrakci se sekundárním aminem (LA-2) byl zjištěn téměř dvojnásobný nárůst koncentrace kyseliny mléčné ve sledovaném časovém intervalu v organické fázi než při extrakci s tri(octyl/decyl)aminem (A327). Brát et al. (1990) ukázali, že kinetiku extrakce kyseliny octové s triisooctylaminem je možné popsat reakčním mechanismem reakce pseudo-prvého řádu:

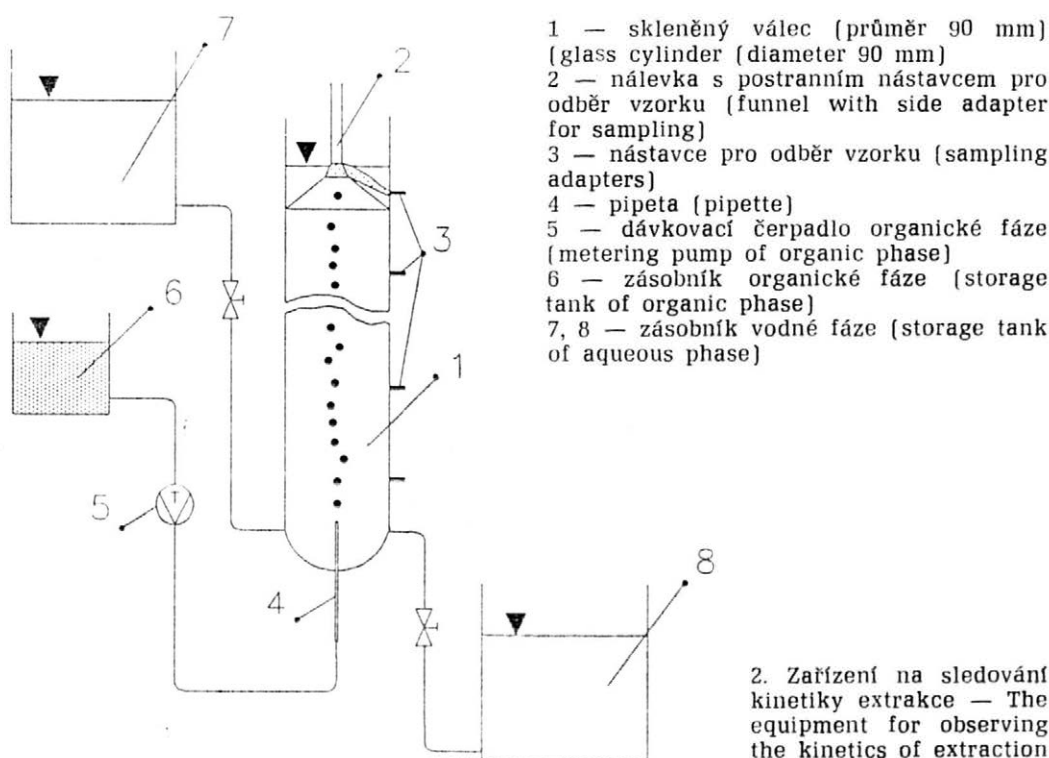
$$c_{(t)} = (c_{(0)} - c_{(00)}) e^{-kt} + c_{(00)} \quad [1]$$

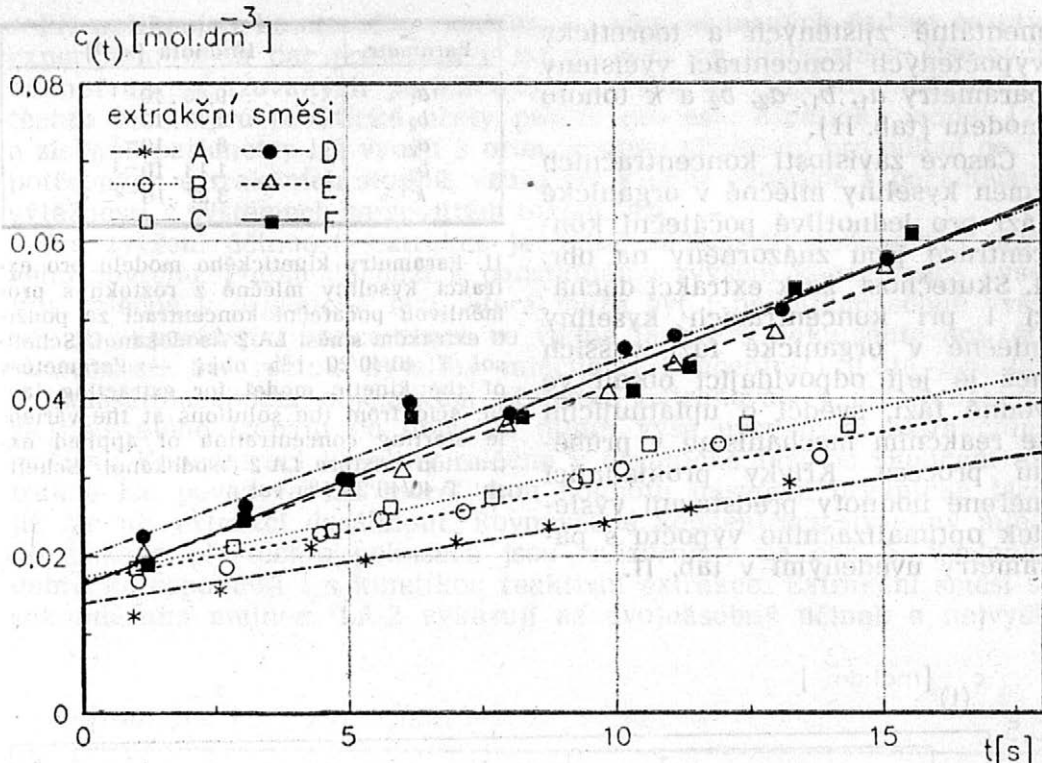
kde: $c_{(t)}$, $c_{(0)}$ a $c_{(00)}$ jsou koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi v časech t , 0 a ∞ a k je rychlostní konstanta reaktivní extrakce. Tento kinetický model byl použit i v tomto případě při extrakci kyseliny mléčné. Křivky prokládající experimentálně zjištěné hodnoty časových závislostí koncentrace kyseliny mléčné na obr. 3 představují grafickou aplikaci optimalizačního výpočtu pro tři parametry $c_{(0)}$, $c_{(00)}$ a k při kritériu minimálního součtu čtverců odchylek experimentálně zjištěných a na

Označení směsí	% obj.		
	reakční složka	isodekanol	Shellsol T
A	{A327} 30	30	40
B	{A327} 40	40	20
C	{A327} 50	50	0
D	{LA-2} 30	40	30
E	{LA-2} 30	30	40
F	{LA-2} 40	40	20

základě vztahu [1] vypočtených koncentrací této kyseliny. Z charakteru časových závislostí je zřejmé, že ve sledovaném časovém úseku nedochází při reaktivní extrakci kyseliny mléčné z modelového roztoku k přiblížení reakčního systému k rovnovážnému stavu. Následkem toho při rozptylu analytických údajů existuje u tříparametrové časové závislosti koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi těsný vzájemný vztah mezi optimalizovanými parametry, kdy při minimálních změnách velikosti součtu čtverců odchylek experimentálně zjištěných a teoreticky vypočtených koncentrací lze průběh jedné extrakce popsat značně odlišnými trojicemi parametrů. To vede k horší interpretaci číselných výsledků optimalizačního výpočtu při popisu kinetiky extrakce.

Brát et al. (1990) rovněž ukázali, že kinetický model je možno použít i při proměnné počáteční koncentraci organické kyseliny v extrakční směsi. Parametry $c_{(0)}$ a $c_{(00)}$ vykazovaly v tomto případě lineární





3. Časová závislost koncentračních změn kyseliny mléčné v organické fázi pro jednotlivé extrakční směsi — The time dependence of concentration changes in lactic acid during the organic phase for individual extraction mixtures

závislost na počátečních hodnotách koncentrace kyseliny v organické fázi. Vyšší hodnoty parametru $c_{(0)}$, než jsou odpovídající počáteční koncentrace kyseliny lze vysvětlit skutečností a z obr. 3 je patrné, že k reaktivní extrakci dochází již při tvorbě kapek organické fáze na vstupu do vodné fáze. Lineární závislost parametru $c_{(00)}$ na počáteční koncentraci kyseliny mléčné v organické fázi spočívá s největší pravděpodobností v tom, že v rovnovážném stavu v systému se spojitým tokem fází, kdy nedochází vnější mechanickou silou k obnovování fázového povrchu, působí proti difúzi a transportu reakčního produktu do nitra organické fáze polární síly u fázového rozhraní. Aplikací výše zmíněných skutečností při dosazení obou lineárních závislostí parametru $c_{(0)}$ a $c_{(00)}$ na počáteční koncentraci c_{poc} do kinetického modelu je možno rovnicí [1] zapsat ve tvaru:

$$c(t) = (a_1 \cdot c_{poc} + b_1 - a_2 \cdot c_{poc} - b_2) e^{-kt} + a_2 \cdot c_{poc} + b_2 \quad [2]$$

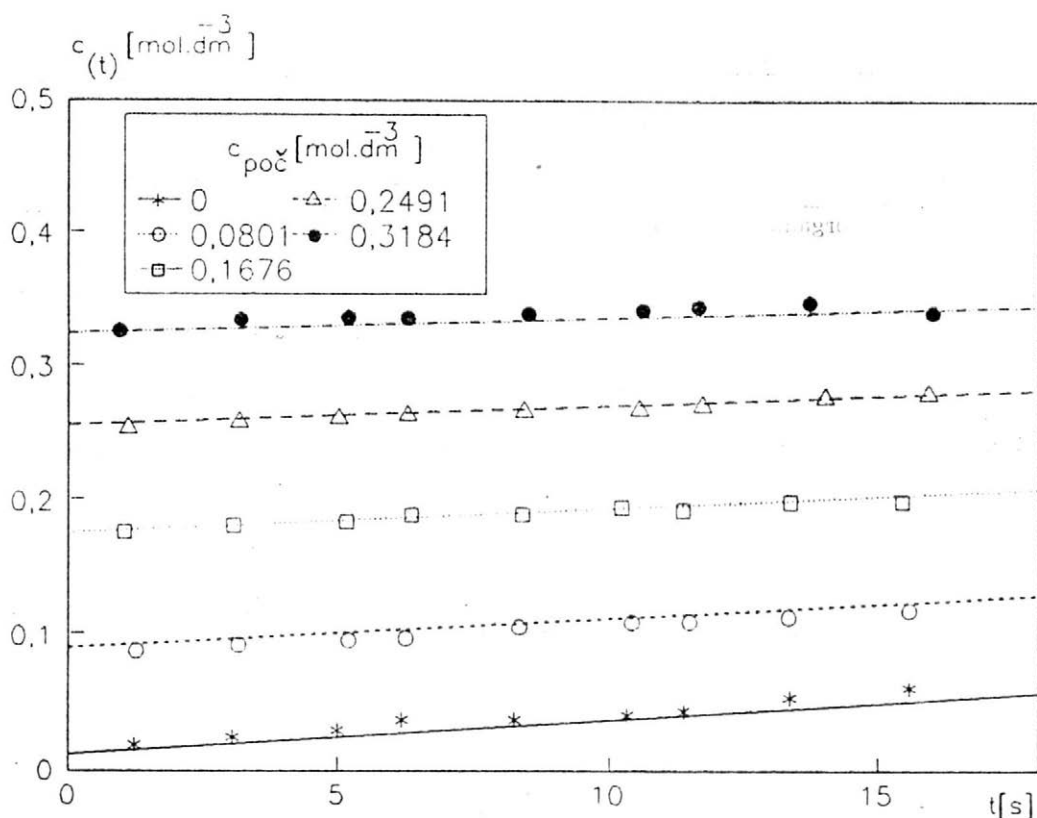
S extrakční směsí o složení LA-2/isodekanol/Shellsol T 40/40/20 (% obj.) byla provedena měření reakční kinetiky při různých počátečních koncentracích kyseliny mléčné v organické fázi. Kromě nulové počáteční koncentrace byla kinetika reaktivní extrakce sledována při počátečních koncentracích 0,0801, 0,1676, 0,2491 a 0,3184 mol/dm³. Aplikací kinetického modelu [2] byly na základě optimalizačního výpočtu pro všechny pokusné řady při kritériu nejmenšího součtu čtverců odchylek experi-

mentálně zjištěných a teoreticky vypočtených koncentrací vyčísleny parametry a_1 , b_1 , a_2 , b_2 a k tohoto modelu (tab. II).

Časové závislosti koncentračních změn kyseliny mléčné v organické fázi pro jednotlivé počáteční koncentrace jsou znázorněny na obr. 4. Skutečnost, že k extrakci dochází i při koncentracích kyseliny mléčné v organické fázi vyšších než je její odpovídající obsah ve vodné fázi, svědčí o uplatňujícím se reakčním mechanismu v průběhu procesu. Křivky prokládající měřené hodnoty představují výsledek optimalizačního výpočtu s parametry uvedenými v tab. II.

Parametr	Hodnota [s^{-1}]
a_1	$9,86 \cdot 10^{-1}$
b_2	$9,98 \cdot 10^{-3}$
a_2	$8,11 \cdot 10^{-1}$
b_2	$1,13 \cdot 10^{-1}$
k	$3,27 \cdot 10^{-2}$

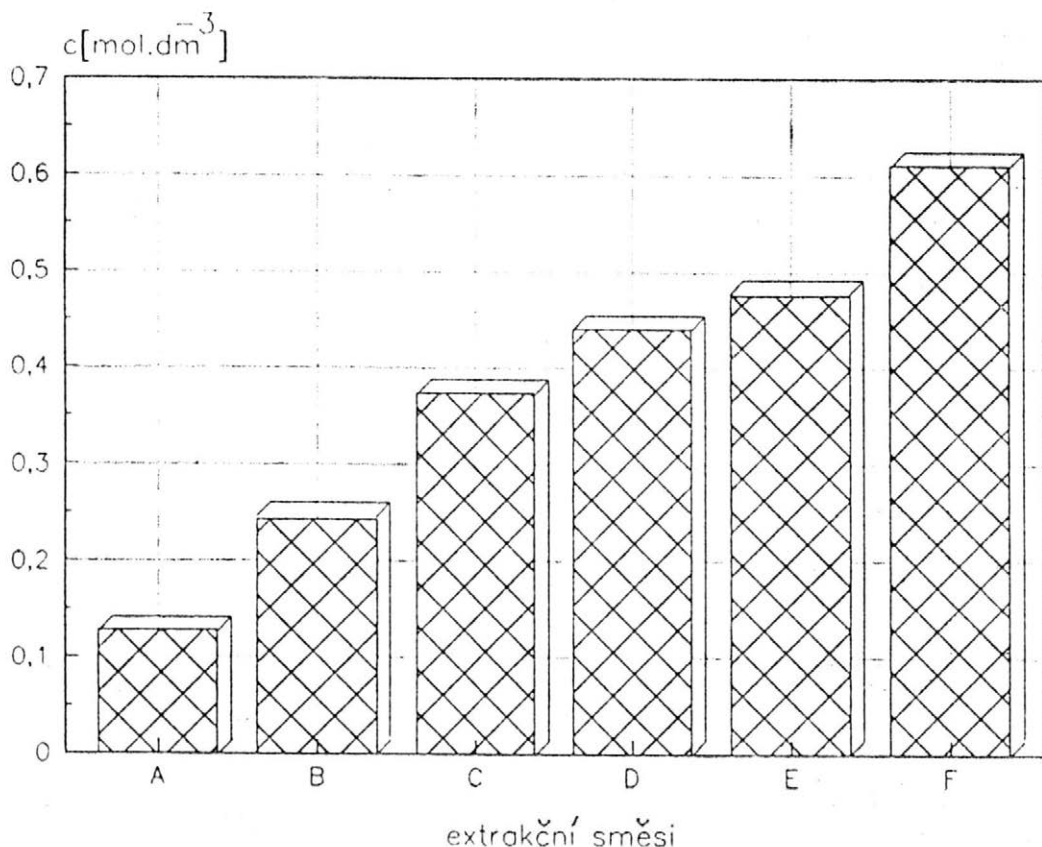
II. Parametry kinetického modelu pro extrakci kyseliny mléčné z roztoku s proměnlivou počáteční koncentrací za použití extrakční směsi LA-2 /isodekanol/ Shellsol T 40/40/20 (% obj.) — Parameters of the kinetic model for extracting lactic acid from the solutions at the variable starting concentration of applied extraction mixture LA-2 /isodekanol/ Shellsol T 40/40/20 (% vol.)



4. Časová závislost koncentračních změn kyseliny mléčné v organické fázi za použití extrakční směsi LA-2 /isodekanol/ Shellsol T 40/40/20 (% obj.) s různým počátečním nasycením — The time dependence of concentration changes in lactic acid during the organic phase at the application of extraction mixture LA-2 /isodekanol/ Shellsol T 40/40/20 (% vol.) with the various starting saturation

Při aplikacích kinetického modelu pro více pokusných řad se rozptýl experimentálních dat projevuje v menší míře na velikostech číselných hodnot optimalizovaných parametrů, což vede ke zlepšení interpretace těchto údajů pro praktické účely popisu procesu. Kinetický model [2] a získané parametry lze využít k orientačnímu přiblížení pro odhad počtu potřebných extrakčních stupňů, vzhledem k době extrakce a požadované výtěžnosti v systémech se spojitým tokem fází.

Pro zvýšení účinnosti extrakce je nutné zabezpečit obnovování fázevého povrchu. Potom dochází k podstatnému zvýšení koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi, která může být i několikanásobně vyšší než je odpovídající koncentrace ve vodné fázi. Pro dokumentování této skutečnosti byl roztok kyseliny mléčné o koncentraci $0,214 \text{ mol/dm}^3$ v padesátinásobném objemovém přebytku extrahován v dělicí nálevce za neustálého třepání po dobu 20 minut výše uvedenými extrakčními směsmi. Koncentraci kyseliny mléčné v organické fázi po skončení extrakce lze považovat za teoretickou hodnotu nasycení organické fáze, již lze při extrakci dosáhnout. Rovnovážné koncentrace kyseliny mléčné získané při těchto pokusech jsou znázorněny na obr. 5. Výsledky dobře korespondují i s kinetikou reaktivní extrakce. Extrakční směsi se sekundárním aminem LA-2 vykazují až dvojnásobný účinek a nejvyšší



5. Rovnovážné koncentrace kyseliny mléčné v organické fázi pro jednotlivé extrakční směsi — The balanced concentrations of lactic acid in the organic phase for the individual extraction mixtures

hodnoty rovnovážné koncentrace kyseliny mléčné byly získány při extrakci s extrakční směsí o složení LA-2/isodekanol/Shellsol T 40/40/20 (% obj.).

Závěrem lze konstatovat, že praktické využití reaktivní extrakce při získávání kyseliny mléčné se nejeví jako nereálné. Reaktivní extrakce probíhá s dostatečnou rychlostí, sledované extrakční směsi dávají dobré předpoklady i pro výtěžnost extrakčního procesu. Vyšší účinek vykazovaly extrakční směsi se sekundárním aminem LA-2 proti směsím s tri-(octyl/decyl)aminem. Použitím komplexního kinetického modelu pro více řad s proměnlivou počáteční koncentrací kyseliny mléčné lze získat orientační podklady pro výpočetní aplikace v zařízeních se spojitým tokem fází. Pro zvýšení účinku reaktivní extrakce je nutné zabezpečit obnovování fázového povrchu, čehož lze dosáhnout buď vnější mechanickou silou, nebo zařazením většího počtu extrakčních stupňů, případně cirkulací extrakční směsi.

