VĚDECKÝ
ČASOPIS

Potravinářské vědy

3

ROČNÍK 9
PRAHA 1991
ISSN 0232-0568

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÁ
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ
PRO ZEMĚDĚLSTVÍ

Řídí redakční rada: ing. Zeno Šimůnek, CSc. (předseda), ing. Miloslav Adam, CSc., ing. Luisa Benešová, prof. ing. Dušan Čurda, CSc., ing. Jiřina Houšová, CSc., ing. Vladimír Hušek, CSc., prof. ing. Ivo Ingr, DrSc., ing. Milan Kováč, CSc., prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., prof. ing. Alexander Príbela, DrSc., doc. ing. Mojmír Rychtera, CSc., MUDr. Bohumil Turek, CSc., ing. Jaroslav Vígner, CSc.

Vedoucí redaktorka RNDr. Marcela Braunová

OBSAH

Pokorný J., Houška M., Pokorný D., Kubešová A., Vierecklová M., Jasná E., Davídek J., Holas J.: Vztahy mezi ukazateli senzorické jakosti a mechanických vlastností křehkého chleba vyrobeného extruzní technologií 161
Macháčková M., Šimánková J., Marek M.: Příprava a využití enzymové elektrody na stanovení vitamínu C 173
Pipek P., Němcová V., Prokůpková L., Sojková Š.: Snížení obsahu sodíkových iontů v marinovaných rybách 179
Houška M., Jeschke J., Šabata D., Pokorný J.: Vztah mechanické pevnosti a textury sýra Niva 187
Mirchi R., Kmínková M.: Distribuce ^{65}Zn uměle přidaného do mléka a mléčných frakcí 197
Brát J., Zajíc J., Gamse T., Marr R.: Sledování vysokotlaké extrakce surového řepkového lecitinu pomocí CO_2 203
Hozová B., Černá J., Bátorová R.: Využitie kultúr propiónových baktérií pri fortifikácii kyslej kapusty folacínom 211
Brož F., Blahovec J., Doux C.: Hodnocení šťávy řepy salátové získané odstředěním 219
Karovičová J., Polonský J., Príbela A., Šimko P.: Stanovenie syntetických farbív kapilárnou izotachoforézou 227
PŘEHLEDY
Šimko P.: Vznik, vlastnosti, stanovenie a výskyt patulinu v potravinách . . 235

Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA
Pokorný J.: Aróma potravin 178
Konířová L.: Chemie, technologie a analýza tuků a olejů 226

RECENZE
Pokorný J.: Street Foods 196
Pokorný J.: Busch L. (Ed.) — Risk assessment of cooked food mutagens . 234

CONTENTS

Pokorný J., Houška M., Pokorný D., Kubešová A., Vierecklová M., Jasná E., Davídek J., Holas J.: Relations between attributes of the sensory texture quality and mechanical properties of flat crips bread produced by extrusion technology 161
Macháčková M., Šimánková J., Marek M.: Preparing and using the enzyme electrode for the determination of vitamin C 173
Pipek P., Němcová V., Prokůpková L., Sojková Š.: Reduction of sodium content in the marinated fish 179
Houška M., Jeschke J., Šabata D., Pokorný J.: Relationship between mechanical strength and texture in the Niva cheese 187

RELATIONS BETWEEN ATTRIBUTES OF THE SENSORY TEXTURE QUALITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF FLAT CRISP BREAD PRODUCED BY EXTRUSION TECHNOLOGY

J. Pokorný, M. Houška, D. Pokorný, A. Kubešová, M. Vierecklová, E. Jasná, J. Davídek, J. Holas

POKORNÝ, J. — HOUŠKA, M. — POKORNÝ, D. — KUBEŠOVÁ, A. — VIERECKLOVÁ, M. — JASNÁ, E. — DAVÍDEK, J. — HOLAS, J. (Institute of Chemical Technology, Research Institute for Food Industry, and Research Institute for Milling and Baking Technology, Prague): *Relations between attributes of the sensory texture quality and mechanical properties of flat crisp bread produced by extrusion technology.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 161—171.

Flat crisp bread produced on a double-screw extruder Continua 58 from wheat, rye or barley flour with eventual addition of wheat bran was evaluated by sensory profile analysis and with use of the Instron Type 1140 machine, and some mechanical properties were measured. Linear, statistically significant relationships were found between various sensory attributes and mechanical properties. The relations between the overall texture quality determined by the sensory analysis (using graphical or category scales) and different mechanical properties possessed particularly high correlation coefficients so that the sensory analysis can be replaced by the instrumental measurement in certain degree.

flat crisp bread; extrusion; mechanical properties; sensory profile; texture; Instron 1140

The texture has become one of the most important attributes of food quality in the last decades in countries with developed life standard and developed food industry (Gormley, 1984) so that more and more attention is paid to its determination (Moskowitz, 1987). For this purpose either methods of the sensory analysis or various instrumental methods are used (Moskowitz, 1987; Adam, 1981) but relations between results of the two types of methods are not simple because both evaluations are influenced by various factors, and often the former or the latter method is unsuitable and/or unreliable (Sherman, 1977). In addition to it, there exists a basic difference between the two approaches as the instrumental methods are suitable for the determination of intensities of stimuli while the sensory methods are suitable for the determination of both intensities and acceptabilities of percepts. The texture determination is particularly important in foods with less pregnant flavour or even flavour neutral where the consumer concentrates his or her attention on tactile and kinesthetic percepts instead on those mediated by the senses of the taste or the smell. In these cases it is possible to speak on the "physical flavour" (Towler, Cooper, 1979; Izutsu, Wani, 1985).

Bread belongs to foods in the case of which the texture is particularly important so that this product is being rejected by the consumer as unacceptable mostly on the basis of texture defects and not of the defects of flavour. Therefore, methods were developed for the determination of bread texture both by the sensory analysis or by instrumental methods, mainly with use of the Instron apparatus. Good agreement was observed between the compressibility by Instron and the hardness perceived by pressing between fingers or by biting (Abu-Shakra, Sherman, 1984). For the evaluation of textural changes in bread during the storage this method of sensory texture profiling was found useful, and some attributes determined were in acceptable agreement with the results obtained with Instron (Stöllman, Lundgren, 1987).

The texture is still more useful, compared with ordinary bread, in case of flat crisp bread produced by extrusion processes (Poskočilová, Holas, 1975; Holas, Poskočilová, 1986a), where it is considered as more important than the flavour. Changes on storage may be evaluated both by instrumental methods and the sensory analysis (Pokorný et al., 1987). In this paper we present results of sets of crisp bread samples where we compare methods of the instrumental analysis with those of the sensory analysis.

MATERIALS AND METHODS

Plates of flat crisp bread were produced from wheat, rye or barley flours or their mixtures with bran on a double-screw extruder Continua 58 manufactured by Werner and Pfleiderer (Stuttgart, Germany); details were given in another place (Holas, Poskočilová, 1986a, b). The samples were stored in cellophan packagings till the analysis; in some samples the water content was modified by short storage in the atmosphere with defined content of water vapour.

The instrumental determination of mechanical properties was carried out with use of the apparatus Instron 1140 (Instron Ltd., High Wycombe, UK), on which we determined tests of breaking, penetration and compressing, with measurement of the first force maximum and of the average force. Details on the methods were published in another place (Kubešová et al., 1988).

For the sensory analysis of flat crisp bread we developed a method of sensory profiling with 18 descriptors; different attributes were evaluated with the use of a nine-point ordinal category scale with verbal description of individual points or by using an unstructured graphical scale (Pokorný et al., 1991); the reasons for using either scale are discussed in the above paper. The following attributes were evaluated: A = = facility to break a piece of bread in both hands (category scale); B = intensity of sounds accompanying the breaking (graphical scale); C = resistance of flat bread to the compression between fingers (category scale); D = compression necessary for crushing the piece between fingers (graphical scale); E = intensity of sounds accompanying the crushing (graphical scale); F = facility to bite a morsel from the piece (category scale); H = facility of chewing the morsel (category scale), only a few chews being recorded before the morsel becomes mixed with saliva; J = force necessary for chewing (graphical scale); K = crispness, desintegration observed in the beginning of chewing (graphical scale); L = intensity of sounds accompanying the chewing (graphical scale) in the very commencement of chewing; M = facility of the morsel to absorb saliva during the chewing (category scale); N = facility of swallowing the morsel (category scale); P = hedonic flavour evaluation (graphical scale); Q = freshness of bread, hedonically evaluated (graphical scale); S = the overall texture acceptability, hedonically evaluated (category scale); R = the overall texture acceptability, hedonically evaluated (graphical scale); T = description of texture defects (category listing with preprinted descriptors and allowing free description as well).

RESULTS AND DISCUSSION

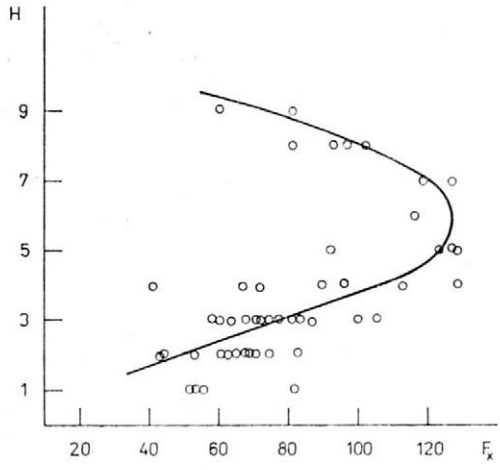
A set of 56 samples of flat crisp bread were produced under very similar technological conditions (Holas, Poskočilová, 1986a) but the texture was rather variable depending on the different water content, partially obtained by storing several pieces of flat bread in an atmosphere with defined degree of saturation with water vapour. The texture namely depends very much on the water content as would be reported in a following paper.

The above samples were analyzed using the Instron machine on one hand, and by the sensory profiling on the other hand. Those sensory attributes which concerned the evaluation after the contact with saliva (the descriptors M and N) cannot be correlated with the Instron mechanical properties as the Instron measurements were accomplished with the original, constant water content. For the effect of saliva, an electromyograph would be suitable where those changes of pressure are recorded which occur by absorption of saliva during the chewing (Eves, Kilcast, 1987). Equally, there would have no sense to study relation of mechanical properties to the quality of flavour or to the freshness of the sample, even when some statistically significant correlations could be found in this case, caused probably by analogous effects of the water content on both the flavour and the texture. Therefore, only the group of sensory attributes of the first part of the sensory profile was used (coded by A—L), i. e. during the manipulation in hands and on biting, similarly as in the literature (Brandt et al., 1963; Sherman, 1971).

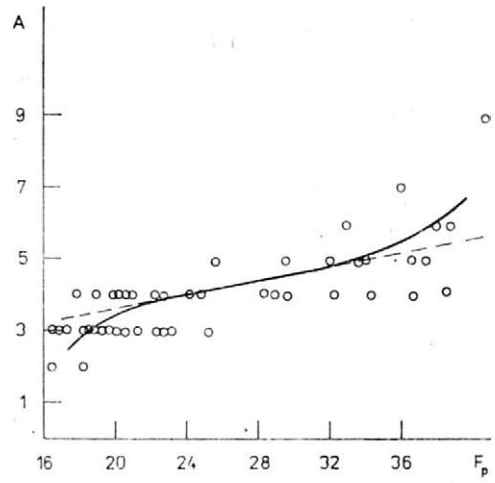
Mechanical properties were measured with use of the apparatus Instron 1140 because it was used with success by other authors for the determination of mechanical properties of traditional bread (Baker et al., 1986a, b), and as in other foodstuffs significant correlations were obtained between the Instron measurement and the sensory evaluation (Towler, Cooper, 1979).

In Table I we give equations of regression curves of relations between mechanical properties and some sensory attributes. We have not included the cases when the relation was not statistically significant (P = 95 %) or when they had substantially deviated from the linearity (an example is shown in Fig. 1). In some cases the relations could be interpreted either as linear or as non-linear (Fig. 2) when only narrower ranges of the composition and mechanical properties were studied. Corn crisp bread and bread manufactured with an addition of old traditional bread (prior to the extrusion cooking) had very different properties, therefore, the results obtained with these samples were not included in these calculations.

As expected, a significant linear relationship was found between mechanical properties and some sensory attributes. We have not included the cases when the relations were not statistically significant (P = = 95 %) or when they had substantially deviated from the linearity (an example is shown in Fig. 1). In some cases, the relations could be interpreted either as linear or as non-linear (Fig. 2) when only narrower range of the compositions and mechanical properties were studied which have not allowed the definite discriminations between the two alterna-



1. Relation between the facility of chewing of flat crisp bread and the force F_X. H = facility to chew a morsel of flat crisp bread (mm of the graphical scale); F_X = force [N] when the deformation of a piece of flat bread attains the values above which steep increase of the force occurs as a result of compressing the crushed material under the die; the curve is interpolated on the basis of non-parametric plus-minus test



2. Relation between the facility to break a piece of flat bread and the force necessary for the penetration of the piece using the Instron machine. A = facility of break the piece in hands (category scale); F_P = force [N] necessary to penetrate the piece of flat bread

tive explanations. Corn crisp bread and bread with an addition of old traditional bread had very different properties, therefore, the results obtained with these samples were not used for the calculations.