Literatura

- BRÁT, J. — MARR, R. — HARTL, J.: Untersuchung der Extraktionskinetik der Reaktivextraktion von Essigsäure mit Tri-iso-octylamin. Bioengng., 1990 (v tisku).
- CZYTKO, M. — ISHII, K. — KAWAI, K.: Continuous glucose fermentation for lactid acid. production: Recovery of lactid acid by electrodialysis. Chem.-Ing.-Techn., 59, 1987, s. 952—954.
- DRAXLER, J. — MARR, R.: Emulsion liquid membranes. Part I. Phenomenon and industrial application. Chem. Engng Process., 20, 1986, s. 319—329.
- CHAUDHURI, J. — PYLE, D. L.: Liquid membrane extraction. Sep. Biotechnol., 1987, s. 241—259.
- KERTES, A. S. — KING, C. J.: Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. Biotechnol. and Bioengng, 28, 1986, s. 269—282.
- MARR, R. — KOPP, A.: Flüssigmembran-Technik-Übersicht über Phänomene, Transportmechanismen und Modellbildungen. Chem.-Ing.-Techn., 52, 1980, s. 399—410.
- RICKER, N. L. — MICHAELS, J. N. — KING, C. J.: Solvent properties of organic bases for extraction of acetic acid from water. J. Sep. Proc. Technol., 1, 1979, s. 36—41.
- SAMUEL, W. A. — LEE, Y. Y. — ANTHONY, W. B.: Lactid acid fermentation of crude sorghum extract. Biotechnol. and Bioengng, 22, 1980, s. 757—777.
- SCHÜGERL, K.: Physical and reactive extraction of carboxylic acids. In: Sep. Techn. Proc. Engng. Fnd. Conf., Schloß Elman, SRN, 1987, s. 336—347.
- SCHÜGERL, K. — DEGENER, W.: Gewinnung niedermolekularer organischer Verbindungen aus komplexen wäßrigen Gemischen durch Extraktion. Chem.-Ing.-Techn., 61, 1989, s. 696—804.
- SCHWALL, H. — BOEHRINGEN SOHN, C. H.: Milchsäure. Ulmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 17, 4. Aufgabe, Weinheim, Verlag Chemie, 1979, s. 1—7.
- SIEBENHOFER, M. — MARR, R.: Acid extraction by amines. In: Int. Solvent Extraction Conf., Denver Co., 1983, paper 18c.
- VICKROY, T. B.: Lactid acid. Comprehensive Biotechnol., 3, 1985, s. 761—776.

Došlo dne 15. 6. 1990

БРАТ, Й., — ГАУЕР, Э. — МАПП, Р. — ГАРТЛ, Й. (Химико-технологический институт, Прага; Технический Университет, Грац, Австрия): **Кинетика реактивной экстракции молочной кислоты из модельных растворов.** Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4) 273 — 281.

В работе наблюдали за кинетической экстракцией молочной кислоты из модельных водных растворов. Сравнивали эффект различных экстракционных смесей на базе органических аминов. Полученные результаты говорят о возможности практического использования реактивной экстракции при получении молочной кислоты из водных растворов.

реактивная экстракция; молочная кислота; органические амины

BRÁT, J. — HAUER, E. — MARR, R. — HARTL, J. (Institute of Chemical Technology, Praha; Technische Universität, Graz, Austria): *Kinetics of reactive extraction of lactic acid from model solutions*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 273—281.

The kinetics of the extraction of lactic acid from model aqueous solutions were observed in the study. The effect of different extraction mixtures on the basis of organic amines was compared. The results point to the possibility of practical exploitation of reactive extraction during the production of lactic acid from aqueous solutions.

reactive extraction; lactic acid; organic amines

BRÁT, J. — HAUER, E. — MARR, R. — HARTL, J. (Chemisch-technologische Hochschule Praha; Technische Universität, Graz, Österreich): *Kinetik der Reaktivextraktion von Milchsäure ($C_3H_6O_3$) aus den Modellösungen*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 273—281.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik einer Extraktion von Milchsäure aus den Modellwasserlösungen untersucht. Es wurde die Wirkung von verschiedenen Extraktionsgemischen auf der Grundlage der organischen Amine verglichen. Die gewonnenen Ergebnisse deuten auf die Möglichkeit einer praktischen Ausnutzung der reaktiven Extraktion beim Gewinn der Milchsäure aus den Wasserlösungen hin.

reaktive Extraktion; Milchsäure; organische Amine;

Adresy autorů:

Ing. Jiří Brát, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Dipl.-Ing. Edgar Hauer, o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Rolf Marr, Dipl.-Ing. Josef Hartl, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität, Inffeldgasse 25, 8010 Graz, Rakousko

FOOD MICROSTRUCTURE, FOOD STRUCTURE

MIKROSTRUKTURA POTRAVIN, STRUKTURA POTRAVIN

Fyzikální struktura potravin je důležitou vlastností, ale přesto je mnohdy výrobci i výzkumnými a vývojovými pracovníky podceňována. V poslední době se jí začala věnovat v zahraničí větší pozornost, a to nejen pro její vliv na texturu a vzhled výrobku, ale i pro její význam pro technologické a jiné užité vlastnosti. Bylo by proto žádoucí, aby i naši odborníci pochopili její přínos pro kvalitu výrobků potravinářského průmyslu. K tomu má přispět toto upozornění.

Velmi závažným edičním činem pro propagaci vědeckých poznatků o mikrostruktuře potravin bylo založení časopisu *Food Microstructure*, který vychází v Chicagu ve Spojených státech od roku 1982. Jde však o mezinárodní časopis, o čemž svědčí redakční rada, v níž jsou zastoupeni vědci z 11 zemí. Časopis vycházel jednou za půl roku s rozsahem 200 až 300 stran ročně, což odpovídalo 15 až 20 článkům. Nejvíce jsou zastoupeny pracovní kolektivy z Kanady, Spojených států a EHS, hlavně Spojeného království, ale vyskytují se i práce autorů z mnoha dalších států. Převažují původní sdělení, ale 20 až 30 % příspěvků tvoří přehledové články. Tematicky jsou zastoupeny metodické články, ale převážná část se týká jednotlivých potravinářských komodit. Daleko nejvíce je zastoupeno maso a masné výrobky (30–40 % příspěvků), dále cereální výrobky, luštěniny a olejninu a mléčné výrobky, méně však jsou kupodivu zastoupeny práce týkající se ovoce a zeleniny. Není opomínuta ani problematika obalů a různé mikrobiologické aplikace.

Po prostudování několika vyšších ročníků dojdeme bezpochyby k názoru o vysoké odborné úrovni a jedinečnosti jako zdroji informací pro zájemce z tohoto oboru. Přispívají k tomu zmíněné přehledové články, které činí z časopisu komplexní zdroj informací o mikrostruktuře potravin. Také po grafické stránce je časopis vzorný a zvláště úroveň fotografií je vysoká, což je významné právě v oboru, kde vyobrazení je často důležitější než vlastní text.

Postupně časopis nabýval na mezinárodním významu a od roku 1989 byl přeměněn na čtvrtletník, který se má zabývat obecně strukturou potravin, krmiv a různých přísad. Ve shodě s tím byl také název časopisu změněn na *Food Structure*, což tedy znamená, že jsou přijímány i příspěvky týkající se makrostruktury. Vydavatelem zůstává Dr. O. Johari ze Scanning Microscopy International, P. O. Box 66 507, Chicago, IL 60666-0507, USA. Při poměrně nízkém předplatném by časopis mohl být přístupným i pro naše instituce.

Bylo by žádoucí, aby se naši odborníci stali čtenáři uvedeného časopisu, aby se tak i u nás rozšířily znalosti o struktuře a jejím významu pro jakost poživatin.

Prof. ing. Jan Pokorný, DrSc.

M. Polák

POLÁK, P. [Vysoká škola veterinární, Brno]: *Složení živočišných a mikrobiálních syřidel*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 283—287.

Aminokyselinové složení, pH, obsah sušiny, NaCl, dusíku a bílkovin živočišných syřidel Laktochym, Laktosin, Kuřecí pepsin a mikrobiálních syřidel Rennilase a Fromase byly porovnávány se složením čistých syřidlových enzymů podle různých autorů. Poměrné zastoupení kyselých a zásaditých aminokyselin je obdobné v čistých preparátech syřidlových enzymů i obchodní podobě syřidel. Fyzikálně chemické znaky vyhovovaly požadavkům uvedeným v ON 57 1604.

živočišné a mikrobiální syřidlo; aminokyseliny; fyzikálně chemické znaky

Otázky týkající se problematiky syřidel jsou v nynější době v celém světě středem zájmu pracovníků mlékárenských oborů. Syřidlo je nenahraditelným prostředkem k výrobě sýrů a s jeho výrobou jsou v posledních letech značné obtíže. Nedostatek telecích žaludků a s ním spojený nedostatek klasického syřidla si vynutil řešení této situace hledáním syřidlových náhražek, tj. pepsinového a mikrobiálního syřidla nebo syřidla *in vivo*.

Velmi výhodné vlastnosti má hovězí pepsin, při výrobě měkkých sýrů a tvarohů se uplatňuje vepřový pepsin a určité možnosti použití má i pepsin ze sliznice kuřecích žláznatých žaludků (Teplý et al., 1980; Hušek, 1988). Pepsinová domácí i zahraniční syřidla mají různé obchodní názvy, např. Laktosin, Kuřecí pepsin, Colepsin, Metroclot apod.

K výrobě mikrobiálních syřidel se používá různých producentů syřících enzymů, zejména plísní. Nejčastěji se uvádí *Mucor miehei* (výrobky Rennilase, Fromase, Marzym, Rapidase), *Mucor pussilus* (Meito Rennet, Emporase, Novadel, Naury Rennet), *Endothia parasitica* (Suparen, Sure Curd). Uplatnění našly i některé rody bakterií, např. *Bacillus subtilis* (Milcozym a čs. Mikrozym). Široké použití však zaznamenaly i směsi klasického renninového syřidla (čs. Laktochym) s pepsinovými syřidly (Teplý et al., 1976, 1980).

Hlavním cílem této práce je přispět ke srovnání některých fyzikálně chemických vlastností syřidel živočišného a mikrobiálního původu.

MATERIÁL A METODY

Byla analyzována tři československá syřidla (Laktochym, Laktosin, Kuřecí pepsin) a dvě importovaná syřidla mikrobiální (Rennilase a Fromase). Síla syřidel deklarovaná výrobcem je uvedena v tab. I.

Vzorky syřidel byly analyzovány ve stavu, v jakém jsou dodávána syřidla do mlékárenských závodů. Byla u nich zjišťována aktivní kyselost (pH) kombinovanou argent-chloridovou elektrodou Radelkis (MR), obsah sušiny při teplotě 102 °C bez písku, obsah

NaCl rychlou metodou s AgNO_3 [Černá, Cvaček, 1986], obsah dusíku mikrometodou podle Kjeldahla s destilací mineralizátů v Markhamově destilačním aparátu, procento bílkovin výpočtem (faktor 6,37), obsah aminokyselin byl stanoven na automatickém analyzátoru aminokyselin AAA 339 fy Mikrotechna Praha po kyselé hydrolýze vzorků v HCl ($c = 6 \text{ mol/l}$) při teplotě 105°C po dobu 24 hodin.

I. Koagulační aktivita syřidel (v Soxhletových jednotkách podle Teplého, 1976) — Coagulation activity of rennets (in Soxhlet's units after Teplý, 1976)

Syřidlo	Koagulační aktivita
Laktochym	1: 5 000
Laktosin	1:20 000
Kuřecí pepsin	1:10 000
Rennilase	1:46 000
Fromase	1:46 000

VÝSLEDKY A DISKUSE

Nezbytnost šetřit klasická syřidla si vyžádala potřebu co nejvíce využívat syřidlové náhražky. To znamenalo nutnost změny ustálených technik používání klasického syřidla. K tomu je však třeba důkladně prostudovat vlastnosti nových druhů syřidel, zejména vlivů působících na jejich aktivitu, způsobů jejich identifikace a kvantitativního stanovení [de Koning, 1980; Martens, Naudts, 1978].

Účinnost syřidlových enzymů je mj. podmíněna kyselostí prostředí, teplotou, koncentrací substrátu apod. Renninové syřidlo je nejúčinnější při $\text{pH} = 5,0$ a teplotě 45°C , mikrobiální syřidlo při $\text{pH} = 5,2$ a stejné teplotě. Při vyšších teplotách aktivita klesá [Braun, Kunath, 1988]. Podle ON 57 1604 je kyselost Laktochymu (renninové syřidlo) a Mikrozymu (čs. mikrobiální syřidlo) v rozmezí $\text{pH} = 4$ až 6 , u Laktosinu (čs. pepsinové syřidlo) mezi hodnotami $\text{pH} = 1,5$ až 3 . Naměřené hodnoty (tab. II) vyhovovaly požadavkům normy. Rennilase a Fromase jsou mikrobiální syřidla podobná Mikrozymu, můžeme tedy předpokládat i podobné hodnoty pH jako u Mikrozymu.

Množství NaCl bylo zjišťováno pouze orientačně u Laktochymu a Laktosinu. Hodnoty byly pod limitem maxima 18% chloridů (CaCl_2 , NaCl) podle ON 57 1604.

Obsah sušiny se při použití metody sušení bez písku do konstantní hmotnosti pohyboval v rozmezí $7,81$ až $24,67\%$ (tab. II). Z těchto údajů je patrný mnohem větší podíl sušiny v mikrobiálních syřidlech.

II. Přehled hodnot měřených ukazatelů — A survey of the values of measured characteristics

Syřidlo	pH	Sušina %	NaCl %	Obsah N v g/100g vzorku	Obsah bílkovin v g/100g vzorku	Procento bílkovin N/AMK . 6,38/
Laktochym	5,03	9,63	9,30	0,210	1,34	29,10
Laktosin	2,80	7,91	5,25	0,530	3,38	18,95
Kuřecí pepsin	1,55	18,65	—	1,295	8,25	29,70
Rennilase	4,17	23,93	—	0,416	2,65	31,32
Fromase	4,22	24,67	—	0,277	1,76	53,41

Mechanismus působení telecího syřidla (renninu) spočívá ve štěpení vazby Phe/105/ — Met/106/ kappa kaseinové frakce (Braun, Kunath, 1988; Winwood, 1989). Reakce je katalyzována přítomností serinových a histidinových zbytků v kappa kaseinu. Nerenninová syřidla působí mnohem více i na jiné peptidické vazby než Phe — Met (Teplý et al., 1976).

Z hlediska vlastností enzymů je důležité nejen aminokyselinové složení, ale i primární struktura (Teplý et al., 1976). Tab. III obsahuje hodnoty 16 aminokyselin ve vzorcích pěti analyzovaných syřidel. Porovnáním součtu obsahů jednotlivých aminokyselin a obsahu bílkovin zjistíme rozdíl, který se pohybuje od 18 do 31 % celkového množství bílkoviny. U syřidla Fromase je to dokonce až 53 %. Vysvětlením může být skutečnost, že bylo stanoveno a vyhodnoceno pouze 16 aminokyselin. Nebyly zjišťovány např. hydroxyprolin, tryptofan, cystin aj. Navíc při stanovení dusíku podle Kjeldahla je zjištěn veškerý dusík bez ohledu zda je ve formě bílkovin či jiných sloučenin. V případě vyššího podílu NPN (nebílkovinný dusík) klesá obsah stanovovaných aminokyselin. Výrazný vliv mohou mít i ztráty aminokyselin při hydrolýze aj., včetně přepočtů zaokrouhlených čísel. V případě Fromase nelze vyloučit sumaci těchto faktorů.

Aminokyselinové složení renninu, jak uvádějí Teplý et al. (1976) a Sternberg (1970), je pro porovnání uvedeno v tab. IV. Rennin obsahuje velké množství kyselých aminokyselin (Asp, Glu) ve srovnání s obsahem zásaditých aminokyselin (Lys, His, Arg). Po porovnání s obsahem aminokyselin v Laktochymu je možné konstatovat totéž. Patrné je i nízké zastoupení aromatických aminokyselin (Tyr, Phe) a sirné aminokyseliny methioninu (Met). Obdobně je tomu i u Laktosinu a Kurečího pepsinu.

III. Obsah aminokyselin v syřidlech (g na 100 g vzorku) — The content of amino acids in rennets (g per 100 g of sample)

Aminokyselina	Syřidlo				
	Laktochym	Laktosin	K. pepsin	Rennilase	Fromase
Asp	0,08	0,25	0,80	0,35	0,16
Thr	0,05	0,11	0,28	0,12	0,05
Ser	0,05	0,13	0,28	0,13	0,06
Glu	0,15	0,36	0,90	0,20	0,10
Pro	0,05	0,36	0,07	0,12	0,04
Gly	0,04	0,24	0,39	0,09	0,04
Ala	0,06	0,16	0,34	0,09	0,04
Val	0,06	0,15	0,38	0,11	0,05
Met	0,02	0,05	0,14	0,03	0,02
Ile	0,04	0,10	0,27	0,08	0,04
Leu	0,08	0,21	0,48	0,10	0,04
Tyr	0,05	0,10	0,23	0,11	0,05
Phe	0,06	0,12	0,26	0,11	0,05
His	0,04	0,07	0,16	0,04	0,02
Lys	0,08	0,16	0,43	0,08	0,03
Arg	0,04	0,17	0,39	0,06	0,03
Σ AMK	0,95	2,74	5,80	1,82	0,82

IV. Obsah aminokyselin v hydrolyzátech renninu a proteas *M. miehei* a *M. pussilus* — The content of amino acids in hydrolyzates of rennin and proteases of *M. miehei* and *M. pussilus*

Aminokyselina	Rennin		<i>Mucor</i>		
	de Koning*	Sternberg	<i>miehei</i>	<i>pussilus</i>	
			Rickert	Sternberg	Sternberg
Asp	**	***	***	***	***
Thr	99,7	31,0	47,0	42,0	44,0
Ser	64,2	18,0	32,0	18,0	21,0
Glu	80,0	27,0	38,0	25,0	22,0
Pro	93,4	29,0	25,0	15,0	20,0
Gly	41,8	12,0	19,0	11,0	14,0
Ala	76,0	25,0	37,0	24,0	34,0
Val	41,5	13,0	29,0	22,0	16—17
1/2Cys	70,7	21,0	27,0	16,0	24,0
Met	7,9	6,0	4,0	4,0	2,0
Ile	19,7	7,0	6,0	5,0	3,0
Leu	52,0	15,0	20,0	11,0	12,0
Tyr	63,2	19,0	21,0	14,0	15,0
Phe	52,6	15,0	21,0	13,0	13,0
Lys	46,4	14,0	22,0	14,0	19,0
His	24,0	8,0	10,0	8,0	11—12
Arg	13,2	4,0	2,0	2,0	1—2
Trp	17,1	5,0	7,0	4,0	4,0
	15,8	2,0	3,0	3,0	2—3

* cit. Teplý et al. (1976)

** mol/10⁵ g

*** počet zbytků aminokyselin

Mezi telecím renninem a krystalickým syřidlovým enzymem plísně *Mucor miehei* existuje několik podobností. Podle citovaných autorů je téměř shodný obsah argininu (Arg), threoninu (Thr) a histidinu (His) v syřidlových enzymech plísní *M. miehei* a *M. pussilus*. Rennin a proteasa *M. miehei* se shodují v obsahu fenylalaninu (Phe), threoninu (Thr) a lysinu (Lys). Tyto hodnoty pochází z analýz čistého krystalického enzymu (tab. IV). Výsledek analýzy syřidel Rennilase a Fromase je uveden v tabulce III. Obě syřidla jsou charakteristická nízkým obsahem methioninu (Met), histidinu (His) a argininu (Arg) a vysokým podílem kyselých aminokyselin (Asp, Glu). Poměrné aminokyselinové složení syřidel je tedy obdobné jako složení čistých izolovaných syřících enzymů.

Literatura

- Automatický analyzátor aminokyselin AAA 339. Návod k obsluze. Mikrotechna Praha, 1983.
- BRAUN, I. — KUNATH, H.: Investigations on biochemical properties of milk-clotting enzymes. *Nahrung*, 32, 1988, č. 4, s. 375—381.
- ČERNÁ, E. — CVAK, Z.: Analytické metody pro mléko a mlékárenské výrobky. Praha, VÚPP 1986, 439 s.
- HUŠEK, V. — BERÁNKOVÁ, E. — RAUCH, P. — KÁŠ, J.: Stabilita směsi živočišných a mikrobiálních syřidel a vlastností syřeniny. *Potravinářské Vědy*, 6, 1988, č. 3, s. 161 až 169.
- DE KONING, P. J.: Rennet and its substitutes. Bull. IDF, Document č. 126, 1980, s. 11 až 15.
- MARTENS, I. R. — NAUDTS, M.: Rennet and substitutes. Bull. IDF, Document č. 108, 1978, s. 51—55.

RICKERT, W. J. — ELLIOT, J. R.: Acid proteases from species of *Mucor*: Molecular weight of *Mucor miehei* protease from amino acid analysis data. Can. J. Biochem., 51, 1973, č. 12, s. 1638—1646.

STERNBERG, M. Z.: Crystalline milk clotting protease from *Mucor miehei* and some of its properties. J. Dairy Sci., 54, 1971, č. 2, s. 159—167.

TEPLÝ, M. et al.: Nové směry v technice a technologii mlékárenského průmyslu. Praha, SNTL 1980, 248 s.

TEPLÝ, M. — MAŠEK, J. — HAVLOVÁ, J.: Syřidla živočišná a mikrobiální. Praha, SNTL 1976, s. 288.

WINWOOD, J.: Rennet and rennet substitutes. J. Soc. Dairy Technol., 42, 1989, č. 1, s. 1—2.

ON 57 1605. Přírodní syřidla. 1981.

Došlo dne 5. 4. 1990

ПОЛАК, П. (Ветеринарный институт, Брно): Состав животных и микробиальных сычужных ферментов. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 283—287.

Аминокислотный состав, pH, содержание сухого вещества, NaCl, азота и белков ферментов животного происхождения лактохим, лактозин, куриный пепсин и микробиальных ферментов реннилазе и фромасе сравнивались с составом чистых сычужных ферментов согласно отдельным авторам. Относительное представительство кислотных и основных аминокислот аналогично и чистых препаратах сычужных ферментов и в торговой форме сычужных ферментов. Физико-химические признаки отвечают требованиям, приведенным в отраслевом стандарте ON 57 1604.

животные и микробиальные сычужные вещества; аминокислоты; физико-химические признаки

POLÁK, P. (University of Veterinary Medicine, Brno): The composition of animal and microbial rennets. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 283—287.

Amino acid composition, pH value, contents of dry matter, NaCl, nitrogen and proteins were investigated in the animal rennets Laktochym, Laktosin, Chick Pepsin and in the microbial rennets Rennilase and Fromase; they were confronted with the composition of pure rennet enzymes mentioned by various authors. The proportional representation of acidic and basic amino acids is similar to that in pure preparations of rennet enzymes, and also to that in commercial rennets. Physical and chemical characteristics complied with the requirements mentioned in the ON 57 1604 standard.

animal and microbial rennets; amino acids; physical and chemical characteristics

POLÁK, P. (Veterinärhochschule, Brno): Zusammensetzung tierischer und mikrobieller Käselabe. Potravinářské Vědy, 8, 1990 (4): 283—287.

Die Aminosäurezusammensetzung, pH, der Trockensubstanzgehalt, NaCl, Stickstoff- und Eiweißgehalt tierischer Käselabe Laktochym, Laktosin, Kükenpepsin und mikrobieller Käselabe Rennilase und Fromase verglich man mit der Zusammensetzung reiner Labenzyme laut verschiedener Autoren. Die verhältnismässige Vertretung saurer und basischer Aminosäuren ist analog in den reinen Präparaten von Labenzymen und auch in der Handelsform von Käselab. Die physikalisch-chemischen Merkmale entsprachen den in der Fachnorm 57 1604 angeführten Forderungen.

tierisches und mikrobielles Käselab; Aminosäuren; physikalisch-chemische Merkmale

Adresa autora:

MVDr. Pavel Polák, Vysoká škola veterinární, katedra hygieny a technologie potravin, Palackého 1/3, 612 42 Brno

SENSORY EVALUATION TECHNIQUES

METODY SENZORICKÉHO HODNOCENÍ

M. Meilgaard, G. V. Civile, B. T. Carr

Boca Raton, CRC Press, 1990 (3. dotisk) XVII + 281 s.

V poslední době vyšlo několik knih týkajících se senzorické analýzy potravin, což svědčí o velkém významu těchto technik v potravinářství a příbuzných oborech, a to především v průmyslově vyspělých zemích. To, že tato kniha vyšla během čtyř let již ve třetím dotisku, svědčí o její mimořádné úspěšnosti. Soudím, že jednou z příčin je ta okolnost, že všichni autoři pocházejí z průmyslové praxe. Dr. Meilgaard má za sebou dlouholetou praxi v pivovarství a zaměřil se na chuť a aroma piva nejen z hlediska senzorické jakosti, ale i chemických složek, které ji ovlivňují. Paní Civile je zaměstnána u soukromé společnosti zabývající se školením hodnotitelů a třetí autor je statistik působící mnoho let v oblasti aromatizace potravin. Není tedy divu, že je kniha velmi prakticky zaměřena.

Po krátkém úvodu a přehledu o smyslovém vnímání přešli autoři hned na praktické otázky, totiž zařízení senzorické laboratoře, faktory, které mají vliv na výsledky senzorické analýzy, způsoby měření intenzity vjemu, postupy při výběru a školení hodnotitelů, směrnice pro volbu vhodné metody a pro vypracování protokolu o senzorické analýze.

Hlavní část knihy je věnována popisu jednotlivých metod senzorické analýzy. Velmi podrobně jsou probrány rozdílové metody. Kromě klasických metod (párová zkouška, trojúhelníková, duo-trio, dva z pěti) jsou podrobně popsány metody zjišťování rozdílu od standardu, včetně dnes hojně používané metody jednostimulové. Metody tohoto typu jsou důležité při sledování vlivu změn receptury nebo technologického popisu na senzorickou jakost výrobku. Jsou popsány i různé další, v poslední době zaváděné metody, z nichž považují za zvláště důležité metody zkoumání a srovnávání několika (více než dvou) vzorků, jako je pořadová metoda, ale i další, které si zasluhují u nás většího rozšíření. K dalším důkladně popisovaným metodám patří stanovení podnětových prahů, popisné metody (např. metoda senzorického profilu a příbuzná metoda Spectrum, kterou zavádí firma druhé autorky). Důležitý je podrobný popis spotřebitelských zkoušek (včetně návodů a praktických pokynů), které u nás při přechodu na tržní hospodářství nabudou rychle na významu a s nimiž u nás nemáme dost zkušeností.

V posledních letech na celém světě prudce roste využívání stolních počítačů při zpracování výsledků senzorické analýzy a šíří se v souvislosti s nimi také užívání moderních statistických metod, které by bez kvalitní výpočetní techniky byly nemyslitelné. Statistickému zpracování jsou proto věnovány dvě kapitoly, které se zabývají hlavně jednoduššími problémy, s jakými se vedoucí senzorické laboratoře denně setkávají. Krátká zmínka je však i o náročnějších metodách, které se užívají spíše při výzkumných a vývojových pracích. Poměrně rozsáhlá sbírka statistických tabulek (některé jsou málo obvyklé a proto cenné) knihu uzavírá.

Popis metod je jasný a srozumitelný; názornost je ještě zvýšena četnými příklady, včetně vzorů protokolových formulářů a potřebných výpočtů. Autoři upozorňují i na možné chyby, kterých se hodnotitelé nebo organizátoři zkoušek mohou dopustit. Pro naše analytiku jsou významné sady doporučených standardů, takže nebudou závislí na drahých dovážených sadách referenčních materiálů.

Vzhledem k praktickému zaměření podávají autoři jen minimum potřebné teorie, protože teoreticky zaměřené knihy jsou běžně dostupné. Proto také neplývají odkazy na literaturu (i když soubor téměř 200 odkazů není zanedbatelný), ale zato nešetří příklady a dokumentárními materiálem, většinou zřejmě z vlastní praxe. Obrázky by mohly být kvalitnější, i když jsou dostatečně názorné. Kniha je zakončena důkladným věcným rejstříkem, jak je v amerických monografiích běžné. Proto bude dobře sloužit nejen jako učebnice, ale i jako příručka k dennímu používání.

Vzhledem k očekávanému rozmachu senzorické analýzy při přestavbě našeho hospodářství se jistě kniha setká se zájmem širokého okruhu potravinářských odborníků z našich průmyslových i kontrolních laboratoří. Nevyžaduje velké předběžné znalosti a dobře se čte. Je podstatně snazší k nastudování než známá monografie Piggottova, ale je náročnější než rozšířená monografie Jellinkové, určená pro začátečníky.

Prof. Jan Pokorný, DrSc.

P. Šimko, E. Erthner

ŠIMKO, P. — ERTHNER, E. [Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava; Slovenské lúčobné závody, š. p., Hnúšťa]: *Stanovenie reziduálneho cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1*. Potravinárske Vědy, 8, 1990 (4): 289—293.

Práca sa zaoberá stanovením reziduálneho cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1. Cyklohexán po preextrahovaní do hexánu bol stanovený metódou plynovej chromatografie. Na základe získaných výsledkov bolo zistené, že ani v jednej zo šiestich analyzovaných vzoriek kvapalných údiacich preparátov UTP-1 sa cyklohexán nenachádzal v takom množstve, ktoré by prekročilo medzu detekcie koncentrácie cyklohexánu (22,4 µg/kg), či dokonca medzu stanovenia koncentrácie cyklohexánu (73,8 µg/kg). Vzhľadom na maximálne povolenú koncentráciu cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1 (10 mg/kg), je vypracovaná metóda dostatočne citlivá a vzhľadom na veľkú operatívnu a relatívnu jednoduchosť vhodná na kontrolu reziduálneho cyklohexánu v tomto type aditívnych látok.

kvapalné údiace preparáty; plynová chromatografia; cyklohexán

Aromatizácia mäsových výrobkov produktami termickej deštrukcie drevnej hmoty patrí medzi najstaršie technologické operácie, ktorými sa odpradáva zvyšovala senzorická hodnota potravín. Pretože však tradičné spôsoby údenia majú celý rad nedostatkov (nízky koeficient využitia drevnej hmoty — 5 až 15 %, znečisťovanie okolitého životného prostredia, relatívne dlhý čas samotnej technologickej operácie, nekontrolovaný prísun zdraviu škodlivých zlúčenín do aromatizovanej potraviny, značná prácnosť operácií spojených s procesom údenia), boli postupom času vyvinuté v rôznych krajinách sveta postupy na výrobu dymových kondenzátov, či údiacich preparátov, ktorých aplikácia do potravín za účelom aromatizácie prináša celý rad výhod (jednoduchá manipulácia a s tým spojené značné zrýchlenie celého procesu údenia, ekologická neškodnosť, možnosť presného dávkovania senzoricky účinných látok, ako aj relatívne jednoduchá kontrola obsahu zdraviu škodlivých látok nachádzajúcich sa v údiacich preparátoch). Novovyvinutému kvapalnému údiacemu preparátu UTP-1 bola primárne venovaná pozornosť z hľadiska obsahu benzo/a/pyrénu [Šimko et al., 1989]. Postupom času však vyvstala ďalšia otázka — stanoviť obsah reziduálneho cyklohexánu, ktorý sa používa v procese výroby kvapalného údiaceho preparátu UTP-1 ako rafinačné činidlo na odstraňovanie polycyklických aromatických uhľovodíkov [Smirnov et al., 1989].

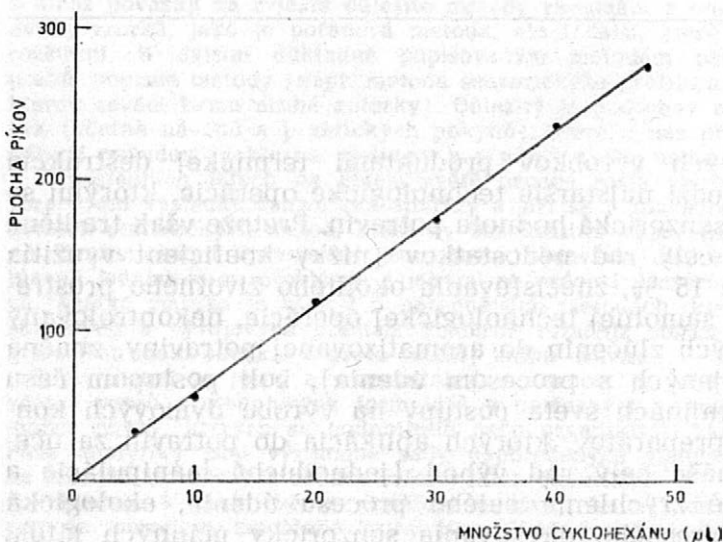
Materiál — Vzorky kvapalného údiaceho preparátu UTP-1 boli získané od priemyselného výrobcu — Slovenské lúčobné závody, š. p., Hnúšťa.

Chemikálie — hexán a cyklohexán, trieda čistoty p. a., boli pred použitím prečistené destiláciou na rektifikačnej kolóne.

Prístroje a pomôcky — Plynový chromatograf Chrom 5, počítačový integrátor CI 100 a lineárny zapisovač TZ-4601, výrobca Laboratorní přístroje Praha, mikrodávka-vač o objeme 2 μ l, Hamilton, Švajčiarsko.

Príprava vzorky — Z dobre uzatvorenej fľaše, ktorej obsah bol dôkladne homogenizovaný intenzívnym pretrepávaním počas dvoch minút sa rýchlo odobralo 50 ml vzorky a doplnilo v odmerke po značku. Potom sa pridal 1 ml hexánu, odmerka sa tesne uzatvorila a obsah banky bol dôkladne premiešaný. Vzhľadom na relatívne vysokú prchavosť organických rozpúšťadiel bolo potrebné pracovať rýchlo, používať dokonale tesniace uzávery odmeriek a pracovať pri najnižšej možnej teplote okolitého prostredia. Po oddelení vrstiev sa mikrostriekačkou odobral 1 μ l organickej (vrchnej) fázy, a vzorka bola injektovaná do plynového chromatografu za nasledujúcich podmienok: teplota vstrekovacieho priestoru 110 °C, chromatografická kolóna náplňová, sklená, dĺžka 2,5 m s vnútorným priemerom 3 mm, plnená stacionárnou fázou OV-101 v množstve 3 % hmotnostných na nosiči Chromosorb W HP o zrnitosti 60–80 mesh; teplota kolóny 50 °C, teplota detektora (FID) 110 °C, nosný plyn dusík — tlak $2,5 \cdot 10^4$ Pa, prietok vodíka 26 ml/min, prietok vzduchu 400 ml/min.

Vyhodnotenie chromatografických záznamov — Na kvalitatívne vyhodnotenie bola použitá metóda štandardného prídavku štandardu, na kvantitatívne vyhodnotenie chromatografických záznamov bola zhotovená analytická čiara nasledujúcim spôsobom: k 1 ml hexánu bol pridaný cyklohexán v množstvách od 5 do 50 μ l a do plynového chromatografu boli nastrekané 1 μ l objemy takto pripravených zmesí organických rozpúšťadiel. Zhotovením analytickej čiary (obr. 1) bola zároveň potvrdená lineárna odozva FID detektora na stúpajúce množstvá cyklohexánu s hodnotou korelačného koeficienta 0,9983.



1. Analytická čiara závislosti odozvy FID detektora od množstva cyklohexánu v extrakte — Analytical line of the dependence of detector FID response on the cyclohexane content in extract

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Skôr, ako bolo možné stanoviť parametre samotnej analytickej metódy, bolo potrebné určiť maximálne prípustný limit reziduálneho cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1. Pretože však cyklohexán ako rafinačné činidlo nie je použitý, resp. jeho použitie nie je publikované v odbornej literatúre (kritéria FAO/WHO pre hodnotenie nezávadnosti

kvapalných údiacich preparátov uvádzajú ako maximálne prípustný limit 20 mg pre dietyether, ktoré sa môžu nachádzať v 1 kg kvapalného údiaceho preparátu], bola problematika maximálneho limitu konzultovaná s odborníkmi IHE, Praha. Na základe ich doporučení (K ó d l — ústne zdelenie) bola zvolená ako maximálne prípustná hladina reziduálneho cyklohexánu 10 mg, pripadajúca na 1 kg kvapalného údiaceho preparátu UTP-1, hoci pri známom dávkovaní UTP-1 do mäsových výrobkov (S m i r n o v et al., 1987) by táto hodnota mohla byť 50krát vyššia bez zvýšenia zdravotného rizika.

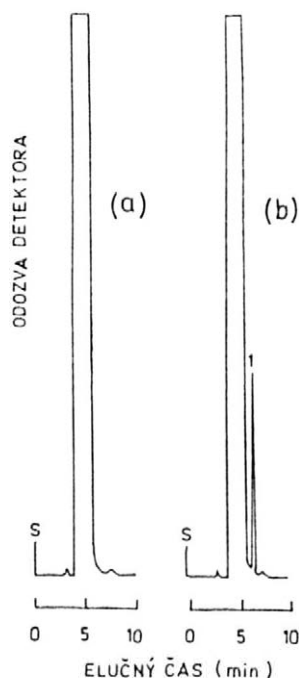
Na základe vyššie uvedených skutočností boli vypočítané charakteristiky metódy (tab. I). Na tomto základe boli následne analyzované vzorky kvapalného údiaceho preparátu UTP-1. Ako vyplýva z tab. II, zo šiestich analyzovaných vzoriek ani v jednom prípade množstvo reziduálneho cyklohexánu nedosiahlo koncentráciu rovnajúcu sa medzi

I. Charakteristiky metódy stanovenia cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1 — Characteristics of the method of cyclohexane detection in liquid smoking additives UTP-1

Parameter	Rozmer	Číselné vyjadrenie
* Medza detekcie koncentrácie cyklohexánu	$\mu\text{g/kg}$	22,4
** Medza stanovenia koncentrácie cyklohexánu	$\mu\text{g/kg}$	73,8
Výťažnosť na hladine 150 $\mu\text{g/kg}$	%	99,8

* stanovené podľa Musila (1984) — determined after Musil (1984)

** stanovené podľa Eckschlagera et al. (1980) — determined after Eckschlagger et al. (1980)



2. Chromatografický záznam hexánového extraktu kvapalného údiaceho preparátu UTP-1 (a), chromatografický záznam tej istej vzorky s prídavkom štandardu cyklohexánu (b) — Chromatographic record of a hexane extract of liquid smoking additive UTP-1 (a), chromatographic record of the same sample with an addition of cyclohexane (b)

Vzorka č.	Koncentrácia cyklohexánu [$\mu\text{g/kg}$]	Vzorka č.	Koncentrácia cyklohexánu [$\mu\text{g/kg}$]
1	a	4	a
2	a	5	a
3	a	6	a

a — koncentrácia cyklohexánu, pohybujúca sa pod medzou detekcie — cyclohexane concentration just below detection limit

detekcie. Na obr. 2 je chromatografický záznam vzorky kvapalného údiaceho preparátu (a) a kvapalného údiaceho preparátu s prídavkom cyklohexánu (b).

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že reziduálny obsah cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1 neprekračuje ani v jednom prípade maximálne prípustnú koncentráciu, ba dokonca ani v jednom prípade nedosiahol medzi detekcie vypracovanej metódy. Táto skutočnosť len potvrdzuje hygienickú nezávadnosť novej aditívnej látky a jej použitím nehrozí kontaminácia potravy reziduálnymi zvyškami použitého organického rozpúšťadla.