As expected, a significant linear relationship was found between the mechanical force necessary to break the piece of bread in Instron and the facility to break it in hands. This characteristic was successfully employed for the evaluation of crisp bread by other authors (Antila et al., 1984) as well, and was found suitable even for other food products (Klettner, 1988). The relation of this attribute and the force necessary for the penetration of the piece of bread with the cylinder in the Instron apparatus was similarly significant (Table I). The sensory evaluation of compression of a piece of bread between fingers was in satisfactory agreement with the Instron compression testing, but analogous relation was valid even for the penetration. The sensory evaluation of the force necessary for the crushing of flat bread between fingers was, naturally, in acceptable correlation with the mechanical compression testing with Instron as well.

Another test of the sensory profile was the determination of the facility to bite off a morsel from a piece of flat bread. This attribute was in a significant linear relationship to instrumental tests of breaking and compression (Table I) but not of penetration although this technique simulates the conditions in the process of biting a morsel. It cannot be excluded that some assessors confused the facility to bite off a morsel from the piece of bread with the facility of the first chew between

1. Regression relationships between the mechanical properties and some sensory attributes of flat crisp bread ($y = a \cdot x + b$)

Variable y	Variable x	Constant a	Constant b	Correlation coefficient r
A	F_Z	0.152	0.16	0.779
A	F_P	0.121	0.81	0.807
C	F_1	0.757	0.044	0.713
C	F_P	1.25	0.034	0.706
D	F_P	30.8	0.43	0.589
D	F_X	0.540	—74.5	0.679
F	F_Z	0.256	—2.34	0.875
F	F_1	0.051	—0.28	0.793
F	F_X	0.044	—7.82	0.769
H	F_Z	0.277	—3.20	0.881
H	F_S	0.032	0.57	0.729
H	F_X	0.050	—9.75	0.771
J	F_P	0.570	—7.68	0.798
J	F_S	0.514	—3.07	0.741
J	F_X	0.596	—114	0.786
K	F_P	0.601	—12.4	0.832
K	F_X	0.639	—126	0.798

their claws even when the difference was explained to them before the test. Another factor may be the circumstance that only a small circle is separated from the piece in the instrumental test of penetration while during the biting, a larger piece is separated which is not connected with the rest of piece of bread around the whole circumference.

In their experiments with a similar type of crisp bread another research team (Andersson et al., 1973) obtained good correlation between the two Instron tests and the results of sensory evaluation. The above authors recommended to construct a separate regression equation for each test instead of a multivariate regression combining several tests which was found suitable also in our experiments.

The correlations between various mechanical properties and the facility of chewing, force necessary for chewing the sample, and crispness percepted during the chewing were obtained, but only in the very beginning of chewing before the morsel gets in contact with saliva (Table I). The force gets gradually lower at each chew (Pangborn, Lundgren, 1977) so that it is necessary to define very precisely the conditions of the sensory test, and to restrict the observation to 2—3 chews only.

High correlation coefficients were reported (Seymour, Hamann, 1988; Vickers, 1988) between the results of various mechanical properties and the crunchinness in a group of food products with low water content which has been confirmed in our experiments as well (see the last two relationships in Table I).

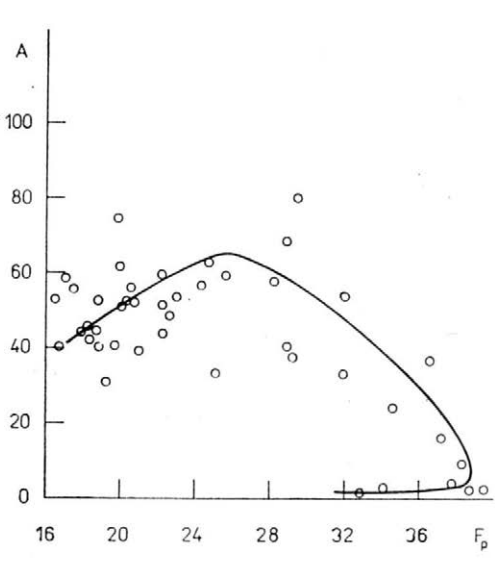
At the evaluation of crispy food products with low water content, close correlations were observed between mechanical properties and sound percepts accompanying the consumption (Vickers, 1988). The crispness was in still better correlation with the intensity of sounds accompanying the consumption of crisp food products than with their hardness (Vickers, Christensen, 1980). This observation was

not confirmed in our experiments as the correlation coefficients were rather low:

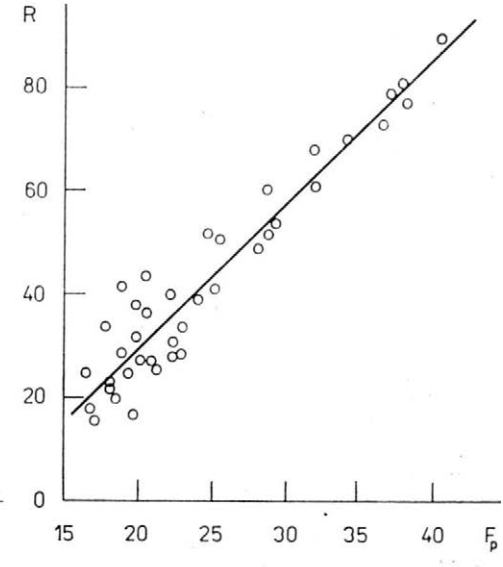
$$B = 1.55 \times F_Z + 18.6, \qquad r = 0.566$$
$$E = 0.265 \times F_1 + 32.7, \qquad r = 0.393$$

or the relationships were not significant, even when we have evaluated only the first 2—3 chews in order that the sounds do not get gradually weaker (L e e et al., 1989). A cause of this discrepancy was a nonlinear relationship between mechanical parameters and the intensity of sounds produced (e. g. in Fig. 3), and worse reproducibility of the determination, probably due to the uncommon task to evaluate sounds accompanying the consumption. A Procrustes transformation would surely improve the correlation coefficients, but we left the values obtained in the experiment without any transformation in order to better reflect the real performance and attitudes of the assessors.

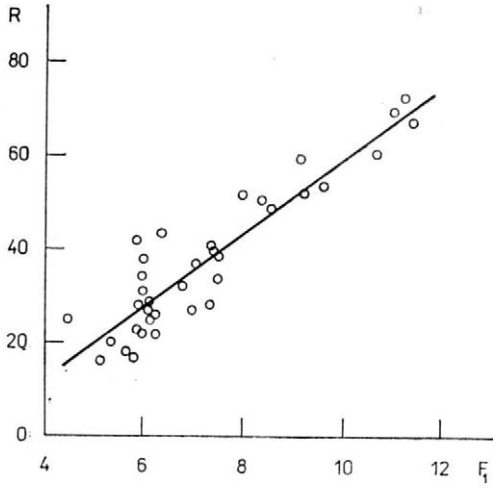
In addition to the correlations between the mechanical properties and the different sensory attributes we also investigated the correlation of the mechanical properties on the overall texture evaluation. The results (Table II) surprisingly show better and closer correlations than in case of specific partial attributes, as shown in Figs. 4—6, which are



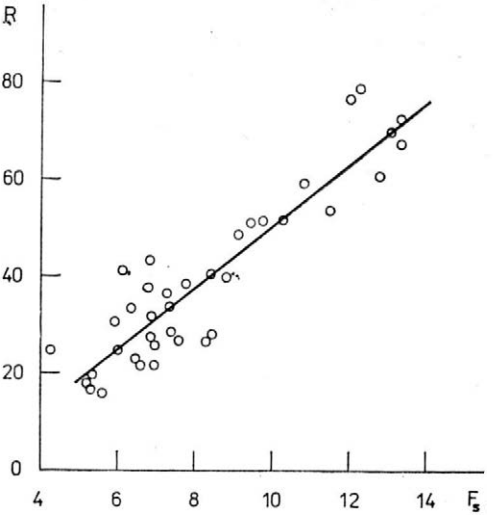
3. Relation between the intensity of sounds accompanying the compressing of a piece of flat bread between fingers and the force necessary for the penetration of the piece of bread. E = intensity of sounds accompanying the compressing between fingers (mm of the graphical scale); F_P = force [N] necessary for the penetration of a piece of flat bread using the Instron machine



4. Relation between the overall quality of the texture and the maximum force necessary for the penetration of a piece of flat bread. R = overall texture quality (mm of the graphical scale); F_P = maximum force [N] necessary for the penetration of a piece of flat crisp bread



5. Relation between the overall texture quality and the force F_1 in compressing a piece of flat bread. R = overall texture quality (mm of the graphical scale); F_1 = the first maximum of force in compressing a piece of flat bread using the Instron machine [N]



6. Relation between the overall texture quality and the average force necessary in the compressing of a piece of flat crisp bread. R = the overall texture quality (mm of the graphical scale); F_S = = average force [N] in the compressing of a piece of flat bread using the Instron machine

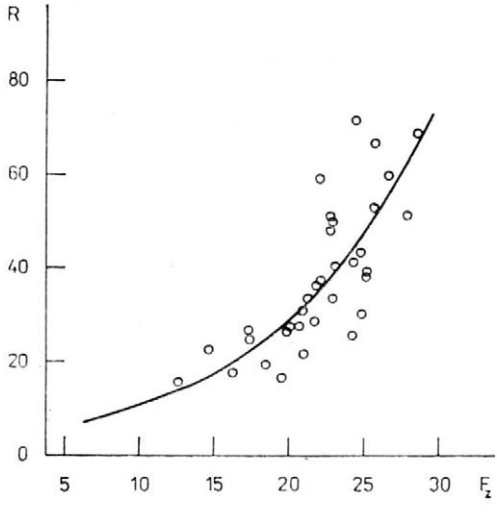
advantageous from the standpoint of substitution of the sensory evaluation by an instrumental measurement. The correlation coefficients are generally higher in case of graphical scales than when the texture was evaluated with use of category scales which may be explained by the continuity of the graphical scale (practically 100 points) where the calculation is less influenced by the intervals between neighbouring points than in the category scale (only 9 points). It is not due to the worse reproducibility of the category scale as the difference between the texture evaluation with use of the two scales is only small as reported in our preceding paper (Pokorný et al., 1991). The linearity was ob-

II. Regression relations between mechanical properties and the overall quality of the texture of flat crisp bread ($y = a \cdot x + b$)

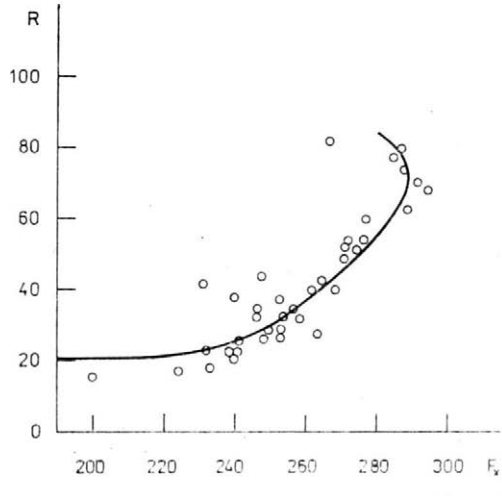
Variable y	Variable x	Constant a	Constant b	Correlation coefficient r
R	F_Z	3.48	—39.2	0.749
R	F_P	0.670	—14.2	0.912
R	F_1	0.802	—21.4	0.839
R	F_S	2.76	—25.4	0.953
R	F_X	0.679	—13.4	0.859
S	F_Z	0.126	1.48	0.370
S	F_P	0.233	—1.32	0.901
S	F_1	0.064	—0.63	0.871
S	F_S	0.056	—0.31	0.853
S	F_X	0.053	—9.92	0.787

viously valid only in a defined range of values, and Fig. 7 shows the possible interpretation of a relation with the use of an exponentional equation:

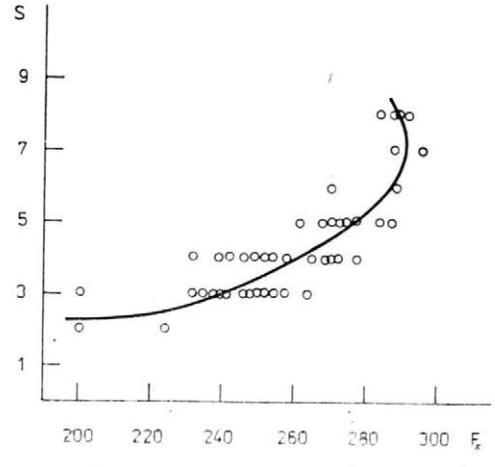
$$R = 4.536 \times e^{0.096 F_Z} - 2.077$$



7. Relation between the overall texture quality and the maximum force necessary to break a piece of flat bread. R = the overall texture quality (mm of the graphical scale); F_Z = the maximum force [N] necessary to break a piece of flat bread using the Instron machine



8. Relation between the overal texture quality and the force F_X determined on compressing a piece of flat crisp bread. R = the overall texture quality (mm of the graphical scale); F_X = the force [N] corresponding to the deformation above which steep increase of the force occurs as the result of compressing the crushed material under the die of the Instron machine



9. Relation between the overall texture quality and the force F_X determined on compressing a piece of flat crisp bread. S = the overall texture quality (score using the category ordinal scale); F_X = = the force [N] corresponding to the deformation above which steep increase of the force occurs as the result of compressing the crushed material under the die of the Instron machine

Figs. 8 and 9 show substantial deviations from the linearity in case of samples with lower compressibility but such samples could be considered as unacceptable by the consumer anyway (the texture quality was evaluated as completely inacceptable in the sensory test) so that they have no practical importance.