Literatúra

- ECKSCHLAGER, K. — HORSÁK, I. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980, 223 s.
 MUSIL, F.: Systematické základy obecné metrologie. Chem. Listy, 78, 1984, s. 731—736.
 SMIRNOV, V. — ŠIMKO, P. — BARTEKOVÁ, Z. — DUBRAVICKÝ, J. — HRAŠKOVÁ, M.: Skúsenosti s aplikáciou tekutých údiacich preparátov UTP-1 a UTP-4. In: Sbor. XIV. celost. Sem. o jakosti potravin a potravinových surovín živočišného pôvodu. Brno, Vys. Šk. Zeměd., 1987, s. 16.
 SMIRNOV, V. — DUBRAVICKÝ, J. — UHEROVÁ, R. — BARTEKOVÁ, Z. — LÖRINČÍK, J.: Spůsob výroby údiaceho tekutého preparátu. CS Patent No. 264 158/89.
 ŠIMKO, P. — DUBRAVICKÝ, J. — SMIRNOV, V.: Vplyv technológie údenia na množstvo benzo/a/pyrénu v údených mäsových výrobkoch. Potravinárske Vědy, 7, 1989, č. 1, s. 59 až 63.
 General Methods FAO Food and Nutrition, Paper No. 38.

Došlo dňa 24. 5. 1990

ШИМКО, П. — ЭРТНЕР, Л. (Химико-технологический факультет СВТИ, Братислава, Словацкий химический завод, г. п., Хнуштя): Определение остаточного циклогексана в жидких копильных препаратах UTP-1. Potravinárske Vědy, 8, 1990 (4): 289—293.

Работа посвящена определению содержания остаточного циклогексана в жидких копильных препаратах UTP-1. Циклогексан после переэкстрагирования в гексан определялся методом газовой хроматографии. На базе полученных результатов установили, что ни в одном из шести анализировавшихся образцов жидких копильных препаратов UTP-1. циклогексан не содержался в таком количестве, которое превзошло бы предел детектируемости концентрации циклогексана (22,4 мкг/кг), или даже предел определимости концентрации циклогексана (73,8 мкг/кг). С учетом максимально допустимой концентрации циклогексана в жидких копильных препа-

ратах UTP-1 (10 мг/кг) разработанный метод достаточно чувствителен и, благодаря своей большой оперативности и относительной простоты, пригоден для контроля остаточного циклогексана в этом типе добавочных веществ.

жидкие копильные препараты; газовая хроматография; циклогексан

ŠIMKO, P. — ERTNER, L. (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Institute of Technology, Bratislava, Slovak Chemical Works, Hnúšťa): *Detection of residual cyclohexane in liquid smoking additives UTP-1*. Potravinárske Vědy, 8, 1990 (4): 289—293.

A detection of residual cyclohexane in liquid smoking additives UTP-1 is described in the present paper. After re-extraction to hexane, cyclohexane was detected by the method of gas chromatography. The results have indicated that in none of the six analyzed samples of liquid smoking additives UTP-1 was cyclohexane detected in such an amount that would exceed the detection limit of cyclohexane concentration (22.4 µg/kg); exceeding the determination limit of cyclohexane concentration was also out of question (73.8 µg/kg). With respect to the maximum permissible concentration of cyclohexane in liquid smoking additives UTP-1 (10 mg per kg), the method described in this paper is sensitive enough, and with respect to its expeditiousness and relative simplicity it is suitable to monitor residual cyclohexane in this type of additives.

liquid smoking additives; gas chromatography; cyclohexane

ŠIMKO, P. — ERTNER, L. (Chemisch-technologische Fakultät der Slowakischen technologischen Hochschule, Bratislava, Slowakischer Chemiebetrieb, Hnúšťa): *Bestimmung des residualen Zyklohexans in flüssigen Räucherpräparaten UTP-1*. Potravinárske Vědy, 8, 1990 (4): 289—293.

Die Arbeit befasst sich mit der Feststellung des residualen Zyklohexans in flüssigen Räucherpräparaten UTP-1. Zyklohexan nach Präextrahierung in das Hexan wurde mittels Methode der Gaschromatographie festgestellt. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse ermittelte man, dass in keiner der sechs analysierten Proben von flüssigen Räucherpräparaten UTP-1 sich Zyklohexan in keiner solchen Menge befand, welche die Grenze der Detektion der Konzentration von Zyklohexan überschreiten würde (22,4 µg/kg), oder sogar die Grenze der Festlegung der Konzentration von Zyklohexan (73,8 µg/kg). Mit Rücksicht auf die maximal bewilligte Zyklohexankonzentration in den flüssigen Räucherpräparaten UTP-1 (10 mg/kg) erarbeitete man eine zureichend empfindliche Methode, die mit Rücksicht auf die sehr hohe Operativität und relative Einfachheit geeignet ist für die Kontrolle des residualen Zyklohexans in diesem Typ additiver Stoffe.

flüssige Räucherpräparate; Gaschromatographie; Zyklohexan

Adresy autorů:

Ing Peter Šimko, CSc, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
Ing. Ludovít Erthner, Slovenské lúčobné závody, š. p., 981 11 Hnúšťa

EURO FOOD CHEM VI

Pracovní skupina potravinářských chemiků Federace evropských chemických společností, spolu se Společností potravinářských chemiků vědecké chemické společnosti pořádají konferenci

EURO FOOD CHEM VI „Strategie kontroly kvality potravin a analytických metod v Evropě“

Konference se bude konat v Hamburku ve dnech 23.—25. září 1991

Program bude zaměřen na:

1. Legislativní otázky a kontrolu potravin společného trhu
2. Nové aditivní látky v potravinách
3. Vývoj a standardizace analytických metod pro průmyslovou kontrolu surovin meziproduktů a konečných výrobků
4. Kvalita potravin a znečišťování životního prostředí

Termín odeslání abstraktů 31. duben 1991

Termín předání přijaté přednášky nebo postru 1. květen 1991. Konferenční poplatek přibližně 300 DM splatný k 15. květnu 1991.

Jednacímí jazyky jsou angličtina a němčina.

Bližší informace podá Prof. Jiří Davídek, DrSc., VŠCHT Praha,
Technická 1905

J. Jeschke

JESCHKE, J. (Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha): *Tlakové ztráty při dopravě hrubě mēlněných mas přímým potrubím*. Potravinářské Vědy, 8, 1990 [4]: 295—304.

Byl navržen nový reologický model, který vychází z určitých představ o struktuře toku při čerpání hrubě mēlněných mas potrubím kruhového průřezu. Pomocí trubkové reometrie byl získán široký soubor dat reologických vlastností hrubě mēlněných hovězích a vepřových mas s různým chemickým složením. Získaná data byla zpracována s užitím navrženého modelu. Výsledky byly formulovány ve formě rovnic vhodných pro výpočet tlakových ztrát, které vznikají při dopravě suroviny potrubím. Vypočtené hodnoty tlakových ztrát byly srovnány s experimentálními údaji, a tím byla ověřena použitelnost nového modelu.

reologické modely; reologické vlastnosti; hrubě mēlněné maso; čerpání potrubím; tlakové ztráty

Jedním z možných způsobů dopravy hrubě mēlněné suroviny v masném průmyslu je čerpání potrubím. K návrhu potřebných zařízení (zásobníky, čerpadla, potrubí) je nutná znalost jejich reologických vlastností, ze kterých dále vyplývají hodnoty tlakových ztrát, se kterými se musí počítat při konstruování dopravního systému.

Z dostupných prací, které se zabývají reologickými vlastnostmi mēlněných mas, je zřejmé, že hlavní zájem autorů byl zaměřen na zkoumání jemně mēlněných mas. Hrubě mēlněnou surovinou se zabývali pouze na VŠCHT v Praze. Kolektiv pracovníků VŠCHT používal ke svým experimentům rotační reometr Reotest II. Vzhledem k velikosti zrn masa byly na přístroji provedeny určité úpravy — byl zvětšen průměr vnější nádoby a vnitřní měřicí váleček byl opatřen axiálními rýhami pro zamezení nežádoucích skluzových efektů. Získaná data byla aproximována výhradně Herschel-Bulkleyho modelem

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad [1]$$

který je vhodný pro homogenní newtonovské materiály s mezí toku a nelineární závislostí smykového napětí na smykové rychlosti. Výzkumný kolektiv VŠCHT se snažil postihnout vliv jednotlivých faktorů ovlivňujících reologické vlastnosti hrubě mēlněných mas na parametry uvedeného reologického modelu — např. vliv stupně desintegrace (Hovorka, 1988), přídavku vody (Pípek et al., 1987; Kotva, 1988), přídavku soli (Pípek et al., 1987), obsahu tuku (Hovorka, 1988; Pípek et al., 1987) a doby odležení (Pípek et al., 1989).

O hrubě mělněném masu se však zdaleka nedá říci, že by bylo homogenním materiálem. Je to systém složitý, a proto také jeho proudění v trubkách kruhového průřezu vykazuje určitou anomálii. V důsledku vzniku vrstvičky materiálu u stěny potrubí, která podstatně ovlivňuje tok suroviny, vystupuje ve funkční závislosti smykového napětí τ na smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ další parametr, kterým je průměr potrubí D a tedy $\tau = \tau(\dot{\gamma}, D)$ — [Houška et al., 1988].

Uvedenou skutečnost je třeba vzít v úvahu při návrhu dopravního systému. Z tohoto důvodu byla vypracována nová objektivnější metoda získání a zpracování experimentálních údajů, která se co nejvíce přibližuje daným provozním podmínkám [Šesták et al., 1986; Jeschke et al., 1987, 1988, 1989].

MATERIÁL A METODY

Měřená surovina

Experimenty byly provedeny s hrubě mělněnými hovězími a vepřovými masy (masa byla předřezána přes desku řezačky s otvory o průměru 13, resp. 20 mm), která byla předsolena solným lákem a potom uskladněna v zásobníku, který byl umístěn v chladírně masokombinátu. Vzorky byly k vlastním měřením odebírány po různé době. Faktor času, tj. doba odležení, se tedy nepodařilo zcela sjednotit. Je však třeba zdůraznit, že veškeré experimenty byly prováděny v masokombinátu v Klatovech za zcela normálního provozu a že muselo dojít k určitému kompromisu, který však nijak zásadně neovlivnil výsledky. Reologické vlastnosti suroviny se samozřejmě mění od doby jejího namíchání, avšak k nejvýraznějším změnám dochází v prvních několika hodinách od tohoto okamžiku, dále již nejsou změny reologických vlastností tak výrazné (dokumentováno na veličině τ_0) [Pipek et al., 1989]. (Charakteristiky proměřovaných mas jsou shrnuty v tab. I. Chemické složení bylo stanoveno pomocí analyzátoru MH-03. Po přidání určitého množství láku o známé koncentraci byly vypočteny výsledné hodnoty x_F , x_W , x_S .)

Způsob měření

Z důvodu zachování geometrické podobnosti zkušebních a provozních zařízení byla použita trubková reometrie [Jeschke et al., 1987, 1989].

I. Charakteristiky zkoumaných hovězích a vepřových mas — Characteristics of test beef and pork meats

Druh masa (velikost zrna d)	Složení			ρ [kg · m ⁻³]	Doba odležení [h]	Rozsah teplot [°C]
	x_F [%]	x_W [%]	x_S [%]			
Hovězí [13 mm]	5,9	73,7	2,7	1076	4	2,0—7,3
	10,4	70,2	2,7	1069	4	9,0—13,5
	15,0	66,7	2,7	1062	27	6,3—10,8
	19,6	63,1	2,7	1056	4	10,3—13,5
	25,9	58,3	2,7	1047	26	10,1—14,3
Vepřové [20 mm]	13,7	67,8	2,0	1065	3	3,2—8,6
	24,4	59,5	2,0	1050	3	4,8—10,9
	33,4	52,6	2,0	1037	3	5,2—9,6
	38,9	48,3	2,0	1029	4	7,4—13,3
	49,7	39,9	2,0	1013	5	10,4—15,3
	56,7	34,5	2,0	1003	3	12,4—15,0
	64,8	28,2	2,0	991	4	13,5—16,0

Část připraveného masa byla přečerpána trubkami různých průměrů a délek ($D = 37, 49$ a 67 mm; $L = 1, 2$ a 3 m), které byly připojeny k narážečce Handtmann, typ VF 20. Narážedka vlastně nahradila čerpadlo s variátorem, protože otáčky jejího čerpadla je možné plynule regulovat. Navíc čerpadlo působí šetrně na dopravovanou surovinu, a tak nedochází k její další desintegraci. Během čerpání je z prostoru čerpadla odsáván vzduch, což zaručuje, že průřez trubky je zcela zaplněn dopravovanou surovinou. Zbytek připravovaného masa byl přečerpán v poloprovozním zařízení, které bylo umístěno v chladírně masokombinátu. Průměr použitého provozního potrubí byl $D = 150$ mm a navíc byl měněn na průměr $D = 102$ mm.

Sledovanými veličinami během měření byla tlaková ztráta Δp_i , která odpovídala nastavenému objemovému průtoku $\dot{V}$.

Způsob zpracování získaných experimentálních dat

Z naměřených korespondujících dvojic $\Delta p_i, \dot{V}$ je možné stanovit korespondující dvojice hodnot konzistenčních proměnných $\tau_w, \dot{\gamma}_k$.

$$\tau_w = \frac{\Delta p_i D}{4L} \quad [2]$$

$$\dot{\gamma}_k = \frac{32\dot{V}}{\pi D^3} \quad [3]$$

Grafické znázornění závislosti $\tau_w = \tau_w / \dot{\gamma}_k$ dokazuje, že zde vystupuje další parametr — průměr potrubí D (příklad takové závislosti je uveden na obr. 1). Je tedy zřejmé, že k dalšímu zpracování experimentálních údajů musí být použit model, který respektuje funkční závislost $\tau_w = \tau_w(\dot{\gamma}_k, D)$. Tento model, vhodný pro popis reologického chování hrubě mělněných mas bylo nutné vytvořit (Jeschke et al., 1988, 1989). Základní předpoklady nového modelu byly stanoveny na základě představ o struktuře toku mělněného masa v potrubí, které byly částečně experimentálně ověřeny.

Předpokládá se, že struktura toku je tvořena kousky masa, které vytvářejí koncentrické vrstvy stejné tloušťky a že tyto vrstvy se po sobě pohybují. Jednotlivé vrstvy masa jsou od sebe odděleny tukem (tato vrstvička je složitější disperzní systém, tuk však převládá), jehož reologické vlastnosti je možné popsat Herschel-Bulkleyho modelem [1]. Celkový průtok suroviny potrubím je tedy dán součtem průtoků ve vrstvách masa a v jednotlivých vrstvičkách tuku. Výsledný složitý teoretický vztah je nevhodný pro praktické použití. Proto byla přijata některá zjednodušení.

Z vizuálního pozorování vytékajícího obsahu trubky bylo zřejmé, že tloušťka vrstvičky tuku u stěny se pohybuje řádově v desetinách milimetru. Tloušťka vrstev masa je tedy mnohonásobně větší. Ze srovnání těchto tlouštěk vyplývá, že rozhodujícím příspěvkem k celkovému průtoku suroviny v potrubí je průtok ve vrstvách masa. Průtok ve vrstvičkách tuku je zanedbatelný. Přijmutím této skutečnosti se vztah pro výpočet objemového průtoku $\dot{V}$ dost zjednoduší. Z experimentálních prací však vzešel ještě důležitější závěr. Byl proveden následující pokus.

Trubka byla naplněna surovinou a na vstupní příčný řez byla položena nitěná spirálka. Následovalo vytlačení obsahu z trubky. Na výstupu z trubky zůstala spirálka naprosto nedeformována, příčný průřez zůstal zachován. To znamená, že vnitřní vrstvy jsou zablokovány vůči vzájemnému pohybu. Struktura toku se potom zjednodušuje na případ toku pevného jádra s jedinou kluznou vrstvou u stěny potrubí. Složitý teoretický vztah pro výpočet objemového průtoku $\dot{V}$ tak nabývá jednodušší tvar

$$\dot{V} = \pi R^3 \left(\frac{\tau_w}{K} \right)^{1/n} \frac{\varphi d}{2R} \left(1 - \frac{\tau_o}{\tau_w} \right)^{1/n} \quad [4]$$

Úpravou s použitím vztahu [3] dostáváme výsledný model popisující tok suroviny potrubím

$$\tau_w = \tau_o + K \left(\frac{\dot{\gamma}_k R}{2\varphi d} \right)^n \quad [5]$$

kde: τ_0 , K , n = parametry Herschel-Bulkleyho modelu pro tuk
 d = průměr otvorů v desce řezačky (= velikost zrn masa)
 R = vnitřní poloměr trubky

$$\varphi = \frac{\text{celkový objem suroviny v trubce}}{\text{objem tuku v kluzné vrstvě}}$$

celkový objem suroviny v trubce

Protože proměňování jednoho druhu masa probíhá při stále stejných hodnotách φ a d , je možné do rovnice [5] zavést nový koeficient konzistence, který je závislý na obsahu tuku a velikosti zrna daného masa. Potom platí

$$\tau_w = \tau_0 + K_s \left(\frac{R}{R_0} \right)^n \dot{\gamma}_k^n \quad [6]$$

(Referenční poloměr potrubí $R_0 = 1$ m byl do rovnice [6] zaveden z důvodu zachování rozměru koeficientu konzistence K_s — Pa · sⁿ.)

VÝSLEDKY A DISKUSE

V průběhu vlastního vyhodnocování experimentálních údajů vycházely hodnoty meze toku τ_0 v rovnici [6] ve většině případů záporné nebo blízké nule, a proto je možné upravit ji na dvouparametrový tvar

$$\tau_w = K_s \left(\frac{R}{R_0} \right)^n \dot{\gamma}_k^n \quad [7]$$

Veškerá naměřená data pro hovězí a vepřová hrubě mletá masa (tab. I) byla aproximována rovnicí [7]. Parametry K_s a n byly vztaheny k obsahu tuku x_F , který je brán jako základní a jednoznačná charakteristika daného masa. Výsledkem vyhodnocení získaného souboru experimentálních hodnot nově navrženým modelem jsou následující rovnice [Jeschke, 1989]:

— pro hovězí maso ($x_F = 5,9 - 25,9$ %)

$$\tau_w = [1634,4 + 7,81 \cdot x_F] \left(\frac{R}{R_0} \right)^{3,245} \dot{\gamma}_k^{0,245} \quad [8]$$

$$\dot{\gamma}_k = 1,2 - 399,8 \text{ s}^{-1}$$

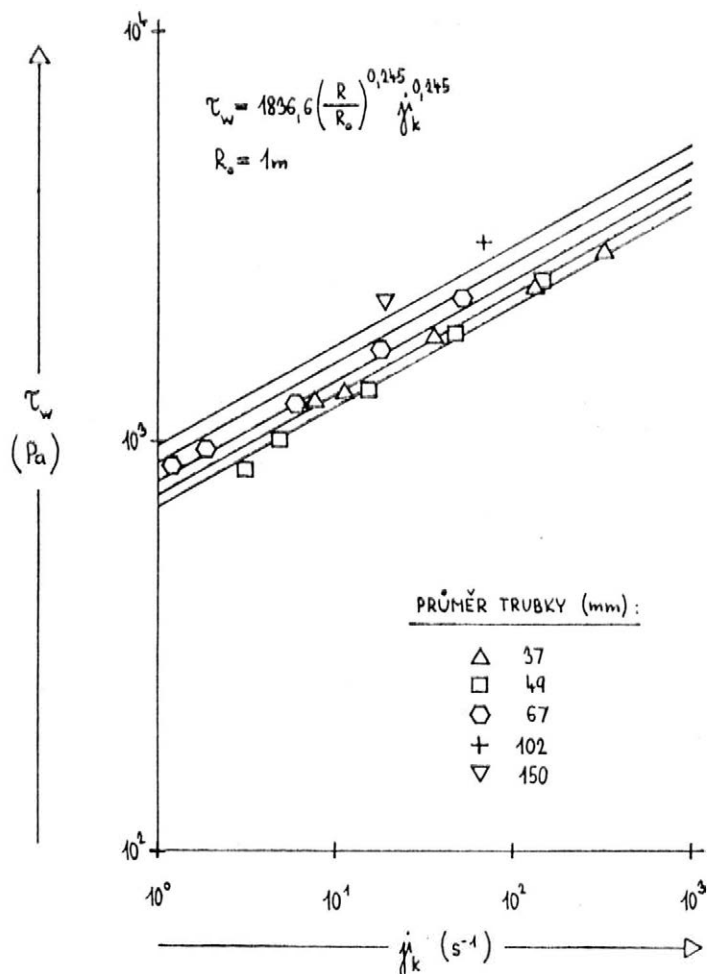
— pro vepřové maso ($x_F = 13,7 - 64,8$ %)

$$\tau_w = [2521,0 - 32,27 \cdot x_F] \left(\frac{R}{R_0} \right)^{(0,088 + 0,0055 \cdot x_F)} \dot{\gamma}_k \quad [9]$$

$$\dot{\gamma}_k = 1,2 - 332,7 \text{ s}^{-1}$$

Příklad použití rovnic [8] a [9] je uveden na obr. 1, ze kterého je patrné, jak korespondují zjištěné funkční závislosti $\tau_w = \tau_w(\dot{\gamma}_k, R)$ s experimentálně stanovenými hodnotami dvojic bodů $\tau_w, \dot{\gamma}_k$.

Ze srovnání rovnic [7] až [9] vyplývá, že index toku n u hovězích mas nezávisí na obsahu tuku, zatímco u vepřových mas mírně vzrůstá se zvyšujícím se obsahem tuku. Koeficient konzistence K_s u hovězích mas mírně vzrůstá se zvyšujícím se obsahem tuku a naopak u vepřových mas prudce klesá. Tyto skutečnosti jsou dokladem toho, že mechanismus proudění potrubím bude u obou druhů mas jiný. Je to způsobeno tím, že vepřové maso obsahuje více tuku (sádla), který rozhoduje o konzistenci. U hovězího masa je rozhodujícím faktorem obsah vody, protože



1. Křivky toku hovězího masa ($x_F = 25,9 \%$) — Curves of beef flow ($x_F = 25,9 \%$)

koeficient konzistence mírně klesá se zvyšujícím se obsahem vody x_w (a tedy mírně vzrůstá se zvyšujícím se obsahem tuku x_F). Složení kluzné vrstvičky u stěny potrubí se tedy pro dané druhy masa liší.

Ke stanovení tlakových ztrát při dopravě hrubě mletého masa potrubím byly rovnice [8] a [9] upraveny dosazením rovnic [2] a [3]. Konečný tvar výpočtových rovnic je tedy (Jescké, 1989):

— pro hovězí maso ($x_F = 5,9 - 25,9 \%$)

$$\Delta p_l = (9742 + 46 \cdot x_F) \cdot \frac{L}{D^{1,49}} \dot{V} \quad [10]$$

— pro vepřové maso ($x_F = 13,7 - 64,8 \%$)

$$\Delta p_l = \left[10\,084 - 129 \cdot x_F \left(\frac{L}{D} \right) \frac{5\dot{V}}{D^2} \right]^{(0,09 + 0,006 \cdot x_F)} \quad [11]$$

$$D = 0,037 - 0,15 \text{ m}; \quad \dot{V} = 3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Kromě toho je možné z tab. I sestavit rovnice pro výpočet měrné hmotnosti:

— hovězího masa

$$\rho = 1084 - 1,4 \cdot x_F \quad [12]$$

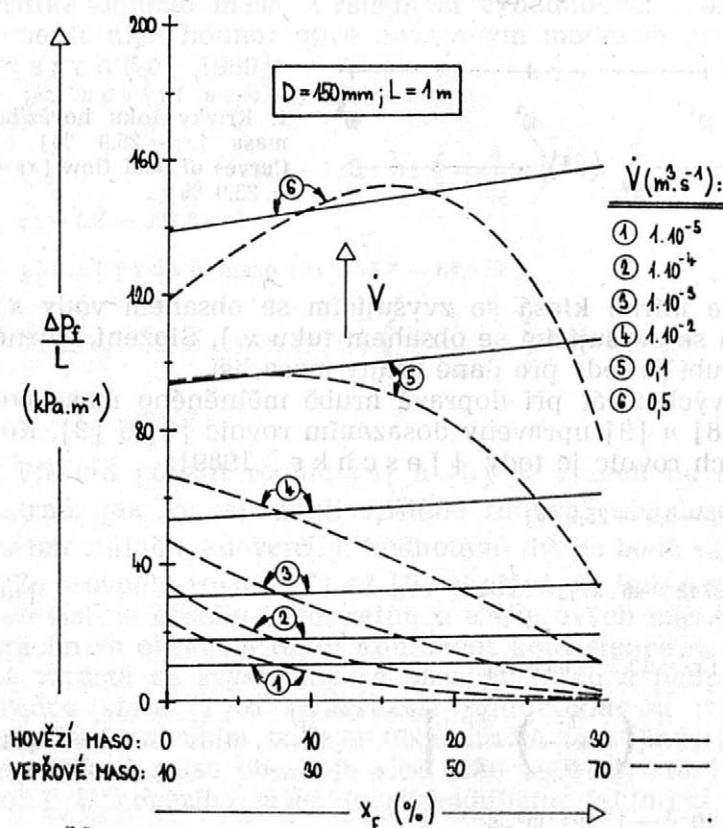
— vepřového masa

$$\rho = 1085 - 1,5 \cdot x_F \quad [13]$$

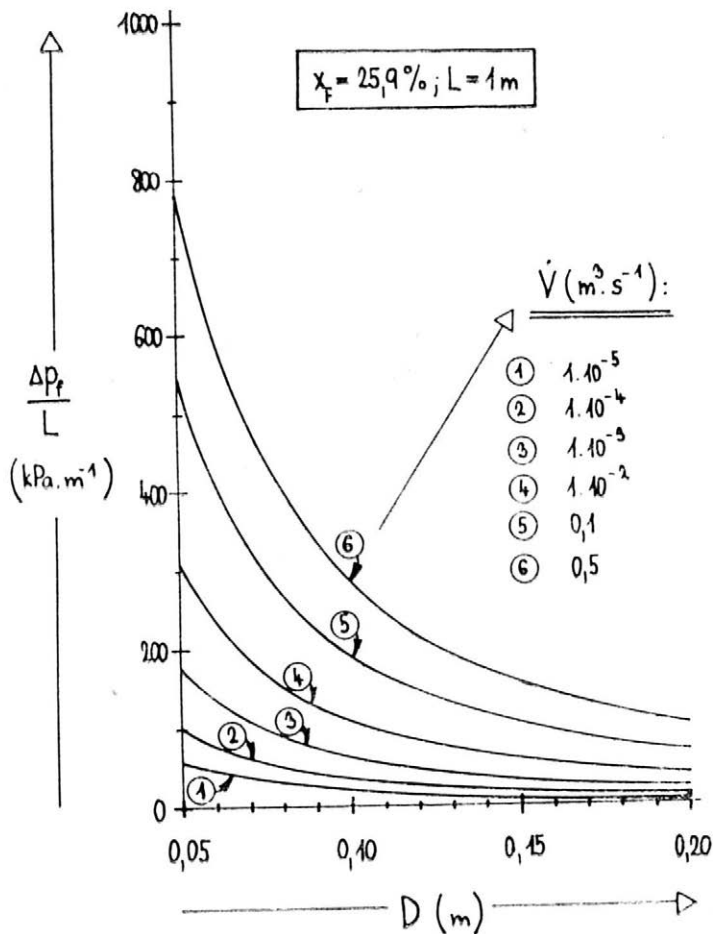
Pro délku potrubí $L = 1$ m je možné rovnice [10] a [11] převést do grafické formy — obr. 2 [Jeschke, 1989]. (Za průměr potrubí D byla dosazena hodnota $D = 150$ mm = průměr potrubí poloprovozního zařízení v masokombinátu v Klatovech; tlaková ztráta libovolně dlouhého potrubí je dána hodnotou Δp_i odečtenou z obr. 2 vynásobenou délkou potrubí L .)

Obr. 2 je důležitým podkladem pro dimenzování navrženého potrubí. Za předpokladu dopravy hovězích i vepřových hrubě mletých mas stejným potrubím (a zároveň, že vepřové maso s $x_F < 25$ % je málo pravděpodobný extrém) je možné říci, že nejvyšší tlakové ztráty Δp_i vykazuje hovězí maso s nejvyšším obsahem tuku ($x_F = 25,9$ %). Na čerpání tohoto masa je potom nutné celé zařízení dimenzovat.

Jestliže dosadíme do rovnice [10] hodnoty $x_F = 25,9$ % a $L = 1$ m, můžeme ji graficky zpracovat ve tvaru $p_i/L = p_i/L(D, \dot{V})$ — obr. 3, který je vhodným podkladem pro případnou optimalizaci potrubí a čerpadel [Jeschke, Přidal, 1989]. Je totiž zřejmé, že tlakové ztráty Δp_i prudce vzrůstají se zmenšujícím se průměrem potrubí. Zároveň však



2. Závislost $\Delta p_i/L = \Delta p_i/L(x_F, \dot{V})$ k výpočtu tlakové ztráty, Δp_i při dopravě hrubě mletých mas potrubím kruhového průřezu — The equation $\Delta p_i/L = \Delta p_i/L(x_F, \dot{V})$ for a calculation of pressure loss Δp_i during transport of coarsely comminuted meats in a circular pipeline



3. Závislost $\Delta p_i/L = \Delta p_i/L (D, \dot{V})$ k výpočtu tlakové ztráty Δp_i při dopravě hovězího masa s nejvyšším obsahem tuku — The equation $\Delta p_i/L = \Delta p_i/L (D, \dot{V})$ for a calculation of pressure loss Δp_i during transport of beef with the highest fat content

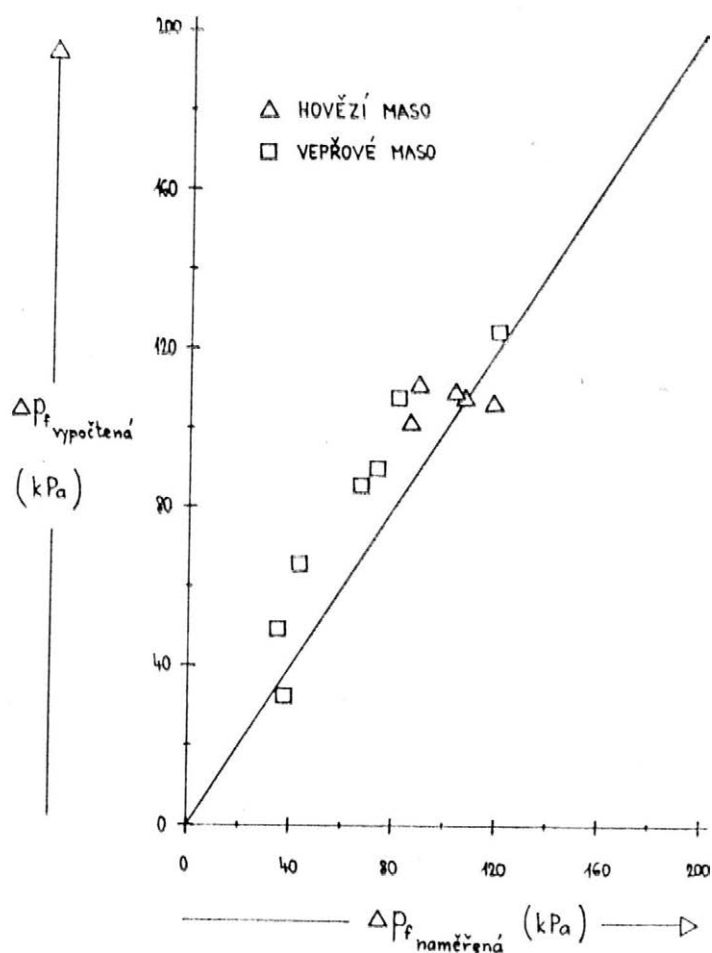
rostou i při zvyšování objemového průtoku $\dot{V}$. Z těchto hledisek je tedy vhodné posuzovat volbu průměru D a objemového průtoku $\dot{V}$.

Srovnání experimentálně stanovených a vypočtených hodnot Δp_i [z rovnic [10] a [11]] je provedeno v obr. 4 a tab. II. Poslední veličina tab. II vyjadřuje střední relativní chybu, která činí u hovězího masa 12,8 procenta a vepřového masa 23,1 %. Pro účely dimenzování zařízení jsou tyto chyby přijatelné.

Dále je zřejmé, že téměř všechny hodnoty Δp_i vypočtené $> \Delta p_i$ naměřené (platí pro $D = 150 \text{ mm}$) a že tedy při použití vypočtených hodnot při návrzích provozního zařízení se tím přispívá k mírnému předimenzování konstrukce, a tím i k její bezpečnosti.

ZÁVĚR

Vytvořením reologického modelu, který popisuje tok hrubě mletých mas potrubím, byl vytvořen nástroj, jenž umožňuje v případě volby tohoto způsobu dopravy na základě analýzy chemického složení daného masa, znalosti geometrie navrženého potrubí a objemového průtoku jednoduše stanovit hodnoty tlakových ztrát a dále zařízení dimenzovat a optimalizovat.



4. Naměřené a vypočtené hodnoty $\Delta p_f/D = 0,15$ m; $L = 2,006$ m, x_F a $\dot{V}$ podle tab. II — The recorded and calculated values $\Delta p_f/D = 0.15$ m, $L = 2.006$ m, x_F and $\dot{V}$ after Tab. II

II. Srovnání naměřených a vypočtených hodnot Δp_f — Comparison of the recorded and calculated values Δp_f ($D = 0,15$ m; $L = 2,006$ m)

Druh masa	x_f [%]	$\dot{V}$ [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	Δp_f [kPa]		S_f [kPa]	$\overline{\Delta p_f \text{ vyp.}}$ [kPa]	$\frac{S_f}{\Delta p_f \text{ vyp.}}$ [%]
			vypočtené	naměřené			
Hovězí	5,9	$7,391 \cdot 10^{-3}$	102,0	85,8	13,7	107,7	12,8
	10,4	$8,630 \cdot 10^{-3}$	103,1	107,7			
	15,0	$8,407 \cdot 10^{-3}$	109,7	102,8			
	19,6	$8,335 \cdot 10^{-3}$	111,7	89,3			
	25,9	$6,292 \cdot 10^{-3}$	107,1	118,2			
Vepřové	13,7	$8,896 \cdot 10^{-3}$	124,7	120,4	17,4	75,3	23,1
	24,4	$8,782 \cdot 10^{-3}$	108,0	81,4			
	33,4	$7,800 \cdot 10^{-3}$	90,1	73,5			
	38,9	$9,772 \cdot 10^{-3}$	85,9	67,0			
	49,7	$1,011 \cdot 10^{-3}$	66,2	43,1			
	56,7	$9,162 \cdot 10^{-3}$	49,5	35,0			
	64,8	$9,706 \cdot 10^{-3}$	32,6	37,6			

Použití navrženého modelu se neomezuje pouze na čerpání hrubě mletých mas potrubím, ale je možné i v případě dopravy dalších látek potravinářského a chemického průmyslu, jejichž struktura toku je obdobná.

Poděkování

Autor děkuje prof. ing. J. Šestákovi, DrSc., ing. M. Houškovi, CSc., ing. R. Žitnému, CSc., ing. J. Přidalovi a dále pracovníkům masokombinátu v Klatovech za pomoc na této práci.

Seznam použitých symbolů

d	průměr otvorů v desce řezačky (velikost zrna)	[m]
D	vnitřní průměr potrubí	[m]
K	koeficient konzistence	[Pa · s ⁿ]
K_s	koeficient konzistence závislý na obsahu tuku a velikosti zrna masa	[Pa · s ⁿ]
L	délka potrubí	[m]
n	index toku	[—]
Δp_f	tlaková ztráta třením	[Pa]
$\bar{\Delta p_f}$	průměrná hodnota tlakové ztráty	[Pa]
R	vnitřní poloměr potrubí	[m]
R_0	referenční poloměr potrubí; $R_0 = 1$ m	[m]
s_i	směrodatná odchylka	[Pa]
$\dot{V}$	objemový průtok	[m ³ · s ⁻¹]
x_F	obsah tuku	[%]
x_S	obsah soli	[%]
x_W	obsah vody	[%]
γ	smyková rychlost	[s ⁻¹]
γ_k	konzistenční proměnná	[s ⁻¹]
π	Ludolfovo číslo	[—]
ρ	měrná hmotnost	[kg · m ⁻³]
τ	smykové napětí	[Pa]
τ_w	smykové napětí na stěně potrubí	[Pa]
τ_0	mez toku	[Pa]
φ	bezrozměrný tvar objemu	[—]

Literatura

- HOUSKA, M. — ŠESTÁK, J. — JESCHKE, J. — ADAM, M. — PŘIDAL, J.: Rheology of minced meat transportation in pipes. Progress and trends in rheology II. Rheol. Acta [Suppl.], 26, 1988, s. 460—463.
- HOVORKA, M.: Reologické chování desintegrovaného masa v závislosti na podmínkách jeho skladování. [Diplomová práce.] Praha 1988. — VŠCHT.
- JESCHKE, J. — PŘIDAL, J. — ŠESTÁK, J. — HOUSKA, M. — CHYSKÁ, D.: Čerpání mletého masa v linkách standardizace II. [Zpráva.] Praha, ČVUT 1987.
- JESCHKE, J. — PŘIDAL, J. — ŠESTÁK, J.: Experimentální aparatura pro hydraulickou dopravu masa. [Zpráva.] Praha, ČVUT 1987.
- JESCHKE, J. — PŘIDAL, J. — ŠESTÁK, J. — ŽITNÝ, R.: Modelování potrubní dopravy vysoce vazkých heterogenních látek. [Zpráva.] Praha, ČVUT 1988.
- JESCHKE, J. — PŘIDAL, J.: Doprava hrubě mletého masa potrubím. Průmysl. Potr., 40, 1989, č. 7, s. 379—382.
- JESCHKE, J.: Modelování dopravy hrubě mletých mas potrubím. [Kandidátská disertace.] Praha 1989, — ČVUT.
- KOTVA, P.: Vliv různých přísad na reologické chování předsoleného masa. [Diplomová práce.] Praha 1988. — VŠCHT.
- PIPEK, P. — SINEVIČ, V. — VOTAVOVÁ, L. — FORT, I. — JANDLOVÁ, M.: Reologie desintegrovaného masa. [Zpráva.] Praha 1987. — VŠCHT.
- PIPEK, P. — FORT, I. — KLOUČEK, R. — LUXOVÁ, I. — SINEVIČ, V.: Testování velkoobjemové míchačky typu „Škoda“ při procesu míchání desintegrovaného hovězího a vepřového výrobního masa. [Zpráva.] Praha, VŠCHT 1988.
- PIPEK, P. — SINEVIČ, V. — VOTAVOVÁ, L.: Reometrie hrubě desintegrovaného masa. Potravinářské Vědy, 7, 1989, č. 2, s. 103—112.

ЙЕШКЕ, Й. (Научно-исследовательский институт пищевой промышленности, Прага): **Потери давления при транспортировке грубоизмельченного мяса по прямому трубопроводу.** *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 295—304.

Предложена новая реологическая модель, исходящая из определенных представлений о структуре потока при подаче грубоизмельченного мяса по трубопроводу круглого сечения. С помощью геометрии труб получена широкая совокупность данных реологических свойств грубоизмельченных говядины и свинины с различным химическим составом. Полученные данные были обработаны с использованием предлагаемой модели. Результаты сформулированы в виде уравнений, годных для вычисления потерь давления, возникающих при транспортировке сырья по трубопроводу. Вычисленные значения потерь давления были сопоставлены с экспериментальными данными и таким образом была проверена применимость новой модели.