Our results show that the Instron 1140 apparatus is applicable as a substitute of the sensory evaluation of the overall texture quality in case of crisp bread, and that it can (in much more limited extent) replace even the determination of some specific individual sensory attributes. The relations obtained depend very much on the formula of extruded material; for crisp bread produced from wheat, rye, barley flour or grits, with or without additions of bran, similar regression curves were found valid, with only insignificant differences in regression constants. On the contrary, bread produced with addition of ground stale bread behaved entirely differently, and other, separate regression equations were required; therefore, the results obtained with this material were not included into the examined group of samples discussed in this paper.

List of symbols

A — facility to break flat crisp bread in hands
B — intensity of sounds accompanying the breaking in hands
C — facility to press the plate between fingers
D — force necessary to press crisp bread between fingers
E — intensity of sounds accompanying the pressing of flat bread between fingers
F — facility to bite a piece from flat bread
G — intensity of sounds accompanying the biting
H — facility to chew the morsel (evaluated in the beginning of chewing)
J — force necessary to chew the morsel
K — crunchinness percepted on the chewing of the morsel (maximum in the beginning, at 0 value)
L — intensity of sounds accompanying the chewing of the morsel (in the beginning of chewing)
R — overall quality of the texture (graphical scale, maximum in the beginning, at 0 value)
S — overall quality of the texture (category scale)
F_Z — maximum force necessary to break a piece of flat bread (Instron)
F_P — maximum force necessary for penetrating the piece of flat bread using the Instron machine
F_1 — the first maximum of force when compressing the piece of flat bread using the Instron machine
F_S — average force in compressing the piece of flat bread using Instron
F_X — force necessary to crush the piece of flat bread on compressing using the Instron machine
a — constant of the regression equation
b — constant of the regression equation
p — probability level (p. c.)
r — correlation coefficient

References

ABU-SHAKRA, A. M. — SHERMAN, P.: Evaluation of bread firmness by Instron compression tests. Rheol. Acta, *23*, 1984: 446—450.
ADAM, M.: Stanovení textury potravin. Prům. Potr., *32*, 1981: 718—720.
ANDERSSON, Y. — DRAKE, B. — GRANQUIST, A. — HALLDIN, L. — JOHANSSON, B. — PANGBORN, R. M. — ÅKESSON, C.: Fracture force, hardness and brittleness in crisp bread, with a generalized regression analysis approach to instrumental — sensory comparison. J. Texture Stud., *4*, 1973: 119—144.

ANTILA, J. — SEILER, K. — SEIBEL, W. — LINKO, P.: Production of flat bread by extrusion cooking using different wheat/rye ratios, protein enrichment and grain with poor baking ability. In: JOWITT, R. (Ed.): Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science 1984: 107—108.
BAKER, A. E. — DOERRY, W. T. — KEMP, K.: Instron factors involved in measuring crumb thickness. Cereal Foods World, *31,* 1986a: 193—195.
BAKER, A. E. — DOERRY, W. T. — KEMP, K.: Graphical presentation of Instron factors on crumb firmness. Cereal Foods World, *31,* 1986b: 262—287.
BRANDT, M. A. — SKINNER, E. Z. — COLEMAN, J. A.: Texture profile method. J. Food Sci., *28,* 1963: 404—406.
EVES, A. — KILCAST, D.: Electromyograph — a new concept in texture measurement. Dairy Ind. int., *52,* 1987 (10): 27, 29 and (11): 23, 25.
GORMLEY, R.: Food texture and the consumer. Farm Food Res., *15,* 1984: 141—143.
HOLAS, J. — POSKOČILOVÁ, H.: Extruze v cereálním průmyslu. Jednošnekové a dvoušnekové extrudéry. Mlýnsko-pekár. Prům., *32,* 1986a: 16—20.
HOLAS, J. — POSKOČILOVÁ, H.: Extruze v cereálním průmyslu: Křehký chléb. Mlýnsko-pekár. Prům., *32,* 1986b: 303—307.
IZUTSU, T. — WANI, K.: Food texture and taste. J. Texture Stud., *16,* 1985: 1—28.
KLETTNER, P. G.: Beziehung zwischen instrumentalen Festigkeitswerten und sensorischem Kaueindruck bei Brühwurst. Fleischwirtsch., *68,* 1988: 1052—1054 and 1156.
KUBEŠOVÁ, A. — POKORNÝ, D. — HOUŠKA, M. — CELBA, J.: Stanovení mechanických vlastností extrudovaného křehkého chleba. Potrav. Vědy, *6,* 1988: 125—130.
LEE III, W. E. — SCHWEITZER, M. A. — MORGAN, G. M. — SHEPHERD, D. C.: Analysis of food crushing sounds during mastication: Total sound level studies. Inst. Food Technol. Ann. Meeting, Chicago, 1989.
MOSKOWITZ, H. R.: Food Texture: Instrumental and sensory measurement. New York, Dekker 1987.
PANGBORN, R. M. — LUNDGREN, B.: Salivary secretion in response to mastication of crisp bread. J. Texture Stud., *8,* 1977: 463—472.
POKORNÝ, J. — DAVÍDEK, J. — JASNÁ, E. — VIERECKLOVÁ, M. — PÁNEK, J. — HOLAS, J. — HOUŠKA, M. — POKORNÝ, D. — KUBEŠOVÁ, A.: Vliv skladování na texturu extrudovaného křehkého chleba. Mlýnsko-pekár. Prům., *33,* 1987: 229—233.
POKORNÝ, J. — VIERECKLOVÁ, M. — DAVÍDEK, J. — JASNÁ, E. — POKORNÝ, D. — HOUŠKA, M. — HOLAS, J.: Hodnocení senzorické jakosti extrudovaného křehkého chleba. Potrav. Vědy, *9,* 1991: 143—153.
POSKOČILOVÁ, H. — HOLAS, J.: Extruze v cereálním průmyslu: Vznik, vývoj a zpracovávané suroviny. Mlýnsko-pekár. Prům., *31,* 1985: 256—258.
SEYMOUR, S. K. — HAMANN, D. D.: Crispness and crunchiness of selected low moisture foods. J. Texture Stud., *19,* 1988: 79—85.
SHERMAN, P.: Consistence profiling, and the evaluation of pharmaceutical products. Rheol. Acta, *10,* 1971: 121—126.
SHERMAN, P.: How reliable are the sensory evaluations of some textural characteristics? J. Texture Stud., *7,* 1977: 465—467.
STÖLLMAN, U. — LUNDGREN, B.: Texture changes in white bread: Effects of processing and storage. Cereal Chem., *64,* 1987: 230—236.
TOWLER, C. — COOPER, H. R.: Texture measurement of dairy products. Food Technol. N. Z., *14,* 1979: 3, 5, 7, 9 and 11.
VICKERS, Z. M.: Instrumental measures of crispness and their correlation with sensory assessment. J. Texture Stud., *19,* 1988: 1—14.
VICKERS, Z. M. — CHRISTENSEN, C. M.: Relationships between sensory crispness and other sensory and instrumental parameters. J. Texture Stud., *11,* 1980: 291—307.

Received for publication August 28, 1990

POKORNÝ, J. — HOUŠKA, M. — POKORNÝ, D. — KUBEŠOVÁ, A. — VIERECKLOVÁ, M. — JASNÁ, E. — DAVÍDEK, J. — HOLAS, J. (Vysoká škola chemicko-technologická, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu a Výzkumný ústav mlýnského a pekárenského průmyslu, Praha): *Vztahy mezi ukazateli senzorické jakosti a mechanických vlastností křehkého chleba vyrobeného extruzní technologií.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991, (3): 161—171.

Křehký chléb vyrobený extruzní technologií na dvoušnekovém extrudéru Continua 58 z pšeničné, žitné nebo ječné mouky s event. přísadou otrub a obsahující různá množství vody byl hodnocen senzorickou profilovou analýzou a mechanicky na přístroji

Instron 1140. Senzoricky byla stanovena pevnost při lámání v rukou, vlastnosti při stlačování plátku chleba mezi prsty, snadnost ukousnutí sousta a žvýkání a zvuky provázející tyto operace. Dále byla zjišťována celková jakost textury kategorovou i grafickou stupnicí. Z mechanických vlastností byla stanovena síla nutná pro zlomení plátku, prostřižení a pro stlačování, kdy bylo stanoveno první maximum síly, průměrná síla a síla, při níž stlačování skončilo a nastal prudký růst odporu proti dalšímu stlačování. Mezi různými ukazateli senzorického profilu a mechanickými vlastnostmi byly v řadě případů (tab. I) zjištěny lineární závislosti, z nichž mnohé byly statisticky významné. V některých případech byly zjištěny významné odchylky od linearity, někdy bylo možné závislost interpretovat buď jako lineární, nebo nelineární, zvláště pokud šlo o užší interval koncentrací vody ve vzorku. Podle očekávání byla zjištěna např. těsná závislost mezi snadností zlomení plátku v ruce a silou potřebnou ke zlomení na Instronu, ale i silou potřebnou k prostřižení plátku. Se snadností drcení plátku mezi prsty byla síla potřebná ke stlačování na Instronu, a podobně tomu bylo i u zkoušky s prostřižením. Snadnost ukousnutí soustav byla v lineárním vztahu k instrumentálním zkouškám lomem a stlačením, ale nikoli prostřižením. Průkazné vztahy mezi různými mechanickými vlastnostmi a snadností žvýkání, silou potřebnou ke žvýkání a křehkostí zaznamenanou při žvýkání byly zjištěny, ovšem jen na počátku žvýkání, než se sousto smísí se slinami. Vysoké korelační koeficienty jsme získali u vztahů mezi mechanickými vlastnostmi a křehkostí, což potvrdilo údaje literatury. Korelační koeficienty mezi mechanickými vlastnostmi a intenzitou zvuků doprovázejících konzum křehkého chleba byly poměrně nízké a mnohdy průběh závislostí se snačně odchyloval od linearity. Komplexní hodnocení přijatelnosti textury senzorickou analýzou bylo v korelaci s různými mechanickými vlastnostmi zjištěnými na Instronu a ve většině případů byly korelační koeficienty překvapivě vysoké, a to zvláště při použití grafické stupnice k vyhodnocení výsledků senzorické analýzy. Výsledky tedy ukazují, že přístroj Instron je použitelný jako náhrada senzorického hodnocení komplexní jakosti textury křehkého chleba a že v omezenější míře může nahradit i určení některých dalších jednotlivých ukazatelů senzorického profilu textury. Závislosti ovšem značně záleží na receptuře, takže jsme pro výrobky z žitné, pšeničné i ječné mouky a otrub získali jeden vztah, ale výrobky z kukuřičné mouky a s přídavkem drtě ze starého chleba dávaly odlišné závislosti a nemohly tedy do pokusného souboru být zahrnuty.

The author's addresses:

Prof. Ing.-Dr. Jan Pokorný, D.Sc., Dipl.-Ing. Martina Vierecklová, Dipl.-Ing. Eva Jasná and Prof. Ing.-Dr. Jiří Davídek, D.Sc., Department of Food Chemistry and Analysis, Prague Institute of Chemical Technology, Technická 1905, CS — 166 28 Prague 6 - Dejvice

Ing. Dr. Milan Houška, Dipl.-Ing. Daniel Pokorný and Dipl.-Ing. Alena Kubešová, Research Institute for Food Industry, Radiová 7, CS — 102 31 Prague 10 - Hostivař

Doc. Ing.-Dr. Jiří Holas, Research Institute of Milling and Baking Industry, Na Pankráci 30, CS — 140 04 Prague 4 - Nusle

Upozornění pro přispěvatele a čtenáře časopisu

POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY

Upozorňujeme naše autory, že v časopisu Potravinářské vědy je možné publikovat práce v anglickém jazyce. Práce musí být do redakce zaslána již v angličtině (za jazykovou správnost odpovídá autor). Součástí práce musí být rozšířené české, popř. slovenské resumé.

Dále upozorňujeme, že pro lepší zpřístupnění výsledků československého výzkumu zahraničí rozhodla redakční rada časopisu uveřejňovat rozšířené, podrobně zpracované (s odkazy na tabulky a obrázky) souhrny v angličtině. Proto žádáme autory našeho časopisu, aby příspěvky zasílané do redakce obsahovaly kratší souhrn, který bude publikován v češtině či slovenštině, a dále delší souhrn (v rozsahu asi dvě rukopisné strany), který bude přeložen do angličtiny. Zároveň budou uveřejňovány anglické ekvivalenty všech popisů tabulek a obrázků. Je vítáno, dodá-li si autor text přímo v angličtině.

Doufáme, že toto opatření se setká s příznivým ohlasem jak autorů, tak i čtenářů našeho časopisu.

To "POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY" contributors and readers

To reach broader international coverage, our Editor decided that the first 20 pages (on an average) of our journal be in the English language.

The specific papers are to be delivered in English (the autors is responsible for the correctness) and can be sent by both home and foreign autors.

We would also like to draw our authors' attention to the fact that the treatises in Czech or Slovak should include extended summaries in the English language (with references to tables and figures) as well as the English translations of tables and figure appendixes.

We hope that this measure will find favour with both autors and readers of our journal.

PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ ENZYMOVÉ ELEKTRODY NA STANOVENÍ VITAMÍNU C

M. Macháčková, J. Šimánková, E. Vrbová, M. Marek

MACHÁČKOVÁ, M. — ŠIMÁNKOVÁ, J. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha): *Příprava a využití enzymové elektrody na stanovení vitamínu C.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 173—177.