реологические модели; реологические свойства; грубоизмельченное мясо; транспортировка по трубопроводу; потери давления

JESCHKE, J. (Research Institute of Food Industry, Praha): *Pressure loss during transport of coarsely comminuted meats in a straight pipeline of circular cross section.* *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 295—304.

A new rheological model has been proposed which is based on certain conceptions of flow structure during transport of coarsely comminuted meats in a circular pipeline. An ample data set on rheological properties of coarsely comminuted beef and pork meats with different chemical composition was acquired by means of pipeline rheometry. The data were processed using the proposed model. The results were formulated in form of equations suitable for calculation of pressure loss which arises during pipeline transport of meat. The calculated values of pressure loss were confronted with experimental data; application of the new model was checked in this way.

rheological models; rheological properties; coarsely comminuted meat; pipeline transport; pressure loss

JESCHKE, J. (Forschungsinstitut für Lebensmittelindustrie, Praha): *Druckverluste beim Transport von grob zerkleinerten Massen mittels direkter Rohrleitung.* *Potravinářské Vědy*, 8, 1990 (4): 295—304.

Vorgeschlagen wurde ein neues reologisches Modell, ausgehend von bestimmten Vorstellungen über die Flußstruktur beim Schöpfen von grob zerkleinerten Massen durch die Rohrleitung mit rundem Querschnitt. Mit Hilfe der Rohrreometrie gewann man einen breiten Datensatz reologischer Eigenschaften von grob zerkleinerten Rinder- und Schweinemassen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Die gewonnenen Daten bearbeitete man mit Verwendung des vorgeschlagenen Modells. Die Ergebnisse formulierte man in Form von Gleichungen, die geeignet sind für die Berechnung der Druckverluste, welche beim Transport von Rohstoff durch die Rohrleitung entstehen. Die berechneten Werte der Druckverluste verglich man mit den experimentellen Angaben und dadurch beglaubigte man die Verwendbarkeit des neuen Modells.

reologické Modelle; reologické Eigenschaften; grob zerkleiněné Fleisch; Schöpfung durch die Rohrleitung; Druckverluste

Adresa autora:

Dr. ing. Jan Jeschke, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Radiová 7, 102 31 Praha 10

B VITAMÍNY V NETRADIČNE KONZERVOVANÝCH POTRAVINÁCH (ZNÍŽENÁ INTENZITA TERMOSTERILIZÁCIE, PRÍDAVOK EXTRAKTOV ČIERNEHO KORENIA A CESNAKU)

B. Hozová, M. Drdák, A. Rajniaková, H. Takácsová, J. Kolárik

HOZOVÁ, B. — DRDÁK, M. — RAJNIAKOVÁ, A. — TAKÁCSOVÁ, M. — KOLÁRIK, J. [Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava]: *B vitamíny v netradične konzervovaných potravinách (znížená intenzita termosterilizácie, prídavok extraktov čierneho korenia a cesnaku)*. Potravinárske Vědy, 8, 1990 [3]: 305—311.

Práca je zameraná na štúdium vplyvu netradičnej kombinácie konzervačných metód, t. j. zníženej intenzity termosterilizácie ($F_0 = 2$) a prídavku fytoncídov: 1. čierneho korenia (0,0025 a 0,005 %), 2. cesnaku (0,47 % a 0,7 %), 3. kombinácie čierneho korenia a cesnaku (0,0025 + 0,47 %) na niektoré nutričné charakteristiky (tiamín, riboflavín, vitamín B₆) modelových výrobkov z bravčového mäsa počas jednoročného skladovania pri laboratórnej teplote. Získané výsledky poukázali na značné straty tiamínu (25—60 %) a vitamínu B₆ (3—80 %) v priebehu tepelnej úpravy a skladovania, straty riboflavínu boli minimálne. Súbežné mikrobiologické a senzorické hodnotenie vzoriek vyznelo v prospech použitia zvolenej kombinácie konzervačných metód.

termosterilizácia; fytoncidy; piperín; allicín; tiamín; riboflavín; vitamín B₆

Mnohé, bežne sa v prírode vyskytujúce látky sú známe svojou antimikrobiálnou aktivitou. Z nich sa v súčasnosti využíva len malá časť. Preto sa intenzívne skúmajú možnosti využitia ďalších z tejto pestrej škály látok v potravinárskom priemysle, medzi ktoré perspektívne patria fytoncidy. Sú to substancie rastlinného pôvodu, majúce schopnosť inhibovať rast alebo usmrcovať baktérie, huby, prvoky, zároveň majú ochranné a liečivé účinky. Možno ich nazvať aj antibiotikami vyšších rastlín, hoci nevykazujú typické vlastnosti antibiotík (Grzybowski, Lewicka, 1987; Grzybowski, Urban, 1983; Davídek et al., 1983). Medzi najznámejšie rastliny produkujúce fytoncidy patria: horčica, chren, cesnak, cibuľa, čierne korenie, nové korenie, škoric, mäta, šalvia, rasca, zázvor, klinčeky, aníz, muškátový orech a mnoho ďalších. V konzervačnej praxi sa fytoncidy používajú buď s pôvodnými tkanivami, ktoré ich vyprodukovali, alebo v podobe koncentrátov pripravených z týchto tkanív.

Pretože výrazné vôňové vlastnosti fytoncídov sa senzoricky znášajú skôr s chuťou a vôňou zeleninových alebo mäsových pokrmov ako výrobkov z ovocia, používajú sa väčšinou pri spracovaní mäsa a zeleniny. Nadväzne na náš predchádzajúci príspevok o využití fytoncídov pri konzervovaní mäsových produktov (mikrobiologické aspekty) venujeme sa v tejto práci štúdiu retencie niektorých B vitamínov (tiamín, riboflavín,

B₆) vo vzorkách bravčového mletého mäsa konzervovaného pri nižšej intenzite zázehvu ($F_0 = 2$) s prídavkom rôznych koncentrácií dvoch typov fytoncídov — ethanolového extraktu čierneho korenia a vodného ethanolového extraktu cesnaku v priebehu jednoročného skladovania bez chladiarenských podmienok.

Práca mala za cieľ skúmať možnosti, ako dosiahnuť výrobky s dlhšou trvanlivosťou, stabilnou uchovateľnosťou výživovo významných látok, t. j. aj vitamínov a senzorickej príťažlivosti.

MATERIÁL A METÓDY

Na prípravu modelových vzoriek bravčového mletého mäsa s prídavkom dvoch typov fytoncídových látok bolo použité bravčové zadné mäso (100 kg), bravčové kože (5 kg), NaCl (1,6 kg) a nasledovné aditíva:

- a) ethanolový extrakt čierneho korenia riedený 96% ethanolom na skúmané koncentrácie: 0,0025% pre vzorku B a 0,0050% pre vzorku C;
- b) vodný extrakt cesnaku (1:2), riedený ďalej sterilnou destilovanou vodou na koncentrácie: 0,47% pre vzorku D a 0,70% pre vzorku E. Vzorka A slúžila ako kontrola a vzorka F obsahovala prídavok nižších koncentrácií obidvoch fytoncídov (0,0025% ethanolového extraktu čierneho korenia + 0,47% vodného extraktu cesnaku).

Podrobnejší popis prípravy vzoriek a schému technologického postupu sme uviedli v predchádzajúcom príspevku (Hozová et al., 1990).

Zmeny koncentrácie tiamínu, riboflavínu a vitamínu B₆ sme sledovali po príprave vzoriek (1. deň) a po 30, 60, 90, 180, 270 a 360 dňoch skladovania pri laboratórnej teplote ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Výsledky sme štatisticky vyhodnotili ($\bar{x}$, s, percento retencie, Studentov test) (Eckschlager et al., 1980) vzhľadom na koncentráciu sledovaných zložiek vo východiskovej surovine (S — bravčové zadné mäso).

1. Stanovenie tiamínu — tiochrómovou metódou podľa ČSN 56 0052;
2. Stanovenie riboflavínu — lumiflavínovou metódou podľa ČSN 56 0054;
3. Stanovenie vitamínu B₆ — mikrobiologickou metódou so *Saccharomyces uvarum* ATCC 9080 podľa ČSN 56 0056.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky retencie tiamínu, riboflavínu a vitamínu B₆ vo vzorkách bravčového mletého mäsa konzervovaného kombináciou zníženej intenzity termosterilizácie, prídavku fytoncídov a skladovania sú zhrnuté do tabuliek I—III.

I. Zmeny koncentrácie tiamínu v bravčovom mletom mäse s prídavkom fytoncídov počas jednoročného skladovania — Concentration changes of thiamine in minced pork meat with addition of phytoncides during one-year-storage

Označenie vzoriek	Piperín (extr. č. korenia) [%]	Cesnakový extrakt [%]	n						
				1			30		
				$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
S	—	—	10	$3,68 \pm 0,103$ 100					
A	—	—	4	$2,77 \pm 0,081$ 75,3					
B	0,0025	—	4	$2,72 \pm 0,089$ 73,9					
C	0,0050	—	4	$2,73 \pm 0,141$ 74,2					
D	—	0,47	4	$2,68 \pm 0,124$ 72,8					
E	—	0,70	4	$2,71 \pm 0,105$ 73,6					
F	0,0025	0,47	4	$2,65 \pm 0,075$ 72,0					
				$2,52 \pm 0,108$ 68,5			$2,53 \pm 0,100$ 68,8		

Analýzy stanovenia koncentrácie tiamínu dokumentujú jeho termosenzitivitu počas technologického procesu (Kyzlink, 1980). Surové bravčové mäso obsahovalo 3,68 mg tiamínu na 1 kg. Po sterilizácii modelových vzoriek (1. deň) sa koncentrácia znížila na hodnotu 2,77 mg/kg vo vzorkách bez aditív a aj po pridaní aditív sa celkový pokles hodôt pohyboval okolo 25 až 28 % bez zreteľného vplyvu prídavku piperínu (Hozová et al., 1989). Ako je z tab. I zrejme, po trojmesačnej etape skladovania klesla retencia tiamínu vo všetkých vzorkách približne o 3 %. Najviac zaznamenaný pokles retencie tiamínu bol vo vzorkách E konzervovaných s prídavkom 0,70 % cesnakového extraktu — na 72 % (o 9,5 %) po 90 dňoch skladovania. Vo vzorke F (0,0025 % piperínu + 0,47 % cesnakového extraktu) činil pokles v koncentrácii tiamínu 7,6 percenta. Testovanie Studentovým testom hodnotí tieto úbytky tiamínu ako rozdiel štatisticky vysoko významný.

V ďalšej fáze skladovacieho pokusu (po 180 dňoch) nastalo v niektorých vzorkách prechodné zvýšenie koncentrácie tiamínu (A—D o 32 až 39 %) oproti 90dňovému skladovaniu. Tento „nárast“ koncentrácie tiamínu sa v literatúre popisuje ako dodatočné uvoľnenie tiamínu z viazaných foriem v dôsledku skladovania (Rogowski et al., 1980; Nadežje, Perlín, 1983; Wilska, Zajac, 1983; Mikkelsen et al., 1984). Po 270 a 360dňovom skladovaní sa koncentrácia tiamínu ustálila na hodnotu strát okolo 60 % vzhľadom na východiskovú surovinu. Vplyv prídavku oboch typov fytoncídov nebol výrazný, celkové straty tiamínu po jednoročnom skladovaní bravčového mletého mäsa sa pohybovali okolo 60 %, čo zapadá do rozmedzia strát udávaných v literatúre pre analogický materiál ošetrovaný vyššou intenzitou termosterilizácie a časom skladovania (Kyzlink, 1980; Rogowski et al., 1980; Wilska, Zajac, 1983).

Riboflavín

Z dosiahnutých výsledkov zhrnutých do tab. II možno konštatovať vyššiu odolnosť riboflavínu voči technologickým operáciám v porovnaní s tiamínom. Koncentrácia riboflavínu vo východiskovej surovine bola 1,41 mg/kg. Termosterilizáciou ($F_0 = 2$) nastal minimálny úbytok tohto vitamínu vo všetkých typoch modelových vzoriek (retencia v intervale 95,7—99,3 %). Počas skladovania bol zaznamenaný pokles koncentrácie riboflavínu vo vzorkách A—C o 5,0 až 7,1 %. Tento pokles retencie ribo-

TIAMÍN [mg. kg ⁻¹]														
Čas skladovania [dni]														
60			90			180			270			360		
$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
2,60 ± 0,062	70,7		2,48 ± 0,083	67,4		3,75 ± 0,069	101,9		1,65 ± 0,058	44,8		1,45 ± 0,057	39,4	
2,55 ± 0,091	69,3		2,44 ± 0,072	66,3		3,63 0	98,6		1,53 ± 0,025	41,6		1,53 ± 0,029	41,6	
2,51 ± 0,087	68,2		2,41 ± 0,061	65,5		3,66 ± 0,035	99,5		1,63 ± 0,029	44,3		1,28 ± 0,025	34,8	
2,49 ± 0,080	67,7		2,41 ± 0,063	65,5		3,84 ± 0,046	104,3		1,73 ± 0,087	47,0		1,60 ± 0,058	43,5	
2,45 ± 0,100	66,6		2,36 ± 0,057	64,1		1,67 ± 0,055	45,4		1,65 0	44,8		1,60 ± 0,055	43,5	
2,47 ± 0,098	67,4		2,37 ± 0,069	64,4		1,48 ± 0,030	40,2		1,63 ± 0,029	44,3		1,45 0	39,4	

II. Zmeny koncentrácie riboflavínu v bravčovom mletom mäse s prídavkom fytoncídov počas jednoročného skladovania — Concentration changes of riboflavine in minced pork meat with addition of phytoncides during one-year-storage

Označenie vzoriek	Piperín (extr. č. korenia) [%]	Cesnakový extrakt [%]	n						
				1			30		
				$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
S	—	—	10	1,41 ± 0,032 100					
A	—	—	4	1,40 ± 0,040 99,3			1,38 ± 0,048 97,9		
B	0,0025	—	4	1,38 ± 0,042 97,9			1,37 ± 0,035 97,2		
C	0,0050	—	4	1,40 ± 0,037 99,3			1,37 ± 0,024 97,2		
D	—	0,47	4	1,37 ± 0,049 97,2			1,36 ± 0,036 96,5		
E	—	0,70	4	1,35 ± 0,035 95,7			1,35 ± 0,043 95,7		
F	0,0025	0,47	4	1,35 ± 0,041 95,7			1,34 ± 0,042 95,0		

flavínu bol Studentovým testom charakterizovaný pri vzorkách A (bez prídavku piperínu) a C (prídavok 0,005 % piperínu) ako štatisticky významný a pri vzorke B (prídavok 0,0025 % piperínu) ako štatisticky málo významný. Jednotlivé modelové vzorky sa navzájom po 90 dňoch skladovania v koncentrácii riboflavínu evidentne neodlišovali (rozdiel 0,03 mg/kg).

Vo vzorkách s prídavkom rôznych koncentrácií cesnakového extraktu (D—F) straty riboflavínu boli v rozmedzí od 11,6 do 14,4 %. Skladovaním sa hodnoty riboflavínu znížili o 5,6 až 6,3 % vo všetkých vzorkách. Analýza Studentovým testom tento pokles charakterizuje pri vzorke D ako štatisticky málo významný a pri vzorkách E a F ako štatisticky významný.

Po 180 dňoch skladovania sa zaznamenal „prírastok“ riboflavínu (0,7 až 7 %), ktorý do konca skladovacieho obdobia sa ešte zvýšil (13—25 percent). Tento jav, ktorý sme pozorovali aj v našich predchádzajúcich prácach (Uherová, Hozová, 1973—74; Hozová et al., 1989), podľa niektorých autorov možno pripísať nedostatočnému odstráneniu prítomných interferujúcich látok vznikajúcich počas tepelnej úpravy a skladovania (Kozioť, 1981). Vplyv rozdielného prídavku fytoncídnych látok sa v priebehu skúmaného času skladovania významne neprejavil.

III. Zmeny koncentrácie vitamínu B₆ v bravčovom mletom mäse s prídavkom fytoncídov počas jednoročného skladovania — Concentration changes of vitamin B₆ in minced pork meat with addition of phytoncides during one-year-storage

Označenie vzoriek	Piperín (extr. č. korenia) [%]	Cesnakový extrakt [%]	n						
				1			30		
				$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
S	—	—	4	3,80 ± 0,100 100					
A	—	—	4	3,70 ± 0,115 97,4			1,56 ± 0,052 41,0		
B	0,0025	—	4	3,20 ± 0,058 84,2			1,94 ± 0,219 51,0		
C	0,0050	—	4	2,60 0 68,4			1,92 ± 0,017 50,5		
D	—	0,47	4	3,20 ± 0,058 84,2			1,71 ± 0,064 45,0		
E	—	0,70	4	3,20 ± 0,980 84,2			1,54 ± 0,266 40,5		
F	0,0025	0,47	4	3,30 ± 1,380 86,8			3,10 ± 0,115 81,6		

RIBOFLAVÍN [mg. kg⁻¹]

Čas skladovania [dni]

60			90			180			270			360		
$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
1,35 ± 0,054	95,7		1,33 ± 0,029	94,3		1,45 ± 0,003	102,8		1,58 ± 0,004	112,1		1,57	0	124,1
1,34 ± 0,046	95,0		1,32 ± 0,024	93,6		1,51 ± 0,012	107,1		1,60 ± 0,006	113,5		1,63 ± 0,029		115,6
1,32 ± 0,029	93,6		1,30 ± 0,039	92,2		1,44 ± 0,005	102,1		1,55 ± 0,031	109,9		1,60	0	113,5
1,31 ± 0,033	92,9		1,28 ± 0,042	90,8		1,48 ± 0,031	104,9		1,61	0	114,2	1,73 ± 0,029		122,7
1,30 ± 0,033	92,2		1,27 ± 0,004	90,1		1,43 ± 0,006	101,4		1,57 ± 0,007	111,3		1,70	0	120,6
1,28 ± 0,023	90,8		1,26 ± 0,038	89,4		1,42 ± 0,013	100,7		1,50 ± 0,002	106,4		1,73 ± 0,029		122,7

Vitamín B₆

Tab. III poukazuje na značnú deštrukciu tohto vitamínu pri všetkých aplikovaných technologických postupoch. Surové bravčové mäso obsahovalo 3,8 mg vitamínu B₆ na 1 kg. Prvý deň po príprave a sterilizácii sa vo vzorke bez fytoncídov uchovalo 97,4 % vitamínu B₆, vo vzorkách s prídavkom piperínu bola retencia dosť rozdielna — s nižším prídavkom (0,0025 %) 84,2 %; s vyšším prídavkom (0,005 %) 68,4 %. Vo vzorkách s rozdielnym prídavkom cesnakového extraktu bola koncentrácia vitamínu B₆ rovnaká (ret. 84,2 %) a vo vzorke s kombinovanou aplikáciou obidvoch fytoncídov sa uchovalo 86,8 % vitamínu B₆. Po skladovaní (30 až 60 dní) nastal evidentný pokles koncentrácie vitamínu B₆ (viac ako 30%) a tento postupoval až do konca sledovaného času skladovania. Rozdielne prídavky ethanolového extraktu čierneho korenia sa prejavili asi 5% rozdielom v prospech nižšej použitej koncentrácie. Vplyv vodného extraktu cesnaku použitého v rozdielných koncentráciách sa evidentne neprejavil. Výsledky stanovenia vitamínu B₆ poukázali na skutočnosť, že tento vitamín je citlivý nielen na tepelný proces, ale sa markantne deštruuje aj skladovaním (cca 74 %).