Enzymová elektroda na stanovení vitamínu C byla připravena imobilizací askorbátoxidasy pomocí Ugiho reakce na nylonovou síťku a její následnou fixací na povrchu kyslíkového čidla Clarkova typu. Imobilizovaná askorbátoxidasa byla charakterizována ($K_{M(app.)}$ = 0,193 mmol/dm³) a pH optimem (6,9) Výsledky analýz získané enzymovou elektrodou u vybraných výrobků potravinářského a farmaceutického průmyslu byly srovnávány se stanovením pomocí volného enzymu a se standardní titrační metodou na bázi 2,6-dichlorfenolindofenolu.

enzymová elektroda; imobilizovaná askorbátoxidasa; stanovení vitamínu C

V našich předchozích pracích (Valentová et al., 1983; Kalousová et al., v tisku; Vrbová, Marek, 1990; Vrbová et al., 1990) z oblasti využití enzymové katalýzy v analytické chemii byla věnována pozornost přípravě enzymových elektrod na stanovení D-glukosy a jejich využití v klinické biochemii při diagnostice chorob a při sledování obsahu tohoto monosacharidu v surovinách a produktech zemědělsko-potravinářského komplexu. V této práci jsme se věnovali přípravě enzymové elektrody na stanovení kyseliny L-askorbové a jejímu využití při stanovení vitamínu C ve výrobcích potravinářského a farmaceutického průmyslu.

MATERIÁL A METODY

Příprava enzymové elektrody

Nylonová síťka (Uhelon, Řempo Praha) byla převrstvena na 20 minut kyselinou chlorovodíkovou (c = 3 mol/dm³), poté byla promyta destilovanou vodou a ethanolem. Po oschnutí bylo na takto upravenou nylonovou síťku aplikováno 30 μl askorbátoxidasy (L-askorbát: O_2 oxidoreduktasy, E. C. 1.10.3.9) získané postupem, který popsaly Beránková, Králová (1986), z oplodí tykve *Cucurbita pepo*, 6 μl 2,5% (obj.) vodného roztoku glutaraldehydu a 0,1 μl cyklohexylisokyanidu. Po 24 h při 4 °C byla síťka promyta fosfátovým pufrem (c = 0,1 mol/dm³) pH 6,9 a poté byla fixována na povrchu kyslíkového čidla Clarkova typu (SOPS 31, Chemoprojekt Satalice, Československo).

Stanovení obsahu vitamínu C ve výrobcích potravinářského a farmaceutického průmyslu

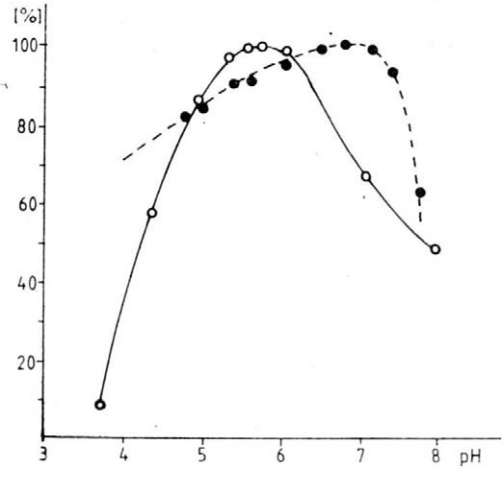
V případě tuhých vzorků bylo 100 g hmoty převrstveno 100 ml 2% (hmotn.) kyseliny metafosforečné a po 2 minutách mixování byl extrakt zfiltrován do 250ml odměrné baňky. Filtrační koláč byl dvakrát promyt 2% kyselinou metafosforečnou a filt-

ráty byly převedeny do shodné odměrné baňky a doplněny shodnou kyselinou po značku. Roztok Celaskonu byl převeden rozpuštěním tablety ve 2% kyselině metafosforečné. Tekuté vzorky (100 ml) byly převrstveny 50 ml 2% kyseliny metafosforečné a po protřepání byly zfiltrovány do 250ml odměrné baňky. Filtrační koláč byl dvakrát promyt shodnou kyselinou a spojené filtráty byly doplněny na 250 ml vzorku k analýze. Při vlastním stanovení bylo aplikováno 10 až 500 μl vzorků do reakční nádobky obsahující 2000 až 2490 μl 0,1M fosfátového pufru pH 6,9, resp. 0,1M fosfátového pufru pH 5,8 a 10 μl volné askorbátoxidasy, tak, aby celkový objem reakční směsi byl 2,5 ml. Vyhodnocení analýz bylo shodné jako v případě standardních roztoků vitamínu C s tím, že přesnost analytického postupu byla ověřována metodou standardního přídavku.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro přípravu enzymové elektrody na stanovení vitamínu C, tj. pro imobilizaci askorbátoxidasy, byla použita metodika (Marek et al., 1987) spočívající v imobilizaci enzymu Ugiho reakcí (Ugi, 1962) na nylonovou síťku (předem aktivovanou parciální hydrolýzou pomocí kyseliny chlorovodíkové). Pro přípravu enzymových elektrod na stanovení vitamínu C použili nylonovou síťku též Posádka a Macholán (1979), kteří imobilizovali askorbátoxidasu pomocí glutaraldehydu za přídavku inertní bílkoviny (sérového albuminu), a dále Mascini et al. (1983), kteří na síťku aktivovanou dimethylsulfátem navázali lysin a přes toto „raménko" imobilizovali askorbátoxidasu opět pomocí glutaraldehydu.

Pro bližší charakterizaci imobilizované askorbátoxidasy byla sledována závislost její aktivity na pH reakčního prostředí. Ze získaných hodnot (obr. 1) vyplývá, že aktivita imobilizované askorbátoxidasy byla méně závislá na pH reakčního prostředí v relativně širokém rozmezí pH 5,7 až 7,2 s optimem kolem 6,9, zatímco pro volnou askorbátoxidasu bylo analogické rozmezí pH 5,4—6,2 s optimem pH 5,8. Naměřené hodnoty opti-



○ = volná (nativní) askorbátoxidasa — free (native) ascorbate oxidase
● = askorbátoxidasa imobilizovaná na nylonové síťce — ascorbate oxidase immobilized on nylon net

1. Závislost aktivity volné a imobilizované askorbátoxidasy na pH prostředí — Dependence of free and immobilized ascorbate oxidase on the pH of the medium

ma pro volnou askorbátoxidasu jsou v souladu s literárními údaji (List, Schuettler, 1978; Bradberry et al., 1982), při imobilizaci askorbátoxidasy jinými postupy však nedošlo k posunu pH optima k vyšším hodnotám pH.

List a Schuettler (1978) uvádějí pro askorbátoxidasu imobilizovanou aktivací polyamidu-6,6-N,N-dimethyl-1,3-propandiaminem s následným navázáním enzymu pomocí glutaraldehydu a redukcí vzniklých Schiffových bází tetrahydridoboritanem sodným (Hornby et al., 1972) hodnotu optimálních pH v oblasti 5,6—6,0, která byla shodná s optimem pH volného enzymu. Brandberry et al. (1982) uvádějí pro askorbátoxidasu imobilizovanou na Sepharose 4B aktivované bromkyanem pH optimum 5,6 opět shodné s pH optimem volného enzymu. Matsumoto et al. (1981) uvádějí přímo pro enzymovou elektrodu připravenou imobilizací askorbátoxidasy ze slupky okurky *Cucumis sativus* prokřížením s rekonstituovaným fibrinem za použití glutaraldehydu téměř stoprocentní odezvu mezi pH 5,0—7,5. Stoprocentní odezvu popisují také Wasa et al. (1984) při pH 6,5 u elektrody z pórovitého sklovitého uhlíku, na jejíž povrch impregnovaný epoxidovou pryskyřicí byla prostřednictvím glutaraldehydu navázána společně s albuminem (BSA) askorbátoxidasa. Lin a Kuo (1987) imobilizovali askorbátoxidasu na celulosu modifikovanou kyselinou třílovou, pH optimum získaného konjugátu se posunulo do kyselejší oblasti.

Imobilizovaná askorbátoxidasa byla též charakterizována zdánlivou Michaelisovou konstantou. Pomocí Gauss-Newtonovy metody iterace naměřených hodnot enzymových aktivit v závislosti na koncentraci kyseliny L-askorbové byla pro volnou askorbátoxidasu zjištěna hodnota K_M = 0,193 mmol/dm^3, po imobilizaci činila hodnota zdánlivé $K_{M(app.)}$ 0,639 mmol/dm^3. List a Schuettler (1978) uvádějí pro volnou askorbátoxidasu K_M = 0,24 mmol/dm^3 a pro imobilizovanou askorbátoxidasu $K_{M(app.)}$ = 0,29 mmol/dm^3, Bradberry et al. (1982) hodnoty K_M 0,21 mmol/dm^3 a $K_{M(app.)}$ 2,1 mmol/dm^3, Lin a Kuo (1987) naměřili hodnotu $K_{M(app.)}$ pětinásobně vyšší než K_M volného enzymu.

Síťka s imobilizovanou askorbátoxidasou byla fixována na povrchu kyslíkového čidla Clarkova typu a takto připravená enzymová elektroda byla použita ke stanovení vitamínu C ve vybraných výrobcích potravinářského a farmaceutického průmyslu.

Nejprve byly stanoveny hodnoty odezvy enzymové elektrody v závislosti na koncentraci kyseliny L-askorbové ve standardních roztocích. Lineární závislost odezvy na koncentraci vitamínu C v reakční směsi, tj. v reakční nádobce, byla získána v rozmezí koncentrací 1—9 mg na 100 mililitrů, tj. 5,68 . 10^5—5,11 . 10^{-4} mol/dm^3.

Tento rozsah úzce koreluje s lineární závislostí odezvy enzymové elektrody, kterou připravili Matsumoto et al. (1981), tj. 5,10^{-5}—5,10^{-4} mol/dm^3. (V případě použité volné askorbátoxidasy v kombinaci se samotným kyslíkovým čidlem Clarkova typu byla zjištěna užší lineární závislost odezvy čidla v rozmezí 1,0—6,5 mg kyseliny L-askorbové ve 100 mililitrech reakční směsi.) Při vlastním stanovení obsahu vitamínu C ve vybraných výrobcích potravinářského a farmaceutického průmyslu byly hodnoty získané pomocí volné askorbátoxidasy i enzymové elektrody porovnány s výsledky standardního titračního stanovení vitamínu C 2,6-dichlorfenolindofenolem s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence (Davídek et al., 1977) — tab. I.

Z naměřených hodnot vyplývá, že enzymové metody stanovení dávají systematicky vyšší hodnoty obsahu vitamínu C, zvláště při použití enzy-

I. Enzymové a titrační stanovení vitamínu C ve vybraných vzorcích potravinářského a farmaceutického průmyslu — Enzymic and titration determination of vitamin C in selected samples of the food and pharmaceutic industry

Vzorek[1]	Metoda stanovení[2]		
	s volnou askorbátoxidasou[3]	s enzymovou elektrodou[4])	titrační[5]
Olymp pomeranč	100,0*)	115,0*)	70,2*)
Kedlubny	—	53,8**)	45,5**)
Spofavit	—	1200,0***)	1043,0***)
Celaskon	70,0***)	125,0***)	93,5***)
Celaskon effervescens	400,0***)	480,0***)	452,0***)

*) mg vitamínu C na 100 ml původního vzorku — mg of vitamin C in 100 ml of original sample
**) mg vitamínu C na 100 mg původního vzorku — mg of vitamin C in 100 mg of original sample
***) mg vitamínu C na 1 tabletu — mg of vitamin C per 1 tablet

[1]sample; [2]method of determination; [3]with free ascorbate oxidase; [4]with enzyme electrode; [5]titration

II. Kontrola přesnosti stanovení vitamínu C pomocí enzymové elektrody metodou standardního přídavku — Correctness check of vitamin C determination using the enzyme electrode by the standard addition method

Vzorek[1]	Velikost odezvy enzymové elektrody[2]	Obsah vitamínu C ve standardním přídavku analytu[3] [mg/100 ml]		Odezva enzymové elektrody včetně stand. přídavku[4]		Standardní odchylka[7] [%]
				teor.[5]	skut.[6]	
Olymp pomeranč	5,0	2,3	5,0	16,2	16,5	+1,9
Kedlubny	9,5	4,3	5,0	18,2	18,0	—1,1
Spofavit	3,5	1,6	5,0	14,8	14,5	—2,0
Celaskon	5,5	2,5	5,0	16,6	17,3	+4,2

[1]sample; [2]height of enzyme electrode retort; [3]content of vitamin C in standard addition of analyt; [4]enzyme electrode retort with standard addition; [5]theoretical; [6]actual; [7]standard deviation

mové elektrody. Proto byla přesnost stanovení pomocí imobilizované askorbátoxidasy kontrolována metodou standardního přídavku (tab. II).

Výsledky analýz nasvědčují tomu, že s největší pravděpodobností nedochází u testovaných výrobků při enzymové metodě stanovení obsahu vitamínu C k tvorbě systematických chyb způsobených potenciální přítomností aktivátorů či inhibitorů enzymů. Na základě dosažených hodnot standardních odchylek (1,1—4,2 %) je možné metodu stanovení pomocí enzymové elektrody doporučit především s ohledem na její selektivnost, citlivost, dostatečnou přesnost, jednoduchost a rychlost stanovení.

Poděkování:

Autoři děkují ing. E. Beránkové a ing. B. Králové, CSc., za poskytnutí vzorku askorbátoxidasy.

Literatura

BERÁNKOVÁ, E. — KRÁLOVÁ, B.: Purification and characterization of ascorbate oxidase. Sbor. VŠCHT, *E 60*, 1986, s. 95—113.

BRADBERRY, Ch. W. — BORCHARDT, R. T. — DECEDUE, Ch. J.: Immobilization of ascorbic acid oxidase. FEBS Lett., *146*, 1982, s. 348—352.

DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977.

HORNBY, W. E. — INMAN, D. — McDONALD, A.: Preparation of some immobilized dehydrogenases and their use in automated analysis. FEBS Lett., *23*, 1972, s. 114—116.

KALOUSOVÁ, E. — VRBOVÁ, E. — ČÁP, J. — MAREK, M.: Příprava a využití biosenzorů. Testování kyslíkových čidel pro využití v enzymové analýze. Sbor. VŠCHT (v tisku).

LIN, Ch. K. — KUO, H. M.: Ascorbic acid determination by immobilized ascorbate oxidase. Tung-hai Hsueh Pao, *28*, 1987, s. 915—930 (podle Chem. Abstr., 108:93 183).

LIST, D. — SCHUETTLER, G.: Determination of L-ascorbic acid with ascorbate oxidase. Ind. Obst- u Gemüseverw., *63*, 1978, s. 348—350.

MAREK, M. — VALENTOVÁ, O. — KÁŠ, J.: Způsob přípravy enzymové resp. afinitní elektrody. Čs. aut. osvědčení č. 234183, 1987.

MASCINI, M. — IANNELLO, M. — PALLESCHI, G.: Enzyme electrodes with improved mechanical and analytical characteristics obtained by binding enzymes to nylon nets. Analyt. Chim. Acta., *146*, 1983, s. 135—148.

MATSUMOTO, K. — YAMADA, K. — OSAJIMA, Y.: Ascorbate electrode for determination of L-ascorbic acid in food. Analyt. Chem., *53*, 1981, s. 1974—1979.

POSÁDKA, P. — MACHOLÁN, L.: Amperometric assay of vitamin C using ascorbate oxidase enzyme electrode. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., *44*, 1979, s. 3395—3401.

UGI, I.: Alfa-addition of immonium ions and anions to isonitriles coupled with secondary reactions. Angew. Chem., *74*, 1962, s. 9—22.

VALENTOVÁ, O. — MAREK, M. — ALBRECHTOVÁ, I. — ALBRECHT, J. — KÁŠ, J.: Enzymatic determination of glucose in foodstuff. J. Sci. Food Agric., *34*, 1983, s. 748 až 754.

VRBOVÁ, E. — MAREK, M.: The aplication of Ugi reaction for the preparation of enzyme electrodes, Analyt. Chim. Acta, 239, 1990, s. 263—268.

VRBOVÁ, E. — MAREK, M. — BŘEZINA, P.: Stanovení D-glukosy, sacharosy a laktosy pomocí enzymové elektrody na D-glukosu. Potravinářské Vědy, *8*, 1990, č. 3, s. 161—166.

WASA, T. — AKIMOTO, K. — UEDA, K.: Electrochemical behavior of epoxy resin impregnated electrode with chemically modified albumin membrane and its application to a ascorbate oxidase electrode. Bunseki Kagaku, *33*, 1984, s. 471—476 (podle Chem. Abstr., *102* :42273u).

Došlo dne 10. 1. 1990

MACHÁČKOVÁ, M. — ŠIMÁNKOVÁ, J. — VRBOVÁ, E. — MAREK, M. (University of Chemical Technology, Praha): *Preparing and using the enzyme electrode for the determination of vitamin C.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 173—177.

The enzyme electrode for vitamin C determination was prepared by immobilization of ascorbate oxidase, using the Ugi reaction, on nylon net, followed by fixing the ascorbate oxidase onto the surface of the oxygen sensor of Clark's type. Immobilized ascorbate oxidase was characterized by $K_{M(app)} = 0.193$ mmol/dm^3 and by the optimum pH of 6.9. The results of analyses conducted by means of the enzyme electrode in the selected products of the food and pharmaceutic industries were compared with determination by means of a free enzyme and with the standard method of titration on the basis of 2,6-dichlorophenolindophenol.

enzyme electrode; immobilized ascorbate oxidase; vitamin C determination

---

Adresa autorů:

Ing. Marie Macháčková, ing. Jana Šimánková, ing. Eva Vrbová, doc. ing. Miroslav Marek, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA

ARÓMA POTRAVIN

Ve dnech 25.—28. 2. 1991 se konalo v Eisenachu v Německu 3. wartburské sympozium o arómatu v potravinách (Third Wartburg Aroma Symposium) za účasti 88 odborníků z 12 států, z toho po jednom účastníku z ČR a SR. Šlo o pracovní setkání, což dokazuje i velké procento aktivní účasti (38 referátů a 18 vývěskových sdělení).

Cílem předešlého 1. a 2. sympozia bylo umožnit setkání východoevropských arómových odborníků se západoevropskými a tento účel splnilo i nynější sympozium, kde byli rovnoměrně zastoupeni účastníci z obou polovin Evropy. Organizátorem byl opět významný světový odborník na problematiku arómatu dr. M. Rothe z Ústředního ústavu pro výživu v Rehbrücke.

Jednání zahájil soubor velmi aktuálních přednášek o biotechnologické produkci arómových látek pro potravinářské účely (osm referátů). Nejrozšířenější jsou mikrobiologické kultury, jejichž produkty slouží jako zdroj arómových složek pro potraviny živočišného i rostlinného původu, ale v poslední době se intenzívně studují také kultury rostlinných tkání (Berger). Ve Spojených státech, Spojeném království a v Japonsku již existuje mnoho biotechnologických provozů zaměřených na program aromatizace potravin a uvažuje se o nárůstu asi o 30 % do roku 1995. Mikrobiálně se produkují arómově aktivní látky modifikací terpenů, lipidů a jiných prekursorů (Mor). K nejvýznamnějším aplikacím patří aromatizační přísady pro plísňové sýry a pro margarín (Rothe, Schrödter).

Nejrozsáhlejší skupinou příspěvků (20 referátů) byly práce týkající se aktuálních problémů v oblasti arómových sloučenin a arómově významných potravin, např. kávy, vína, piva, kakaa, lanýžů, chleba, celeru, cibule, jablek, majoránky aj. Metodickým přínosem byly přednášky Grosche o oxidaci mléčného tuku, Mosandla o chirospecifickém dělení prostorových izomerů při analýze těkavých arómových látek a Winterthalera, který referoval o užití protiproudné kapalinové chromatografie při preparativním dělení netěkavých prekursorů arómových látek.

Pro vývoj nových aromatizačních přísad jsou důležité modelové pokusy objasňující mechanismus tvorby např. sirných složek arómatu masa (Werkhoff), cibule (Farkaš) nebo pyrazinů (Mišurina, Golovňa). Pro kontrolní praxi byly zajímavé zkušenosti Pfannhausera o kritériích zralosti plodů kiwi, kvality křehkého plochého chleba nebo doby skladování limonády.

Poslední skupinu přednášek (11 referátů) představovaly práce týkající se metodiky senzorické analýzy, výživových, psychologických a sociálních hledisek aromatizace potravin. Při aromatizaci se projevuje vliv tradic, zděděných i převzatých preferencí pro různé typy arómatu (Haenel). Senzorickou analýzu lze uplatnit ke stanovení podnětových prahů arómových složek (Hoppe), důležitých pro správnou volbu koncentrace aromatizačních přísad, ke stanovení charakteru arómatu (Pikielná, Kornelsonová) a k optimalizaci aromatizace (Pokorný). Speciálními metodami jsou profilově pořadová metoda a různé postupy profilové analýzy. Senzorická analýza se uplatní při hodnocení závad jakosti, např. při dlouhodobém skladování obilí (Kamiński), extrudovaných potravin (Örsi), ozářených potravin (Thomann) nebo obalů (Roozen).

Řada referátů prokázala rychle rostoucí význam využití výpočetní techniky při hodnocení arómatu (Ugolev, Kochanová) nebo při rozlišení různě aromatizovaných výrobků (Pikielná, Kochanová aj.).

Ve srovnání s předešlým sympoziem konaným v roce 1987 byl nápadný velký pokrok v základním výzkumu (hlavně větší důraz na zjištění senzorické významnosti identifikovaných složek v arómatu), ale hlavně v aplikacích. Důraz na praktické využití výsledků je jednak důkazem zralosti oboru, jednak je důsledkem ekonomického tlaku na co největší rentabilitu nákladů na výzkum.

Jako na předešlých setkáních bylo i na tomto sympóziu vše perfektně organizováno; pořádání na poměrně odlehlém místě přispělo k většímu využití volného času pro neformální výměnu názorů a zkušeností. I když účastníci z východní Evropy prokázali, že se úroveň výzkumu arómatu výrazně od posledního sympozia i v těchto zemích zvýšila, přesto účast měla pro ně velký význam hlavně v poznání hlavních důrazů při dalším výzkumu a při aplikaci výsledků v průmyslové a kontrolní praxi. Kladem sympozia je i to, že plné texty referátů vyjdou v blízké době knižně. Velký úspěch sympozia jistě podnítí i snahy o uspořádání příštího sympozia v roce 1994 opět na památném Wartburgu nad Eisenachem.

Prof. Jan Pokorný, DrSc.

SNÍŽENÍ OBSAHU SODNÝCH IONTŮ V MARINOVANÝCH RYBÁCH

P. Pipek, V. Němcová, L. Prokůpková, Š. Sojková

PIPEK, P. — NĚMCOVÁ, V. — PROKŮPKOVÁ, L. — SOJKOVÁ, Š. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha): *Snížení obsahu sodíkových iontů v marinovaných rybách.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 179—186.

Sodné ionty působí hypertenzi a jsou ze zdravotního hlediska hodnoceny kriticky; proto byla sledována možnost snížení jejich obsahu při výrobě marinovaných ryb. Byly připraveny vzorky s různým obsahem soli (2,0—3,5 %) a dále vzorek, v nichž byla polovina obsahu chloridu sodného nahrazena chloridem draselným. Marinované ryby byly skladovány buď v nálevu, nebo v remuládě při chladírenské teplotě (4 °C) nebo při teplotě místnosti (23 °C). Během skladování byly sledovány celkové počty mikroorganismů (MPA) a koliformní baktérie (Endova půda). Při chladírenské teplotě nemělo u ryb v nálevu snížení přídavku soli, ani náhrada chloridem draselným výrazný vliv na údržnost, zatímco u ryb v remuládě docházelo k dřívějšímu nárůstu počtu mikroorganismů u vzorků se sníženým obsahem soli. Podobně při skladování při teplotě místnosti mělo snížení obsahu soli u vzorků v nálevu i v remuládě za následek zkrácení údržnosti. Ze senzorického hodnocení vyplývá, že hodnotitelé dávají přednost jemnější chuti vzorků se sníženým obsahem soli. Náhrada chloridu sodného chloridem draselným nebyla senzoricky průkazná. Jsou-li marinované ryby skladovány při chladírenské teplotě, nedojde při snížení obsahu soli až na 2 % ke zkrácení údržnosti pod požadovanou dobu 21 dní.

chlorid sodný; marinace; ryby; údržnost; chlorid draselný

Obsah chloridu sodného, resp. sodných iontů, v potravinách je hodnocen kriticky v souvislosti s tím, že sodné ionty působí u citlivých osob hypertenzi, a podílí se tak na vzniku chorob oběhového systému. Proto je oprávněný požadavek snížení obsahu sodných iontů ve všech potravinách. Množství sodných iontů, které průměrný občan konzumuje, je totiž několikanásobně vyšší, než je potřebné; přitom však velký podíl tohoto množství pochází až z konečné kulinární úpravy pokrmů u konzumenta (Hejda, 1988).

Marinované ryby jsou svým tradičním obsahem soli (2,5—3,5 % hm) jedním ze zdrojů sodných iontů. I když podíl marinovaných ryb pro celkový roční příjem sodných iontů je malý, může být okamžitý nárazový příjem těchto iontů při konzumaci většího množství marinovaných ryb významný pro hypertenzi u citlivých osob.

Z tohoto důvodu bylo sledováno, zda je možné přídavek soli do marinovaných výrobků snížit a jaký vliv bude mít toto snížení na údržnost a organoleptické vlastnosti marinovaných ryb. Podle normy PN 57 5563 přitom platí, že maximální obsah soli ve výrobku smí být 3,5 %hm. Jednou z možností, jak snížit obsah sodných iontů, je jejich náhrada ionty draselnými, které nepůsobí hypertenzi a přitom stejně jako sodné ionty

snižují aktivitu vody (význam pro údržnost) i působí pozitivně na schopnost bílkovin vázat vodu a vytvářet konzistenci výrobku. Tato možnost byla úspěšně využita při sestavení receptury masných výrobků (Barbut et al., 1988), i když někdy vadí (při vyšších přídavcích) hořká chuť (Lung, 1987).

MATERIÁL A METODY

Příprava vzorků

Sleďové filety (pocházející z Islandu) byly nejprve rozmrazeny při teplotě 20 °C, opláchnuty pitnou vodou a po okapání vloženy do láku (hmotnostní poměr masa a láku 1:1). Složení láku u jednotlivých vzorků bylo vypočteno tak, aby bylo dosaženo požadovaných konečných koncentrací solí v hotových výrobcích, přičemž byl zachován poměr mezi octem a solí daný normou. Do marinovacího láku byl dále přidán koncentrát z koření RA 1.