VITAMÍN B₆ [mg. kg⁻¹]

Čas skladovania [dni]

60			90			180			270			360		
$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.	$\bar{x}$	s	%ret.
1,53	0	40,2	1,04 ± 0,121	27,4		1,23 ± 0,109	32,4		1,25 ± 0,058	32,9		1,01 ± 0,121	26,6	
1,77 ± 0,127	46,6		1,59 ± 0,081	41,8		1,53 ± 0,214	40,2		1,24 ± 0,092	32,6		1,08	0	28,4
1,68 ± 0,162	44,2		1,50	0	39,5	1,16 ± 0,104	30,6		0,99 ± 0,115	26,1		0,71 ± 0,109	18,7	
1,44	0	37,9	1,30 ± 0,219	34,2		1,82	0	47,9	1,17	0	30,1	1,15	0	30,3
1,68 ± 0,017	44,2		1,58	0	41,6	1,13 ± 0,144	29,7		1,25 ± 0,162	32,9		1,04 ± 0,300	27,4	
1,94 ± 0,231	51,1		1,48 ± 0,029	39,0		1,41 ± 0,069	37,1		1,35 ± 0,294	35,5		0,98 ± 0,139	25,8	

Z našich výsledkov vyplýva, že skúšaná kombinácia konzervačných metód vzhľadom na použitie zníženej intenzity termosterilizácie s fytoncídmi a relatívne dlhším časom skladovania ukázala sa ako perspektívna pre aplikáciu v potravinárskom priemysle. Po jednoročnom skladovaní skúšaný modelový výrobok si zachoval dobrú hygienickú, prijateľnú nutričnú a výbornú senzorickú kvalitu.

Literatura

- DAVÍDEK, J. — JANÍČEK, J. — POKORNÝ, J.: Chemie potravin. Praha, SNTL — Alfa 1983, 595 s.
- ECKSCHLAGER, K. — HORSÁK, J. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980, s. 13.
- GRZYBOWSKI, R. — URBAN, K.: Wpływ fitoncydów. Przem. spoż., 37, 1983, č. 12, s. 540—542.
- GRZYBOWSKI, R. — URBAN, K.: Wpływ fitoncydów. Przem. spoż., 37, 1983, č. 12, s. 540 až 542.
- GRZYBOWSKI, R. — LEWICKA, B.: Wpływ fitoncydów czosnku, cibuli i chrzanu na termiczna urazliwość wybranych gatunków drobnoustrojów. Przem. spoż., 40, 1987, č. 6, s. 165—166.
- HOZOVÁ, B. — ŠORMAN, L.: Skúmanie možnosti uchovateľnosti vitamínov B pri aplikácii netradičných metód konzervácie. Bull. PV, 28 (8), 1989, č. 1—2, s. 27—34.
- HOZOVÁ, B. — DRDÁK, M. — RAJNIAKOVÁ, A.: Vplyv netradičných metód konzervácie (fytoncidy a termosterilizácia) na mikrobiologické a nutričné vlastnosti potravín. Bull. PV, 28 (8), 1989, č. 3, (v tlači).
- HOZOVÁ, B. — DRDÁK, M. — RAJNIAKOVÁ, A. — TAKÁCSOVÁ, M. — KOLÁRIK, J.: Využitie fytoncidov pri konzervovaní mäsových produktov. Potravinárske Vědy, 8, 1990, č. 3, s.
- KOZYLIN, V.: Základy konzervace potravin. Praha, SNTL 1980, s. 516.
- KOZIOT, J.: Photochem. Photobiol., 132, 1971, s. 253.
- MIKKELSEN, K. — RASMUSSEN, E. L. — ZINCK, O.: Retention of vitamin B₁, B₂ and B₆ in frozen meats. Manuscript, 1984, č. 251, s. 778—781.
- NADĚJE, B. — PERLÍN, C.: Dynamika změn průmyslově vyráběných pokrmů při skladování. Prům. Potr., 34, 1983, s. 545—548.
- ROGOWSKI, B. — POPP, J. — KAISER, A.: Influence of storage conditions time and temperature on some compounds determining the nutritious value of sterilized meat dishes. Fleischwirtschaft, 60, 1980, s. 1226—1229.
- UHEROVÁ, R. — HOZOVÁ, B.: Zmeny obsahu riboflavínu počas tepelnej úpravy mäsa. In: Zbor. Prác ČHTF SVŠT 1973—74.
- WILSKA, J. — ZAJAC, J.: Effect of sterilization and storage of canned vegetable-meat products on stability of different forms of thiamin. Przem. spoż., 37, 1983, č. 11, s. 500—503; 477—478.
- ČSN 56 0052: Stanovení thiaminu. Praha, 1978.
- ČSN 56 0054: Stanovení riboflavínu. Praha, 1971.
- ČSN 56 0056: Stanovení vitamínu B₆ v poživatinách. Praha, 1981.

Došlo dňa 14. 2. 1990

ГОЗОВА, Б. — ДРДАК, М. — РАЙНИАКОВА, А. — ТАКАЧОВА, М. — КОЛАРИК, Й. (Химико-технологический факультет СВШТ, Братислава): В-витамины в нетрадиционно консервированных пищевых продуктах (пониженная интенсивность термостерилизации, добавка экстрактов из черного перца и чеснока). Potravinárske Vědy, 8, 1990 (4): 305—311.

Работа касается изучения влияния нетрадиционной комбинации методов консервирования, т. е. пониженной интенсивности термостерилизации ($\Phi_0 = 2$) и добавки фитонцидов: 1. черного перца (0,0025 и 0,0050 %), 2. чеснока (0,47 и 0,7 %), 3. комбинации черного перца и чеснока (0,0025 + 0,47 %) на некоторые питательные характеристики (витамины B₁, витамин B₂, витамин B₆) модельных продуктов из свинины в течение одногодичного хранения при лабораторной температуре. Полученные результаты свидетельствуют о значительных потерях витамина B₁ (25—60 %)

и витамина B₆ (3—80 %) в ходе тепловой обработки и хранения. Потери витамина B₂ были минимальными. Сопряженная микробиологическая и органолептическая оценка образцов вышла в пользу применения выбранной комбинации методов консервирования.

термостерилизация; фитонциды; пиперин; аллицин; витамин B₁; витамин B₂ витамин B₆

HOZOVÁ, B. — DRDÁK, M. — RAJNIAKOVÁ, A. — TAKÁCSOVÁ, M. — KOLÁRIK, J. [Faculty of Chemical Technology of the Slovak Institute of Technology, Bratislava]: *B-vitamins in nontraditionally preserved food (reduced intensity of thermosterilization, addition of extracts of black pepper and garlic)*. Potravinárské Vědy, 8, 1990 (4): 305—311.

The effect of nontraditional combination of preservation methods was studied, i. e. reducing the intensity of thermosterilization ($F_0 = 2$) and addition of phytoncides: 1) black pepper (0.0025 and 0.005 per cent), 2) garlic (0.47 per cent and 0.7 per cent), 3) combination of black pepper and garlic (0.0025 + 0.47 per cent), on some nutrition characteristics (thiamine, riboflavine, vitamin B₆) of the model products of pork meat during one-year-storage at the laboratory temperature. The obtained results suggested great losses of thiamine (25 to 60 per cent) and vitamin B₆ (3 to 80 per cent) during heat treatment and storing; the losses of riboflavine were minimal. Parallel microbiological and sensory evaluation of the samples favour the use of the chosen combination of preservation method.

thermosterilization; phytoncides; piperine; allicine; thiamine; riboflavine; vitamin B₆

HOZOVÁ, B. — DRDÁK, M. — RAJNIAKOVÁ, A. — TAKÁCSOVÁ, M. — KOLÁRIK, J. [Chemisch-technologische Fakultät der Slowakischen technischen Hochschule, Bratislava]: *B-Vitamine in unkonventionell konservierten Nahrungsmitteln (verminderte Intensität der Thermosterilisierung, Zusatz von Extrakten der Schwarzwurzel und des Knoblauchs)*. Potravinárské Vědy, 8, 1990 (4): 305—311.

Die Arbeit ist orientiert auf das Studium des Einflusses der unkonventionellen Kombination von Konservierungsmethoden, d. h. der verminderten Intensität der Thermosterilisierung ($F_0 = 2$) und des Zusatzes von Phytonizi den: 1. Schwarzwurzel (0,0025 und 0,005 %), 2. Knoblauch (0,47 und 0,7 %), 3. Kombination von Schwarzwurzel und Knoblauch (0,0025 + 0,47 %), auf einige Nährwertcharakteristiken (Thiamin, Riboflavin, B₆-Vitamin) bei Modellprodukten aus Schweinefleisch während einer einjährigen Lagerung bei Labortemperatur. Die gewonnenen Resultate haben auf bedeutende Verluste von Thiamin (25—60 %) und B₆-Vitamin (3—80 %) während der Hitzebehandlung und Lagerung hingewiesen. Verluste an Riboflavin waren gering. Die parallele mikrobiologische und sensorische Bewertung der Proben zeigte einen Vorteil der Anwendung der gewählten Kombination der Konservierungsmethoden.

Thermosterilisation; Phytonizide; Piperin; Allizin; Thiamin; Riboflavin; B₆-Vitamin

Adresa autorov:

RNDr. Bernadetta Hozová, Doc. Ing. Milan Drdák, CSc., Ing. Alica Rajniaková, CSc., Ing. Mária Takáčsová, CSc., Ing. Jozef Kolárik, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

DIETNÍ SOLI JAKO NÁHRADY KUCHYŇSKÉ SOLI

Jedním z negativních faktorů v naší výživě je vysoký příjem sodíku vyplývající z nadměrné spotřeby kuchyňské soli, chloridu sodného. Lékaři ho uvádějí do souvislosti se vznikem esenciální hypertenze (Haenel, 1987; Hejda, Ošancová, 1988), která ve vyspělých zemích postihuje 15 až 20 % dospělé populace, u starších skupin obyvatelstva dokonce 30 až 40 % lidí. Jejím důsledkem je zvýšené riziko postižení ischemickou chorobou srdeční, mozkovou mrtvicí a jinými onemocněními. Zdravotnické organizace v některých zemích proto vyhlásily kampaň za snižování spotřeby kuchyňské soli. Jedním z doporučení této kampaně je i používání tzv. dietních solí místo kuchyňské soli k dochucování pokrmů a jídel připravovaných v domácnostech a v dietním veřejném stravování.

Dietní soli jsou v podstatě slané chutnající směsi chloridu draselného a jiných solí a látek. Nahrazují kuchyňskou sůl buď částečně, je-li jejich součástí i chlorid sodný anebo jiné sodné soli, nebo úplně, není-li v nich obsažen žádný sodík. Dietní soli jsou určeny pro spotřebitele stížené esenciální hypertenzí, kteří jsou nuceni na doporučení lékaře omezovat příjem sodíku, a tedy kuchyňské soli prostřednictvím stravy. Jsou však vhodné i pro spotřebitele zdravé, kteří mají snahu preventivně se chránit před onemocněním esenciální hypertenzí.

Obecné požadavky na náhradu kuchyňské soli jsou následující (Ney, 1985b):

1. slaná chuť bez příliš rušivých pachutí;
2. pokud možno chlorid, aby náhrada byla i zdrojem chloru pro tvorbu žaludeční kyseliny;
3. nízká molekulární hmotnost;
4. úplná disociovatelnost v ionty ve vodném prostředí;
5. stabilita v kyselém prostředí;
6. netečnost vůči fermentačním procesům;
7. zdravotní nezávadnost;
8. nízká cena.

Těmto požadavkům se nejvíce blíží chlorid draselný, který se svými chemickými, fyzikálními i fyziologickými vlastnostmi nejlépe podobá chloridu sodnému (Ney, 1985a). Má výrazně slanou chuť, ale současně i silnou hořkou pachutí (Gillette, 1985; Lynch, 1987). K překrytí nebo alespoň zeslabení této pachuti je nutné kombinovat chlorid draselný s dalšími solemi a látkami, které výslednou chuť dietní soli jako celku co nejvíce přiblíží chuti kuchyňské soli. Nejvhodnější přídatnou solí je pochopitelně samotný chlorid sodný, použitelný ovšem jen v dietních solích, které jsou jen částečnou náhradou kuchyňské soli. Jako příměsi se dále používají (Lynch, 1987) více či méně slané, ale často i hořké, kovové či jinak chutnající draselné, hořečnaté, vápenaté i amonné soli některých anorganických kyselin (chlorovodíkové, sírové, fosforečné) a draselné (ale někdy i sodné) soli některých organických kyselin (citronové, mléčné, octové, jantarové, adipové, vinné, fumarové, mravenčí, některé z nich se používají i ve volné formě) a také kyseliny nebo jejich draselné soli ze skupiny nukleotidů (kyselina inosinová, guanylová, adenosinová). Z dalších látek používaných jako přísady do dietních solí ke zmírnění hořké pachuti a ke zvýraznění slané chuti chloridu draselného to jsou ještě kyselina glutamová a její soli, některé druhy koření, bílkovinné hydrolyzáty (z droždí, živočišného kolagenu), škrob a některé sacharidy. Přidávají se i látky, které brání vlhnutí, slepování a hrudkovatění dietních solí, např. silikagel, hliníkokřemičitan sodný, fosforečnan vápenatý aj.

Uvedme tu několik příkladů složení komerčních dietních solí:

Salnatrex (Spofa): 60 % chloridu draselného + 10 % mravenčanu vápenatého + 10 % chloridu amonného + 10 % citrátu draselného + 7 % kyseliny glutamové + 3 % mravenčanu hořečnatého.

Sanisol (Haenel, 1987): 66 % chloridu draselného + 24 % chloridu amonného + 5 % octanu amonného + 5 % rozpustného škrobu.

Redi-só (Reanal): 55 % chloridu draselného + 43 % citrátu draselného + 2 % glutamátu hořečnatého.

Asana (Bundesverband, 1986): 69,0 % chloridu draselného + 9,5 % sorbitu + 9,0 % monohydrogen-fosforečnanu vápenatého + 5,0 % glutamátu draselného (s 1 molekulou vody) + 4,5 % síranu vápenatého (s 2 molekulami vody) + 2,0 % kyseliny adipové + 1,0 % silikagelu.

Sina (Austria Codex): 52,5 % chloridu draselného + 12,5 % citrátu draselného + 6,6 % glutamátu hořečnatého + 1,2 % uhlíčitanu hořečnatého + 6,0 % citrátu vápenatého + 20,7 % škrobu „Sirona“ + 0,5 % aerosilu.

Morton's Lite Salt (Haenel, 1987): 50 % chloridu draselného + 50 % chloridu sodného.

Mineral Salt (Haenel, 1987): 65 % chloridu sodného + 25 % chloridu draselného + 10 % síranu hořečnatého.

Z četných patentů jmenujme jako příklad alespoň patent SRN (Möschl, Vogel et al., 1982) obsahující 24 receptur částečných nebo úplných náhrad kuchyňské soli různého složení, obsahující 22,5 až 80 % chloridu draselného, 0 až 50 % chloridu sodného, 0 až 35 % síranu draselného, 1 až 8 % glutamátu draselného (sodného), 4 až 30 % sacharosy, 0,1 až 1,0 % vhodných nukleotidů, příp. i malá množství draselných, vápenatých a hořečnatých solí různých organických kyselin a silikagelu.

Byly navrženy i dietní soli, které neobsahují žádný chlorid draselný, ani žádnou sodnou sůl. Jejich hlavní složkou je chlorid amonný (Bishop, Harper, 1988).

Postup výroby dietních solí jsou různé (Möschl, Vogel et al., 1982). Velmi jemně práškovité a zcela homogenní náhrady se získají sublimačním sušením roztoku surové směsi solí. Práškovité se vyrábějí mísením, mletím a prosíváním surové směsi solí. Hrubě krystalické se připravují odpařováním roztoku surové směsi za tepla a sníženého tlaku. Granulované náhrady se vyrábějí zvlhčením surové směsi, mírným vysušením a prosetím.

Jako náhrady kuchyňské soli byly navrženy i určité slané chutnající látky bílkovinné povahy, peptidy a aminokyseliny. Jejich slaná chuť se zvýrazňuje kombinací s chlořovodíkem, tedy formou hydrochloridu. Výběr se proto zužuje jen na zásadité peptidy a aminokyseliny, navíc málo hydrofobní, aby provázecí hořká pachut, jejíž intenzita roste s hydrofobností jejich molekul, byla co nejmenší. Jako nejvhodnější se ukázal 1-ornithyltaurin-hydrochlorid (Tada, Shinoda et al., 1984) a 1-histidin-hydrochlorid (Ney, 1985c). Doporučen byl i glykokolamid v kombinaci s různými anorganickými i organickými kyselinami (Kemp, 1978).

Zatím se nepodařilo objevit či sestavit náhradu kuchyňské soli, přesněji chloridu sodného, která by se mu svými vlastnostmi dokonale vyrovnala. Dietní soli jsou vhodné především jako stolní sůl k dochucování hotových jídel a pokrmů, jen některé z nich i k solení surovin a polotovarů před jejich vlastním průmyslovým zpracováním či kuchyňskou úpravou, zejména tepelnou. Vlivem zvýšených teplot a podmínek prostředí (např. kyselého) může totiž u některých dietních solí k rozkladu či vedlejším reakcím méně stabilních složek a ke zhoršení nebo posunu předpokládané chuti. Navržené dietní soli proto vyžadují přísné hygienické a senzorické přezkoušení a zhodnocení a také vymezení použitelnosti. Slaná chuť dietních solí se posuzuje senzoricky profilovou analýzou paralelně se slanou chutí kuchyňské soli (Gillette, 1985), a to předběžně ve vodných roztocích, definitivně pak ve vlastních jídlech a pokrmech, neboť výsledné chuťové vjemy závisejí na prostředí, tj. na druhu a složení pokrmů. Důležité je i hledisko ekonomické, neboť každá dietní sůl je dražší než vlastní kuchyňská sůl. Rozhodující je ovšem míra omezení příjmu sodíku a tedy kuchyňské soli daná doporučením lékaře, který preparát z daného sortimentu dietních solí je pro konzumenta z hlediska jeho zdravotního stavu vhodný. Přitom je samozřejmě nutné věnovat pozornost i možným zdravotním důsledkům zvýšeného příjmu draslíku (Meneely, Battarbee, 1976; Riccardella, Dwyer, 1985), které mohou být jak prospěšné (příznivá změna poměru sodíku k draslíku přijímaných ve stravě), tak i rizikové (hyperkalémie, toxicita draslíku).

Literatura

- BISHOP, M. F. — HARPER, H. W.: Salt substitute. PCT International Patent Application WO 88/09 131 A1 (1988).
GILLETTE, M.: Flavor effects of sodium chloride. *Fd Technol.*, 39, 1985, č. 6, s. 47—52.
HAENEL, H.: Zu Beziehungen zwischen Kochsalzverzehr und Gesundheit. *Ernährung*, 11, 1987, č. 3, s. 163—171.
HEJDA, S. — OŠANCOVÁ, K.: Kuchyňská sůl a krevní tlak. *Potravinářské Vědy*, 6, 1988, č. 2, s. 151—158.

- KEMP, J. A.: Sodium chloride flavour substitute composition and use thereof. Patent specification 1531 349 (1978).
- LYNCH, N. M.: Insearh of the salty taste. *Fd. Technol.*, 41, 1987, č. 11, s. 82—86.
- MENEELY, G. R. — BATTARBEE, H. D.: Sodium and potassium. *Nutr. Rev.*, 34, 1976, č. 8, s. 225—235.
- MÖSCHL, G. — VOGEL, R. — HÄRTNER, H.: Salzgemisch, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung. Offenlegungsschrift DE 31 07 800 A1, SRN 1982.
- NEY, K. H.: Kochsalz und Kochsalzersatz. *Gordian*, 85, 1985a, č. 1/2, s. 19—21.
- NEY, K. H.: Kochsalz und Kochsalzersatz als Konservierungsmittel. *Gordian*, 85, 1985b, č. 3, s. 42—46.
- NEY, K. H.: L-histidinhydrochlorid als Kochsalzersatz. *Gordian*, 85, 1985c, č. 7/8, s. 147—149.
- RICCARDELLA, D. — DWYER, J.: Salt substitutes and medicinal potassium sources: Risks and benefits. *J. Amer. diet. Assoc.*, 85, 1985, č. 4, s. 471—474.
- TADA, M. — SHINODA, I. — OKAI, H.: 1-ornithyltaurine, a new salty peptide. *J. agr. Fd. Chem.*, 32, 1984, č. 5, s. 992—996.
- BUNDESVERBAND DER DIÄTETISCHEN LEBENSMITTELINDUSTRIE: Grüne Liste 1986. Austria codex. 1983—1984.
- REANAL Finomvegyszergyár. Budapest.
- SPOFA, k. p., Praha: Salnatrex, dietní sůl.