Marinace probíhala pět dní při teplotě 10 °C, poté byly marinované filety opláchnuty vodou, příčně nakrájeny a vloženy do plastikových kelímků a zality konzumním lákem nebo remuládou (poměr 120 g rybího masa a 110 g nálevu nebo remulády) (PN 57 3563). Hotové vzorky byly uchovány v chladicím boxu při teplotě 4 °C a paralelně při teplotě místnosti (22—24 °C). Přehled složení jednotlivých vzorků je uveden v tab. I.

I. Přehled složení sledovaných vzorků — A survey of the composition of the samples investigated

Číslo vzorku[1]	Obsah NaCl[2] [%]	Obsah KCl[3] [%]	Obsah kyseliny octové*[4] [%]
1	3,5	—	2,5
2	2,8	—	2,0
3	2,5	—	1,7
4	2,0	—	1,4
5a	1,8	1,0	2,0
5b	1,4	1,4	2,0

* přidávána ve formě 10% octa — added as 10% vinegar
[1]sample No.; [2]NaCl content (%); [3]KCl content (%); [4]acetic acid content (%)

Složení vzorků bylo upravováno tak, aby byly zahrnuty vzorky s maximálním možným obsahem soli (3,5 %), dále průměrný obsah soli (2,8 %) a poté postupně nižší obsahy soli (2,5 a 2,0 %), jeden vzorek měl nahrazenu třetinu či polovinu obsahu chloridu sodného chloridem draselným*). Konzumní nálev obsahoval 2 % NaCl, 1,55 % kyseliny octové, 3,0 % cukru, remuláda byla připravována podle podnikové normy.

Metody a měření

Mikrobiologická vyšetření probíhala po celou dobu skladování vzorků, a to ve dvou případech 120 dní (interval mezi analýzami 7—14 dní), v dalších případech do okamžiku zkázy. Byly sledovány jednak celkové počty mikroorganismů kultivací při 30 °C po dobu 48 hodin na masopeptonovém agaru a dále koliformní mikroorganismy za stejných podmínek na Endově půdě. Obě živná média byla připravena ze směsí dodávaných s. p. Imuna Šarišské Michaľany.

*) Po senzorickém zhodnocení vzorků první série byla zvýšena náhrada chloridu sodného chloridem draselným z jedné třetiny na polovinu.

Pro mikrobiologická vyšetření bylo asepticky odebíráno vždy 10 g vzorku, které bylo homogenizováno s 90 ml sterilního fyziologického roztoku a dále ředěno sterilním fyziologickým roztokem na žádoucí koncentraci. Uvedené výsledky představují průměr ze tří paralelních stanovení, každý skladovací pokus byl ještě jednou zreprodukován.

Senzorické hodnocení marinovaných ryb zahrnovalo preferenční řádový test, v němž měli hodnotitelé seřadit vzorky o různé koncentraci soli podle chutnosti od nejchutnějšího k nejméně chutnému, dále řadový test, kde bylo úkolem seřadit vzorky podle intenzity slané chuti, a konečně trojúhelníkový test — posuzovatelé měli určit, zda je rozdíl v chuti a slanosti mezi vzorkem obsahujícím chlorid sodný a mezi vzorkem, v němž byla část soli nahrazena chloridem draselným. Senzorického hodnocení se zúčastnilo 18 zaměstnanců a studentů katedry, výsledky jejich odpovědí byly porovnány se statistickými tabulkami pro senzorické hodnocení (Barylko-Pikielna, 1975).

VÝSLEDKY A DISKUSE

V rámci experimentů bylo ověřeno, jak snížení přídavku chloridu sodného ovlivní údržnost a organoleptické vlastnosti marinovaných ryb. Z naměřených hodnot je patrné, že kromě samotného složení nálevu (obsahu soli) velmi závisí mikrobiální počty ve výrobku na skladovací teplotě a přítomnosti či nepřítomnosti remulády. Je proto nutné hodnotit otázku snížení obsahu chloridu sodného, či jeho náhradu chloridem draselným zvlášť pro každý případ.

U sledovaných filetů v nálevu, tj. bez remulády, skladovaných při chladírenské teplotě (4 °C), nedošlo po celou dobu sledování (120 dní) k nárůstu nežádoucích mikroorganismů; jejich celkové počty byly řádově 10^3 na 1 gram. Koliformní mikroorganismy přitom nebyly zjištěny u žádného vzorku po celou dobu skladování. Vzhledem k tomu, že norma požaduje údržnost 21 dnů v chladu, vyhovují uvedené normě vzorky i se sníženým obsahem soli; snižování soli je pak limitováno senzorickým hlediskem.

Pokud byly tytéž vzorky skladovány při teplotě místnosti (22—24 °C), bylo již po určité době pozorováno pomnožení mikroorganismů, a to v závislosti na koncentraci soli (tab. II až IV). Názorně je vidět nárůst mikroorganismů na obr. 1. Ve všech případech však k tomuto nárůstu ne-

II. Celkové počty mikroorganismů (CP) během skladování sledovaných filetů v nálevu skladovaných při teplotě 24 °C — Total numbers of microorganisms (CP) during storage of fillets in brine examined at a temperature of 24 °C

Doba skladování [dni][1]	CP . 10^3 [g^{-1}]				
	1	2	3	4	5a
0	0,05	1,0	0,10	0,10	0,35
3	0,20	2,5	0,10	0,20	0,40
7	1,00	3,5	0,10	0,20	0,65
10	0,20	7,5	0,10	0,35	0,20
16	1,50	2,0	0,30	0,70	0,65
21	7,00	2,5	0,35	1,50	0,35
24	10,00	1,0	0,40	3,50	0,70
30	1,00	2,0	2,00	400,00	2,00
36	0,35	3,5	100,00	—	35,00
43	0,30	30,0	—	—	—
48	10,00	—	—	—	—

For Tables II and IV—VI: [1]storage time (days)

III. Počet koliformních mikroorganismů zjištěných v 1 q rybího masa u sledovaných filetů v nálevu skladovaných při teplotě 24 °C — Number of coliform microorganisms recorded in 100 kg of fish flesh in the studied fillets in brine stored at 24 °C

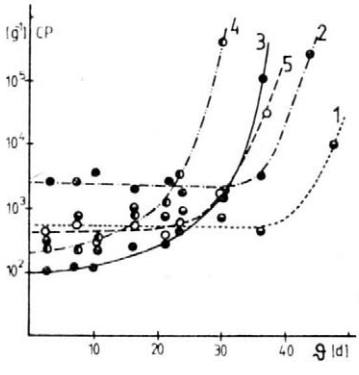
Doba skladování [dni][1]	Počet koliformních bakterií[2] . 10^3 [g^{-1}]				
	1	2	3	4	5a
0	0	0	0	0	0
3	0	0	0,1	0,1	0
7	0	0	0	0	0
10	0	0,1	0	0,2	0
16	0	0	0	0	0
21	0	0,05	0	0	0
24	0	0	0	0	0
30	0,05	0	0,1	25	0
36	0	0,1	12	0	10
43	0	55	—	—	—
48	1,5	—	—	—	—

[1]storage time (days); [2]number of coliform bacteria

IV. Celkový počet mikroorganismů (CP) zjištěný v 1 q rybího masa u sledovaných filetů v nálevu skladovaných při teplotě 24 °C — Total number of microorganisms (CP) recorded in 100 kg of fish flesh in the studied fillets in brine stored at 24 °C

Doba skladování [dni][1]	CP . 10^3 [g^{-1}]				
	1	2	3	4	5b
0	0,05	0,50	0,10	0,25	0,50
3	0,20	4,5	0,50	0,55	0,20
9	0,50	5,0	0,65	0,45	0,60
15	1,00	2,0	0,40	0,75	0,50
20	7,50	5,0	0,45	1,00	0,50
27	1,50	1,5	4,00	10	1,50
32	0,45	2,5	8,00	10^5	7,50

došlo během prvních 21 dní. Vzorky tedy mikrobiologicky vyhověly normě. U koliformních mikroorganismů došlo rovněž k nárůstu, a to ve stejný den, kdy došlo k prudkému nárůstu celkových počtů mikroorganismů. Z hlediska údržnosti lze tedy snížit koncentraci chloridu sodného i v případě, že marinované filety v nálevu nebudou uchovány v chladu.



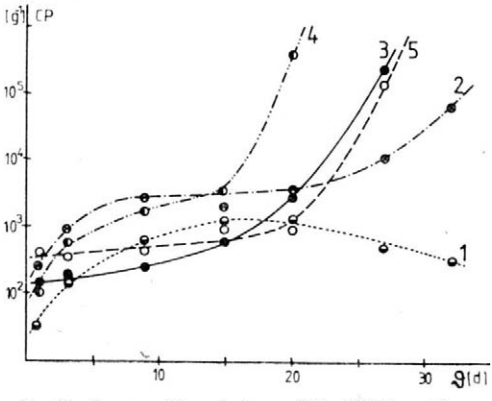
1. Změny celkových počtů (CP) mikroorganismů (v g^{-1}) při skladování marinovaných ryb v nálevu při teplotě 4 °C — Changes of total counts (CP) of microorganisms (in g^{-1}) during storage of marinated fish in brine at the temperature of 4 °C
Vysvětlivky k obr. 2 až 4 — Explanation for Figs. 2 to 4
Přídavek NaCl — addition of NaCl: 1 = 3,5 %; 2 = 2,8 %; 3 = 2,5 %; 4 = 2,0 %; 5 = 1,4 % + + 1,4 % KCl

V. Celkový počet mikroorganismů (CP) zjištěný v 1 q rybího masa u sledovaných filetů v remuládě skladovaných při teplotě 24 °C — Total number of microorganisms (CP) recorded in 100 kg of fish flesh in the studied fillets with the maionnaise stored at 24 °C

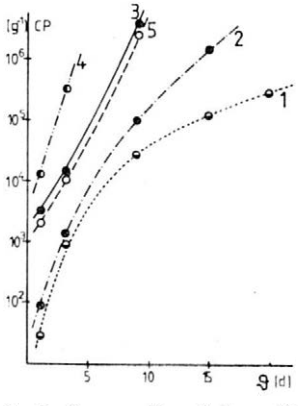
Doba skladování [dni][1]	CP . 10^3 [g^{-1}]				
	1	2	3	4	5b
1	0,05	0,25	0,15	0,10	0,35
3	0,15	0,90	0,15	0,45	0,30
9	0,50	3,0	0,25	7,5	0,40
15	1,0	2,0	0,50	3,5	1,0
20	1,0	3,0	3,0	300	1,0
27	0,5	10	200	—	150
32	0,3	60	—	—	—

V případě nižších koncentrací soli však je nutné počítat s určitými problémy, které by mohly nastat při použití silně kontaminované suroviny.

U sledovaných filetů v remuládě, u nichž je možné počítat s vyšší výchozí koncentrací mikroorganismů (z remulády), vychází uvedené poměry odlišně. U filetů skladovaných v chladu (4 °C) docházelo k postupnému nárůstu u mikrobních počtů podle toho, kolik vzorky obsahovaly chloridu sodného (tab. V a obr. 2). Nejdříve k tomu došlo 20. den u vzorku s obsahem 2 % NaCl; koncentrace mikroorganismů přitom překročila hodnotu, kterou povoluje norma ($5 . 10^5$ g^{-1}), proto není možné o snížení obsahu soli až na 2 % uvažovat. Podobně počty koliformních mikrobů překročily u tohoto vzorku povolený limit $5 . 10^4$ g^{-1} již 20. den, a tudíž nevyhověly normě. U ostatních vzorků byly po celou dobu pod hranicí 10^2 g^{-1}. Naopak výrobek (5a), u něhož byl chlorid sodný z 50 % nahrazen chloridem draselným, normě nevyhověl.



2. Změny celkových počtů (CP) mikroorganismů (v g^{-1}) při skladování marinovaných ryb v remuládě při teplotě 4 °C — Changes of total counts (CP) of microorganisms (in g^{-1}) during storage of marinated fish with the maionnase at the temperature of 4 °C



3. Změny celkových počtů (CP) mikroorganismů (v g^{-1}) při skladování marinovaných ryb v remuládě při teplotě místnosti — Changes of total counts (CP) of microorganisms (in g^{-1}) during storage of marinated fish with the maionnaise at the room temperature

Pokud byly sledované filety v remuládě uchovávány při teplotách místnosti (22—24 °C) (tab. VI a obr. 3), došlo k velmi strmému nárůstu celkových počtů mikroorganismů hned od počátku a povolené hranice $5 . 10^5$ g^{-1} bylo dosaženo již po několika dnech, pouze vzorek, který obsahoval maximální povolenou koncentraci chloridu sodného 3,5 %, překročil tuto hranici až 23. den skladování. Z uvedeného vyplývá, že pokud není zajištěno uchování filetů v remuládě při chladírenských teplotách, nemá smysl o snižování přídavku soli uvažovat. Tato teplota je přitom zcela nevhodná pro jejich skladování.

Při srovnání účinnosti chloridu sodného a draselného, je patrné, že při stejném přídavku (vyjádřeno v %) je chlorid draselný o něco méně účinný pro potlačení mikrobiálního růstu. Lze to přičíst jednak specifickým konzervačním účinkům chloridu sodného (které se v literatuře uvádějí vedle pouhého ovlivnění iontové síly), jednak rozdílné relativní molekulové hmotnosti. Z hlediska molárních koncentrací si odpovídaly vzorky 3 a 5 a jak je patrné z jednotlivých výsledků, bylo u nich dosaženo i podobných mikrobiálních počtů mikroorganismů.

Při senzorickém hodnocení (tab. VII) byl zjišťován jednak vjem slanosti, jednak vjem celkové chutnosti. Jednotliví hodnotitelé bezpečně hodnotili vzorek s 3,5 % NaCl jako nejslanější, vzorek s 2,0 % pak jako

VI. Celkový počet mikroorganismů (CP) zjištěný v 1 q rybího masa u sledovaných filetů v remuládě skladovaných při 24 °C — Total number of microorganisms (CP) recorded in 100 kg of fish flesh in the studied fillets with the maionnaise stored at 24 °C

Doba skladování [dni][1]	CPM . 10^3 [g^{-1}]				
	1	2	3	4	5b
1	0	0,1	3,5	15	2
3	0,90	1,5	15	350	10
9	30	100	3500	—	2500
15	150	1500	—	—	—
20	300	—	—	—	—

VII. Senzorické hodnocení sledovaných filetů v nálevu (N) nebo v remuládě (R) při chladírenské teplotě — Sensory assessment of the studied fillets in brine (N) or with maionnaise (R) at refrigerating temperature

Hodnocený znak[1]	Série[4]	Číslo vzorku[5]				
		1	2	3	4	5b
Chutnost[2]	N	2,10	3,20	3,30	3,30	3,10
	R	2,20	3,60	3,80	2,60	2,80
Slanost[3]	N	4,40	3,30	2,40	1,60	3,30
	R	4,30	3,20	2,40	1,50	3,70

Průměrná pořadí a) 1 = nejchutnější 5 = nejméně chutný
b) 1 = nejslanější 5 = nejméně slaný
Average ratings a) 1 = most palatable 5 = least palatable
b) 1 = most salty 5 = least salty

[1]trait evaluated; [2]palatability; [3]saltiness; [4]series; [5]sample No.

nejméně slaný. V rámci trojúhelníkového testu nebyly zjištěny průkazné rozdíly ve slanosti mezi vzorkem s 2,8 % soli a vzorkem, u něhož byl chlorid sodný částečně nahrazen chloridem draselným. Tato zjištění se výrazně nelišila u vzorků v nálevu a u vzorků v remuládě.

Z hlediska chutnosti byl hodnocen jako nejméně chutný vzorek s obsahem soli 3,5 %, většina hodnotitelů dávala přednost jemnější chuti vzorků s nižším obsahem soli, zatímco u filetů v nálevu byly nejlépe hodnoceny vzorky s obsahem 2—2,5 %, u filetů v remuládě pak vzorky s obsahem 2,5 % (popř. 2,8 %). Velmi dobře byly hodnoceny vzorky, u nichž byla část chloridu sodného nahrazena chloridem draselným. Hodnocení chutnosti je však ovlivněno zvyklostmi konzumenta a příležitostí, při níž budou marinované výrobky konzumovány; někteří hodnotitelé dávají totiž přednost výrobkům silně slaným (silně kyselým) před jemnějšími výrobky se sníženým obsahem soli a kyseliny.

ZÁVĚRY

Z hlediska údržnosti je možné obsah chloridu sodného snížit v marinovaných rybích výrobcích, a to u výrobků v nálevu až na 2 %, u výrobků v remuládě na 2,5 %. Uvedené koncentrace vyhovují i z hlediska senzorického, přičemž většina konzumentů dává přednost jemnějším výrobkům s nižším obsahem soli před výrobky slanějšími.

Obsah chloridu sodného lze snížit i částečně náhradou chloridem draselným. Z hlediska konzervačního bylo dosaženo stejné údržnosti, z hlediska senzorického nebyly shledány průkazné rozdíly mezi výrobky obsahujícími pouze chlorid sodný a výrobky s částečnou náhradou chloridem draselným.

Literatura

BARBUT, S. — MAURER, A. J. — LINDSAY, R. C.: Effects of reduce sodium chloride and added phosphate on physical and senzory properties of Turkey frankfurters. J. Fd. Sci., *53*, 1988, č. 1, s. 62—66.

BARYLKO-PIKIELNA, N.: Zarys analizy senzorycznej zywnosci. 1. ed. Warszawa 1975.

HEJDA, S. — OŠANCOVÁ, K.: Kuchyňská sůl a krevní tlak. Potravinářské Vědy, *6*, 1988, č. 2, s. 151—158.

HOFFMANN, K.: 30. Europäischer Fleischforscherkongress in Bristol. Fleischwirtschaft, *65*, 1985, č. 6, s. 700—704.

PN 57 5563. Jadran — řezy ze sleďových filetů s cibulí.

Došlo dne 18. 12. 1990

PIPEK, P. — NĚMCOVÁ, V. — PROKŮPKOVÁ, L. — SOJKOVÁ, Š. (Institute of Chemical Technology, Praha): *Reduction of sodium content in the marinated fish.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 179—186.

The content of sodium chloride in the food is reduced because of causing blood hypertension. But it is necessary to ensure sufficient shelf-life and convenient technological properties. The shelf-life and quality of marinated fish were studied in samples where the salt content was reduced and also in samples where the sodium chloride was replaced by potassium chloride. During the senzory evaluation of marinated fish, the consumer panel preferred the samples with more delicate flavour and reduced salt content (order test). During the triangle test there were found no significant differences between the samples with only sodium chloride and those with 50% replacement of sodium chloride by potassium chloride. During storage of marinated fish at a temperature of 4 °C, shelf-life was not changed by the reduction of salt. During storage

of these samples at the room temperature the total count of microorganisms rised in the samples with reduced salt addition sooner than in the samples with full salt addition (3.5 %) (see Fig. 1). At all samples (up to 2 %) the total count of microorganisms was not higher than 10^5 g^{-1} during limit 21 days. At the samples of marinated fish with the maionnaise the total counts of microorganisms increased with the time of storage; this increase occurred sooner in the samples with reduced salt content. There was a great difference between the samples stored at the temperature of 4 °C (see Fig. 2) and those stored at the room temperature (see Fig. 3), so the latter temperature is not suitable for storage. A suitable solution for reduction of sodium ions is to replace them by potassium ions. The 50% replacement neither shortened the shelf-life nor the flavour changes (samples 5).

sodium chloride; marination; fish; shelf-life; potassium chloride

Adresa autorů:

Doc. ing. Petr Pipek, CSc., ing. Veronika Němcová, ing. Ludmila Prokůpková, ing. Šárka Sojková, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

INZERCE

Redakce časopisu nabízí tuzemským i zahraničním firmám možnosti inzerce na stránkách časopisu POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY. Prostřednictvím inzerátů uveřejňovaných v našem časopise budou o Vašich výrobcích informováni pracovníci z výzkumu a provozu u nás i v zahraničí.

Bližší informace získáte na adrese:

Redakce časopisu Potravinářské vědy
k rukám RNDr. M. Braunové
Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství
Slezská 7
120 56 Praha 2

ADVERTISEMENT

The Editors of the magazine offer to the Czechoslovak as well as foreign firms the possibility of advertising on pages the POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY magazine.
Thourgh your adverts published in our magazine, the specialists both from the field of research and production will be informed about your products.

For a more detailed information, please contact:

Potravinářské vědy
atth. RNDr. M. Braunová
Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství
Slezská 7
120 56 Praha 2

VZTAH MECHANICKÉ PEVNOSTI A TEXTURY SÝRA NIVA

M. Houška, J. Jeschke, D. Šabata, J. Pokorný

HOUŠKA, M. — JESCHKE, J. — ŠABATA, D. — POKORNÝ, J. (Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha; Vysoká škola chemicko-technologická, Praha): *Vztah mechanické pevnosti a textury sýra NIVA.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991 (3): 187—195.

U sýra s plísní v těstě značky Niva, odebraného v různém stupni zralosti, byly prokázány lineární závislosti mezi mechanickou pevností, zjištěnou na přístroji Instron 1140, a texturními ukazateli (tvrdost, drobivost, mazlavost), zjištěnými senzorickou analýzou s použitím grafických nestrukturovaných stupnic. Stanovení rychlosti zvuku v sýru se neosvědčilo jako vhodný ukazatel textury.

mechanická vlastnost; textura; sýr Niva

Textura patří k velmi důležitým vlastnostem určujícím senzorickou jakost sýra. Nepřekvapuje proto, že hodnocení textury sýra a s ní souvisejících fyzikálních vlastností byla věnována značná pozornost. Mezi tvrdostí, vazkostí a dalšími texturními ukazateli sýra a výsledky měření na přístrojích byly zjištěny průkazné vztahy (Inagaki, 1986). Při jiné metodě senzorické profilové analýzy textury (Moodler et al., 1985) byla zkoumána pevnost, hladkost a rychlost rozplývání v ústech s použitím grafických nestrukturovaných stupnic. U šesti druhů sýra byla prokázána korelace mezi střední silou měřenou konzistometrem s klouzající jehlou a tvrdostí zjišťovanou senzorickou analýzou (Davey, 1986). Výhodné je použití elektromyografu (Eves, Kilcast, 1987), protože umožňuje sledování změn textury působením slin při žvýkání. Působení tlakových sil na sousto sýra při žvýkání lze odhadnout ze závislosti deformace na působící síle (Olthoff et al., 1986). Viskoelastické vlastnosti sýrů byly sledovány z deformační křivky při stlačení a z následující relaxační křivky (Masi, 1989). Z výsledků penetrometrických měření plynou závěry týkající se roztíratelnosti sýra (Pompei et al., 1988). Mechanické vlastnosti zjištěné na Instronu byly v průkazných vztazích s pevností, žvýkatelností a dalšími texturními charakteristikami (Eymery, Pangborn, 1988). V Egyptě byl ke zjišťování textury sýrů použit přístroj „Ottawa texture system" a byla sledována závislost deformace na síle podle Kramera (Salam, 1988a, b; Salam et al., 1988; Hassan, 1988).

Textura a různé mechanické vlastnosti sýrů se výrazně mění během zrání; starší poznatky o tomto tématu byly shrnuty v přehledovém článku (Lawrence et al., 1987). Davey (1986) zjistil pokles tvrdostí a zlepšování hmatových pocitů v ústech při degustaci u různých druhů

sýrů v průběhu zrání. K i k u c h i et al. (1988) sledovali po dobu devět týdnů změny mechanických vlastností sýra s vláknitou strukturou a zjistili, že v prvním stadiu zrání souvisela pevnost sýra s mechanickou relaxací a ve druhém stadiu mělo na texturu největší vliv enzymové odbourávání různých složek; modul deformovatelnosti se osvědčil jako indikátor přijatelnosti sýra pro spotřebitele. Změny reologických vlastností byly sledovány také při zrání sýrů Camembert a Saint-Paulin (K f o u r y et al., 1989), které se navzájem značně lišily, přičemž změny záležely jednak na obsahu vody, jednak na degradaci polypeptidových řetězců. Pro posouzení změn se osvědčila závislost stupně deformace na síle při jednosměrném stlačování, relaxační doba a reziduální síla při relaxaci.

Sledovali jsme změny zrání sýra Niva, což je sýr s plísní v těstě typu Roquefort. V této práci uvádíme poznatky o závislosti mechanické pevnosti a textury stanovené senzorickou analýzou u souboru sýrů o různém stupni zrání. U tohoto typu sýra totiž nebyly vztahy mezi mechanickými vlastnostmi a senzorickými vjemy textury dosud zkoumány.

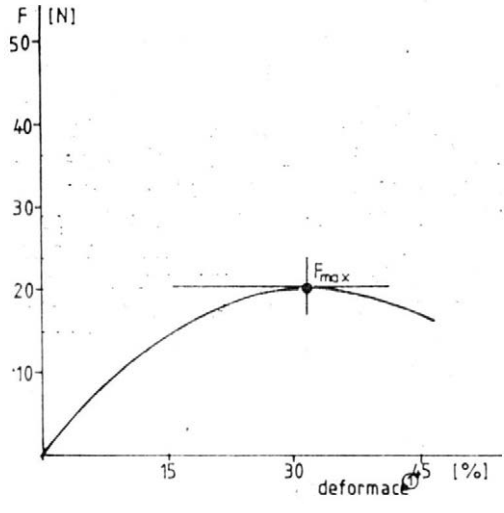
MATERIÁL A METODY

Materiál

Sýry Niva byly vyráběny běžným technologickým postupem v závodě s. p. Jihočeský mlékárenský průmysl v Českém Krumlově z mléka odpovídajícího požadavkům normy ČSN 57 0599. Zrání výrobků bylo sledováno po dobu 35 dní a výrobek byl pak skladován další dva týdny v chladírně při teplotě 10 °C. Výsledný produkt odpovídal požadavkům normy ČSN 57 1211. Do výzkumu bylo zahrnuto šest pokusných výrob a u všech se odebíraly vždy čtyři vzorky v různém stadiu zrání (odběr zajistil ing. A. H o ř č i c a).

Metody

Pro měření mechanických vlastností na přístroji Instron 1140 byly odebrány vzorky ve tvaru čtvrtky až osminy bochníku. Po odstranění svrchní a tenké obvodové části byl vykrojen plátek o tloušťce 16—21 mm, z něhož bylo korkovrtem šetrně vykrojeno 12 až 16 válečků o průměru 14 mm. Tyto válečky byly stlačovány mezi dvěma kruhovými deskami přístroje Instron 1140, které měly průměr 50 mm. Byla zvolena minimální možná rychlost stlačování, tj. 0,833 mm/s. Maximální stlačení vzorku bylo 60 procent. Ze zatěžovací křivky, jejíž typický průběh je na obr. 1, byla odečtena maximální síla F_{max} (N), která odpovídá pevnosti válečku.