Adresa autora:

Ing. Antonín Kopecký, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Radiová 7, 102 31 Praha 10

**ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÁ
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ
PRO ZEMĚDĚLSTVÍ**

VĚDECKÝ ČASOPIS

Potravinářské vědy

Ročník 8 (26), Praha 1990

VEDECKÝ ČASOPIS

Potravinářské vědy

Vědecký časopis

POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY

Redakční rada: prof. ing. Jiří Dávišek, DrSc., člen korespondent ČSAV (předseda), ing. Miloslav Adam, CSc., prof. ing. Gabriela Basařová, DrSc., doc. ing. Miroslav Dědek, DrSc., MUDr. Stanislav Hejda, DrSc., doc. ing. Jiří Holas, CSc., ing. Jiřina Houšová, CSc., ing. Josef Mládek, CSc., doc. ing. Petr Pipek, CSc., prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., doc. ing. Jaroslav Prugar, DrSc., ing. Alexander Szokolay, DrSc., ing. Zeno Šimůnek, CSc., doc. ing. Bohumil Škárka, CSc.

Vedoucí redaktorka RNDr. Marcela Braunová

© Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha 1990

- Bobek P., Ginter E., Jurkovičová M., Babala J., Ozdín E., Červený J.: Dlhodobý hypolipemický efekt hľivy ústřicovitej u sýrskeho škrečka s hyperlipoproteinémiou
Долгосрочный гиполлипемический эффект гриба *Pleurotus ostreatus* сирийского хомяка с гиперлипопропротеинемией
Long-term hypolipemic effect of oyster mushrooms in hyperlipoproteinaemic Syrian hamsters
Langfristiger hypolipämischer Effekt des Austernseitlings beim syrischen Hamster mit Hyperlipoproteinämie 67
- Blahovec J., Patočka K., Lejčková K., Janál R., Míča B.: Mechanické vlastnosti bramborových hlíz a složení jejich základních částí
Механические свойства клубней картофеля и состав их основных частей
Mechanical properties of potato tubers and the composition of their main parts
Mechanische Eigenschaften der Kartoffelknollen und Zusammensetzung ihrer Grundbestandteile 199
- Brát J., Hauer E., Marr R., Hartl J.: Kinetika reaktivní extrakce kyseliny mléčné z modelových roztoků
Кинетика реактивной экстракции молочной кислоты из модельных растворов
Kinetics of reactive extraction of lactic acid from model solutions
Kinetik der Reaktivextraktion von Milchsäure ($C_3H_6O_3$) aus den Modellösungen 273
- Brát J., Zajíc J.: Hodnocení kinetiky hydrogenace tuků
Оценка кинетики гидрогенизации жиров
Evaluation of the kinetics of hydrogenation of fats
Bewertung der Kinetik der Fetthydrierung 177
- Dudášová S., Šorman L., Dudáš J., Hozová B., Rajniaková A.: Určenie optimálnych parametrov kombinácie ionizujúceho žiarenia a termosterilizácie vzhľadom na senzorickú hodnotu
Определение оптимальных параметров в комбинации ионизирующего излучения и термостерилизации при учете органолептической оценки
Determination of the optimal parameters of the combination of ionizing radiation and thermosterilisation on sensory value
Bestimmung der optimalen Parameter der Kombination der Ionisationsstrahlung und Hitzesterilisation hinsichtlich des sensorischen Wertes 191
- Hajšlová J., Demnerová K., Pudil F., Tomšej T., Holadová K., Tahtah W., Davídek J.: Vliv pentachlorofenolu na kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*
Воздействие пентахлорфенола на дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*
The effect of pentachlorophenol on the *Saccharomyces cerevisiae* yeasts
Einfluss von Pentachlorphenol auf die Hefepilze *Saccharomyces cerevisiae* 35
- Hajšlová J., Poustka J., Kocourek V., Davídek J.: Využití gelové permeační chromatografie při stanovení kontaminantů v biologickém materiálu
Использование геловой продускной хроматографии при определении загрязнителей в биологическом материале
Use of gel permeation chromatography in the detection of contaminants in biological material
Ausnutzung der Gelpermeationschromatographie bei der Bestimmung von Kontaminanten im biologischen Material 241
- Hozová B., Drdák M., Rajniaková A., Takácsová M., Kolárik J.: Využitie fytoncidov pri konzervovaní mäsových produktov
Использование фитонцидов при консервировании мясных продуктов
The use of phytoncides during the preservation of meat products
Ausnutzung von Phytoniziden bei der Konservierung von Fleischprodukten 185
- Hozová B., Drdák M., Rajniaková A., Takácsová M., Kolárik J.: B vitamíny v netradične konzervovaných potravinách (znížená intenzita termosterilizácie, prídavok extraktov čierneho korenia a cesnaku)
В-витамины в нетрадиционно консервированных пищевых продуктах (пониженная интенсивность термостерилизации, добавка экстрактов из черного перца и чеснока)
B-vitamins in nontraditionally preserved food (reduced intensity of thermosterilization, addition of extracts of black pepper and garlic)
B-Vitamine in unkonventionell konservierten Nahrungsmitteln (verminderte

- Intensität der Thermosterilisierung, Zusatz von Extrakten der Schwarzwurzel und des Knoblauchs] 305
- Hozová B., Rajniaková A., Šorman L.: Predĺženie skladovateľnosti ne-tradične konzervovaných potravín (semiseptické balenie — pasterácia — glycín — chladiarenské skladovanie)
Продление срока сохранности продуктов питания консервированных не-традиционным способом (полуасептическая упаковка — пастеризация — глицин — холодильное хранение)
Prolongation of storage life of non-traditionally preserved foods (semiseptic packing — pasteurization — glycine — cool storage)
Verlängerung der Lagerungsfähigkeit der nichttraditionell konservierten Lebensmittel (semiseptische Verpackung — Pasteurisation — Glyzin — Lagerung in Tiefkühlanlagen) 93
- Jeschke J.: Tlakové ztráty při dopravě hrubě mletých mas přímým potrubím
Потери давления при транспортировке грубоизмельченного мяса по прямому трубопроводу
Pressure loss during transport of coarsely comminuted meats in a straight pipeline of circular cross section
Druckverluste beim Transport von groß zerkleinerten Massen mittels direkter Rohrleitung 295
- Kratochvíl J., Dědková M., Holas J.: Korelační vztahy mezi jakostními ukazateli potravinářské pšenice
Корреляционные отношения между качественными показателями пищевой пшеницы
Correlations between qualitative parameters of bread wheat
Korrelationsbeziehungen zwischen den Qualitätsmerkmalen des Lebensmittelweizens 81
- Krkošková B., Dudíková Z.: Gélotvorné vlastnosti globínových přípravkov
Желатинообразующие свойства глобинных препаратов
Gel-forming properties of the globin preparations
Gelbildene Eigenschaften der Globinpräparate 59
- Míková K., Řeřichová M., Pešek M., Barák L.: Radiační ošetření vybraných výrobků drůbežářského průmyslu
Радиационная обработка отдельных видов продукции птицепрома
Radiation treatment of the selected products of poultry industry
Bestrahlung ausgewählter Produkte der Geflügelindustrie 25
- Mirchi R., Kmínková M., Dědek M.: Přenos ¹³⁷Cs do mléčných produktů a mléčných frakcí
Перенос ¹³⁷Cs в молочные продукты и молочные фракции
Transfer of ¹³⁷Cs to dairy products and milk fractions
Übertragung von ¹³⁷Cs in Milchfraktionen und -produkte 51
- Pípek P., Sinevič V.: Vliv přídavku vody a soli na reologické chování des-integrovaného masa
Воздействие добавки воды и соли на реологические свойства дезинтегрированного мяса
The effect of water and sodium chloride addition on rheological behaviour of desintegrated meat
Einfluss des Zusatzes von Wasser und Salz auf rheologische Verhalten des desintegrierten Fleisches 1
- Pokorný J., Dlasková Z., Matějček J., Dáviděk J., Valentová H., Březina P.: Změny sušeného mléka pro kojeneckou a dětskou výživu Sunar během skladování
Изменения сушеного молока для грудного и детского питания СУНАР в течении его хранения
Changes in the Sunar milk powder for infants nutrition during storage
Veränderungen der Trockenmilch für Säuglings- und Kinderernährung Sunar während der Lagerung 103
- Polák P.: Složení živočišných a mikrobiálních syřidel
Состав животных и микробиальных сычужных ферментов
The composition of animal and microbial rennets
Zusammensetzung tierischer und mikrobieller Käselabe 283

- Prašovská M., Korimová E., Sviatko P., Pavlovová D.: Analýza chemického zloženia hovädzieho mäsa získaného mechanickou separáciou
Анализ химического состава говядины, полученной механической сепарацией
The analysis of chemical composition of beef meat obtained by mechanical separation
Analyse der chemischen Zusammensetzung des durch mechanische Separation gewonnenen Rindfleisch
131
- Skrivan P., Strnad Z.: Izolace enzymového preparátu sójové lipoxygenasy-II pro použití v potravinářství
Изолирование ферментного препарата соевой липоксигеназы-II для применения в пищевой промышленности
Isolation of an enzymic preparation of soybean lipoxygenase-II to be used in the food industry
Isolation des Enzympräparats der Sojalipoxygenase-II zur Verwendung in der Nahrungsgüterwirtschaft
261
- Strmisková G., Dubravický J., Bánhegyiová E.: Minerálne zloženie hlavy ústřicovitej
Минеральный состав вешенки обыкновенной
Mineral composition of oyster mushroom
Mineralzusammensetzung des Austernseitlings
149
- Šesták J., Kočí S., Kubešová A., Houška M.: Přestup tepla a tlaková diference při chlazení tvarohu v trubkovém chladiči se statickými směšovači
Теплопередача и нагнетательная разность при охлаждении творога в трубчатом холодильнике со статическими смесителями
Transfer of heat and pressure difference during the cooling of curd in the pipe cooler with static blenders
Wärmeübergang und Druckdifferenzen bei Quarkkühler mit statistischen Mischvorrichtungen
119
- Šimko P., Erthner L.: Stanovenie reziduálneho cyklohexánu v kvapalných údiacich preparátoch UTP-1
UTP-1
Detection of residual cyclohexane in liquid smoking additives UTP-1
Определение остаточного циклогексана в жидких копильных препаратах
Bestimmung des residualen Zylohexans in flüssigen Räucherpräparaten UTP-1
289
- Takácsová M., Drdák M., Šimek I., Szalai P.: Sledovanie antioxi-dačných účinkov cesnakového extraktu v rastlinnom oleji
Изучение антиокислительных воздействий чесночного экстракта в растительном масле
Investigation of antioxidant effects of garlic extract in vegetable oil
Verfolgung der Antioxydationswirkungen des Lauchextrakts im Pflanzenöl
141
- Vacková O., Loučka M., Hrdlička J.: Parametry hydrolýzy při výrobě pektinu
Параметры гидролиза при производстве пектина
Parameters of hydrolysis in the production of pectin
Hydrolysenparameter der Pektinproduktion
167
- Valentová H., Pokorný J., Davídek J., Strejček F.: Hodnocení změn jakosti dehydrovaného drůbežního masa a dehydrované drůbeží polévky s použitím dvou analytických ukazatelů
Оценка изменений качества обезвоженных мяса птицы и куриного супа с помощью двух аналитических показателей
Evaluation of changes in quality of dehydrated poultry meat and dehydrated poultry soup using two analytical parameters
Bewertung der Qualitätsumwandlungen des dehydrierten Geflügelfleisches und der dehydrierten Geflügelsuppe unter Anwendung von zwei analytischen Kennziffern
11
- Voldřich M., Kyzlink V., Havráňková H., Hrdlička J.: Vliv sterilačního režimu na obsah kyanovodíku v kompotech z peckového ovoce
Воздействие режима стерилизации на содержание сенильной кислоты в компотах косточковых плодов
The effect of sterilization regime on the hydrogen cyanide content in sterilized stone fruit
Einfluss des Sterilisationsregimes auf Gehalt an Zyanwasserstoff in Steinobstkompoten
43

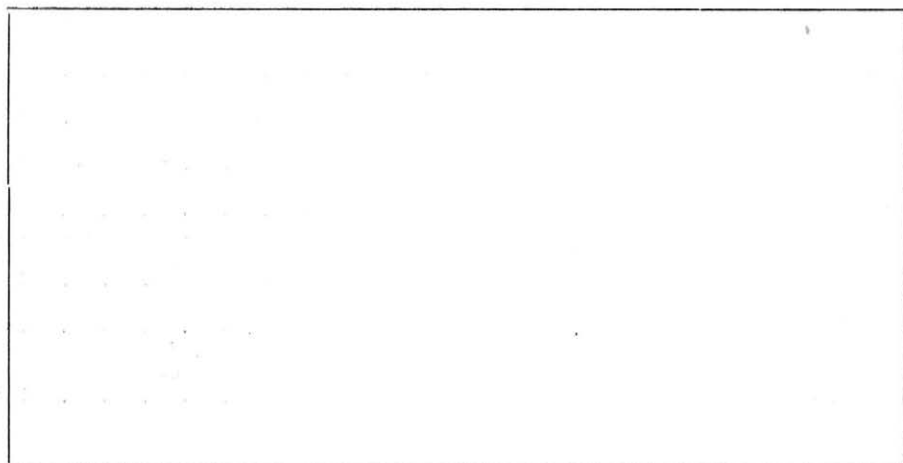
Voldřich M., Rashed S. M., Vrbová E., Marek M.: Enzymová potenciometrická elektroda pro stanovení kyanogenních glykosidů peckového ovoce Ферментный потенциометрический электрод для определения цианогенных гликозидов косточковых плодов An enzymic potentiometric electrode for assays of cyanogenic glycosides in stone-fruits Enzym-potentiometrische Elektrode zur Feststellung kyanogenischer Glykosiden von Steinobst	253
Vrbová E., Marek M., Březina P.: Stanovení D-glukosy, sacharosy a laktosy pomocí enzymové elektrody na D-glukosu Определение D-глюкозы, сахарозы и лактозы при помощи ферментативного электрода на D-глюкозу Determination of D-glucose, saccharose and lactose with the help of enzyme electrode for D-glucose Die Bestimmung der D-Glukose, Sacharose und Laktose mit Hilfe der Enzym-elektrode auf D-Glukose	161
KRÁTKÁ SDĚLENÍ	
Koman V.: Možnosti širšieho využitia výsledkov adsorpčno-chromatografických analýz (TLC) v oblasti silíc a éterických olejov	223
PŘEHLEDY	
Davídková E., Dostálová J.: Vliv různých faktorů potravinového substrátu na intenzitu sladké chuti náhradních sladidel	227
Kopecký A.: Kuchyňská sůl v lidské výživě	156
Kopecký A.: Dietní soli jako náhrady kuchyňské soli	312
Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA	
Davídková E., Fiedlerová V., Holasová M.: XX. sympozium o nových směrech výroby a hodnocení potravin	77
Marek M.: Biotechnologické spektrum VŠCHT v Praze	65
Schwarz W.: XXVIII. seminář z technologie a analytiky tuků	226
ŽIVOTNÍ JUBILEA	
Pokorný J., Čmolík J.: K životnímu jubileu ing. M. Malenického	222
RECENZE	
Kvasničková A.: M. Yalpani — Polysaccharise: Syntheses, modifications and structure/property relations	58
Pípek P.: M. Houška — Vybraná inženýrská data pro potravinářský průmysl: maso, masné výrobky a polotovary	165
Pokorný J.: M. Rasta, R. Seppäen, L.-R. Knuts, R.-L. Karvetti, P. Varo — Nutrient composition of foods — Rauko-sineiden ravintoainesisältö — Livsmedlens näringsinnehall	10
Pokorný J.: D. B. Min, T. H. Smouse (Eds) — Flavor chemistry of lipid foods	148
Pokorný J.: R. Huopalahti, H. Kallio, A. Lapveteläinen (Eds) — Triacylglycerols and nutrition. Research status and future	252
Pokorný J.: Sensorik und Lebensmittelqualität	271
Pokorný J.: Food microstructure, food structure	282
Pokorný J.: M. Meilgaard, G. V. Civille, B. T. Carr — Sensory evaluation techniques	288

CONTENTS

Hajšlová J., Poustka J., Kocourek V., Davídek J.: Use of gel permeation chromatography in the detection of contaminants in biological material	251
Voldřich M., Rashed S. M., Vrbová E., Marek M.: An enzymic potentiometric electrode for assays of cyanogenic glycosides in stone-fruits	260
Skřivan P., Strnad Z.: Isolation of an enzymic preparation of soybean lipoxygenase-II to be used in the food industry	271
Brát J., Hauer E., Marr R., Hartl J.: Kinetics of reactive extraction of lactic acid from model solutions	281
Polák P.: The composition of animal and microbial rennets	287
Šimko P., Erthner E.: Detection of residual cyclohexane in liquid smoking additives UTP-1	293
Jeschke J.: Pressure loss during transport of coarsely comminuted meats in a straight pipeline of circular cross section	304
Hozová B., Drdák M., Rajniaková A., Takácsová M., Kolárik J.: B-vitamins in nontraditionally preserved food (reduced intensity of thermosterilization, addition of extracts of black pepper and garlic)	311

INHALT

Hajšlová J., Poustka J., Kocourek V., Davídek J.: Ausnutzung der Gelpermeationschromatographie bei der Bestimmung von Kontaminanten im biologische Material	251
Voldřich M., Rashed S. M., Vrbová E., Marek M.: Enzym-potentiometrische Elektrode zur Feststellung kyanogener Glykosiden von Steinobst	260
Skřivan P., Strnad Z.: Isolation des Enzympräparats der Sojalipoxygenase-II zur Verwendung in der Nahrungsgüterwirtschaft	271
Brát J., Hauer E., Marr R., Hartl J.: Kinetik der Reaktivextraktion von Milchsäure ($C_3H_6O_3$) aus den Modellösungen	281
Polák P.: Zusammensetzung tierischer und mikrobieller Käselabe	287
Šimko P., Erthner E.: Bestimmung des residualen Zyklohexans in flüssigen Räucherpräparaten UTP-1	293
Jeschke J.: Druckverluste beim Transport von grob zerkleinerten Massen mittels direkter Rohrleitung	304
Hozová B., Drdák M., Rajniaková A., Takácsová M., Kolárik J.: B-Vitamine in unkonventionell konservierten Nahrungsmitteln (verminderte Intensität der Thermosterilisierung, Zusatz von Extrakten der Schwarzwurzel und des Knoblauchs)	311



Rukopisy odevzdány k tisku 14. 8. 1990 — Podepsáno k tisku 14. 11. 1990
Vědecký časopis POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY • Vydává Československá akademie země-
dělská — Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství • Vychází ve 4 číslech
ročně • Redaktorka RNDr. Marcela Braunová • Redakce: 120 56 Praha 2, Slezská 7,
telefon 25 75 41 • Vytiskly OSTRAVSKÉ TISKÁRNÝ, s. p., provoz 21, Ostrava 1, Novi-
nářská 7 • © Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha 1990

Rozšiřuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace
PNS, pošta, doručovatel a PNS — ÚED Praha, závod 01 — AOT, Kovpakova 26, 160 00
Praha 6; PNS — ÚED Praha, závod 02, Obránců míru 2, 656 07 Brno; PNS — ÚED Pra-
ha, závod 03, Gottwaldova tř. 206, 709 90 Ostrava 9. Objednávky do zahraničí vyřizuje
PNS — ústřední expedice a dovoz tisku Praha, závod 01, administrace vývozu tisku,
Kovpakova 26, 160 00 Praha 6