1. Typický průběh zatěžovací křivky z přístroje Instron 1140 — Typical pattern of load exposure curve from the Instron 1140 instrument
[1]deformation

Rychlost zvuku byla měřena na přístroji polské výroby Unipan tak, že bochník sýra byl umístěn mezi vysílací a přijímací sondu a byl měřen čas průchodu pulsu sýrem. Při měření nebylo možné zajistit konstantní přítlak sond na sýr, a proto se poněkud měnila i vzdálenost sond. Z doby průchodu zvukového pulsu a skutečné vzdálenosti sond byla určena rychlost průchodu zvuku.

Senzorická analýza byla dělána u všech vzorků dvojmo za dvou odlišných souborů podmínek.

V prvním případě (soubor P) odpovídala zkušební místnost podmínkám mezinárodního standardu (ISO 8589), byla vybavena šesti hodnotitelskými kójemi a analýza byla dvakrát opakována (celkem 12 posudků). Hodnocení prováděl soubor 13 hodnotitelů vyškolených v souladu s požadavky mezinárodního standardu (ISO 8586) s nejméně půlroční praxí v hodnocení textury a v profilové technice. Tito hodnotitelé měli sice odborné vzdělání v potravinářské technologii, ale neměli speciální znalosti ani zkušenosti s hodnocením textury sýra Niva. Před hodnocením byli ústně i písemně instruováni o podmínkách zkoušky, o cíli hodnocení a o způsobu vyplňování hodnotitelského formuláře. Byli zaškoleni hodnocením šesti vzorků.

Ve druhém případě (soubor Q) tvořila hodnotitelský soubor skupina odborníků výrobního závodu, expertů ve výrobě sýrů a se zkušenostmi v senzorické analýze podle stupnic, ale bez speciálních zkušeností v hodnocení senzorického profilu a textury. Hodnotilo se za podmínek běžného konzumu a hodnotitelé byli instruováni obdobně jako v předešlém případě.

V obou případech se předkládání vzorků řídilo požadavky normy (ISO 6658). Vzorky byly podávány na bílých porcelánových talířích opatřených čtyřmístným číselným kódem, a to vždy tři vzorky v randomizovaných blocích. Vzorek tvořil klín vykrojený z bochníku sýra, o hmotnosti 20—30 g, zbavený okrajové vrstvy, ale zahrnující jinak hmotu od okraje až do středu bochníku. Vzorky byly hodnoceny 15 až 20 minut po vyjmutí sýra z chladničky, tedy při teplotě 13—15 °C. Jako chuťový neutralizátor bylo předkládáno bílé pečivo (soubor P) nebo mléko (soubor Q). V souboru P byly mezi hodnocením jednotlivých vzorků sýra zařazovány jiné zkoušky, aby se snížila psychická únava hodnotitelů.

Hodnotitelské schéma bylo stejné u obou souborů a bylo sestaveno v souladu se standardem (ISO 6564). Senzorický profil zahrnoval vzhled (pět deskriptorů), chuť (šest deskriptorů) a texturu (tři deskriptory). Textura byla hodnocena grafickými nestrukturovanými stupnicemi (ISO 4121), které tvořily úsečky 100 mm dlouhé, orientované tak, že levá strana odpovídala slabé intenzitě a pravá silné intenzitě příslušné vlastnosti. Postupně se hodnotila tvrdost, drobivost a mazlavost.

Ze získaných hodnot (12 opakování u souboru P a 5 až 6 opakování u souboru Q) byly vypočteny aritmetické průměry a směrodatné odchylky.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky stanovení mechanické pevnosti u souboru 24 vzorků jsou uvedeny v tab. I. Při měření byla zjištěna značná variabilita výsledků při opakovaném měření téhož vzorku, což bylo možné očekávat vzhledem k makrostruktuře, kde je nehomogenita charakteristickým znakem sýra.

Experimentálně zjištěné průměrné výsledky senzorické analýzy jsou uvedeny v tab. II. Regresní vztahy výsledků senzorické analýzy a hodnot mechanické pevnosti F_{max} na přístroji Instron jsou shrnuty v tab. III.

Senzorickou analýzou bylo u souboru P hodnoceno 24 vzorků a souboru Q 21 vzorků. Výsledky hodnocení získané souborem hodnotitelů P se neliší až na výjimky od výsledků získaných souborem Q (nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly v rámci přesnosti stanovení). Prakticky shodné byly i průměrné směrodatné odchylky jednotlivých parametrů (tab. II), které činily cca 20 mm stupnice. Tato shoda dokazuje, že zkušenost v senzorickém hodnocení kompenzovala nedostatek speciálních technologických znalostí. Při stanovení tvrdosti a drobivosti byly u nezralých vzorků směrodatné odchylky mírně vyšší (v průměru 23 až 24 milimetry) než u sýrů v konzumním stupni zralosti (v průměru 18 mm). Při stanovení mazlavosti byla směrodatná odchylka menší než na počátku zrání (v průměru 13 mm stupnice), kdy ovšem absolutní hodnoty maz-

I. Výsledky měření mechanické pevnosti sýra Niva v průběhu zrání (u veličin uváděn variační koeficient v %) — Results of measurement of the mechanical strength of the Niva cheese during ripening (quantities given with their coefficient of variation, %)

Vzorek[1]	Doba od výroby [dny][2]	Výška válečku[3] [mm]	F_{max} [N]	Počet stanovení síly[4]
A1	7	18,9 ± 1,9 %	8,5 ±28 %	15
A2	7	21,0 ± 2,6 %	11,7 ±28 %	15
A3	7	18,8 ± 5,2 %	12,5 ±40 %	15
A1	21	22,5 ± 5,3 %	11,0 ±26 %	13
A2	21	20,1 ± 8,9 %	7,5 ±24 %	13
A3	21	22,7 ± 6,0 %	7,2 ±18 %	12
A1	35	18,8 ± 5,4 %	6,2 ±27 %	12
A2	35	19,1 ± 3,7 %	6,4 ±21 %	14
A3	35	19,4 ± 4,2 %	7,1 ±20 %	13
A1	51	18,8 ± 3,6 %	4,7 ±21 %	15
A2	51	21,2 ± 5,5 %	4,1 ±27 %	16
A3	51	21,4 ±10,2 %	4,1 ±25 %	15
B1	7	19,9 ± 4,2 %	12,1 ±26 %	15
B2	7	20,6 ± 7,5 %	9,4 ±46 %	16
B3	7	19,7 ± 4,8 %	8,9 ±27 %	12
B1	23	18,4 ± 8,5 %	5,3 ±24 %	14
B2	23	19,6 ± 7,0 %	8,7 ±31 %	13
B3	23	20,1 ± 9,6 %	7,2 ±25 %	14
B1	37	20,8 ±10,8 %	4,3 ±22 %	14
B2	37	21,7 ± 8,2 %	6,4 ±13 %	15
B3	37	19,6 ± 4,7 %	4,6 ±9,0 %	11
B1	52	20,5 ± 4,3 %	7,0 ±24 %	16
B2	52	19,5 ± 9,3 %	5,5 ±14 %	13
B3	52	17,9 ± 6,7 %	4,6 ±36 %	15

A ... vyrobeno[5] 20. 2. 1990; B ... vyrobeno 20. 3. 1990

[1]sample; [2]time from production (days); [3]roller height; [4]number of force determinations; [5]A ... produced

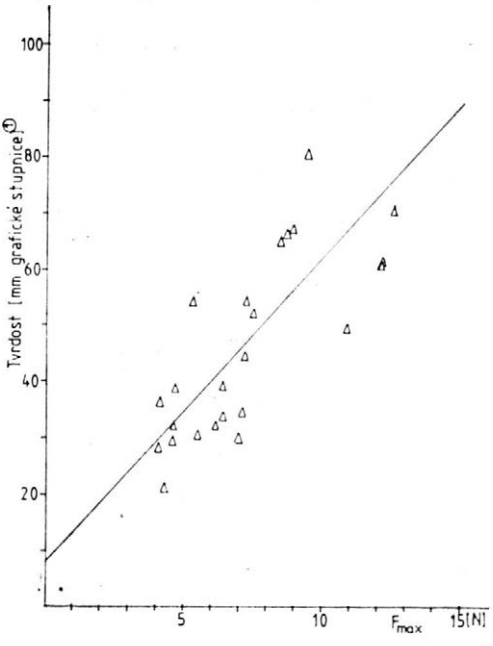
lavosti byly malé a nejvyšších hodnot dosahovala po pěti týdnech (v průměru 23 mm).

Na obr. 2 je uvedena typická závislost mezi tvrdostí a mechanickou pevností pro hodnotitele souboru P. Z vypočtených hodnot korelačního koeficientu plyne, že všechny zkoumané vztahy jsou statisticky významné na 1% hladině významnosti. Kritické hodnoty korelačního koeficientu uvádí např. Štěpánek (1975). Vysoké stupně korelace se zjistily u závislosti mechanické pevnosti a senzorické tvrdosti, ale ještě o něco vyšší hodnoty korelačních koeficientů byly stanoveny mezi me-

II. Hodnocení textury sýra Niva senzorickou analýzou — Evalua tion of the texture of the Niva cheese by sensory analysis

Kód vzorku[1]	Doba zrání (den)[2]	Tvrdost sýra (mm grafické stupnice)[3]				(Drobivost sýra (mm grafické stupnice)[4]				Mazlavost sýra (mm grafické stupnice)[5]			
		soubor[6] P		soubor Q		soubor P		soubor Q		soubor P		soubor Q	
		$\bar{x}$	s_x	$\bar{x}$	s_x	$\bar{x}$	s_x	$\bar{x}$	s_x	$\bar{x}$	s_x	$\bar{x}$	s_x
A1	7	65	27	—	—	78	11	—	—	14	16	—	—
	21	49	23	63	29	56	22	69	21	38	23	17	14
	35	32	18	28	20	42	19	32	12	61	16	69	23
	51	39	21	41	23	45	23	43	12	58	29	49	23
A2	7	61	26	—	—	70	28	—	—	16	14	—	—
	21	52	22	61	27	55	21	64	20	41	20	17	13
	35	36	13	25	17	34	17	36	22	67	17	69	22
	51	26	20	82	15	36	22	31	18	70	24	77	6
A3	7	70	19	—	—	71	22	—	—	16	10	—	—
	21	40	16	58	21	45	14	61	22	57	21	25	19
	35	44	15	38	24	35	16	32	17	55	22	58	31
	51	27	19	27	16	28	16	43	24	72	17	63	22
B1	7	78	24	51	31	62	22	60	33	16	16	10	8
	23	50	27	48	25	54	23	54	18	43	32	46	16
	37	27	22	28	14	21	17	20	16	82	12	64	29
	52	40	20	27	18	30	15	13	9	61	22	78	14
B2	7	80	16	62	32	62	26	60	39	17	17	9	9
	23	66	12	69	22	49	28	60	21	28	22	26	15
	37	69	23	45	25	32	18	23	22	63	16	58	18
	52	81	17	24	15	34	18	12	25	71	12	85	5
B3	7	67	23	84	10	60	22	79	16	12	13	13	12
	23	54	18	55	27	43	18	58	18	53	27	36	8
	37	30	17	44	18	35	19	32	22	72	17	44	30
	52	32	19	24	24	25	12	21	20	71	16	78	20
Průměrné odchylky[7]:		20		22		2×		20		19		17	

[1]sample code; [2]ripening time (day); [3]cheese hardness (mm of graphical scale); [4]cheese crumblin (mm of graphical scale); [5]cheese spreadability (mm of graphical scale); [6]panel; [7]average deviation



2. Korelace mezi senzoricky stanovenou tvrdostí souborem P a mechanickou pevností sýra Niva — Correlations between the sensorically determined hardness (the P set) and the mechanical strength of the Niva cheese
[1]hardness (mm on graphical scale)

chanickou pevností a mazlavostí (záporné hodnoty koeficientu korelace). Drobivost byla ve volnější i když statisticky průkazné závislosti na mechanické pevnosti. U výsledků dosažených u souboru P byly korelační koeficienty významně vyšší než u souboru Q, což bylo zřejmě dáno menšími zkušenostmi hodnotitelů souboru Q v senzorickém hodnocení profilovou analýzou a odchylkami od standardního prostředí při hodnocení.

Korelace mezi mechanickou pevností a drobivostí není zřejmě kauzální, ale je způsobena tím, že vzorky s vyšší senzorickou tvrdostí měly také větší drobivost (tab. III) a že se stupeň obou vlastností měnil obdobným způsobem. Nejtěsnější je závislost mezi senzorickou tvrdostí a mazlavostí. Během zrání sýra klesá jeho tvrdost (roste měkkost) a zároveň stoupá mazlavost. Vztah mezi mechanickou pevností a mazlavostí tedy je pravděpodobně kauzální, protože vjem mazlavosti se zesiluje při klesající mechanické pevnosti sýra.

Na základě těchto výsledků by bylo možné využít instrumentální metody stanovení mechanické pevnosti jako částečné náhrady senzorického hodnocení textury sýra Niva v průběhu zrání. Místo nákladného přístroje Instron by pravděpodobně byly vhodné i přístroje jednodušší, např. by mohl být zkonstruován přístroj na principu šroubového lisu nebo by mohly být použity podobné přístroje, jako je Multitest 2 nebo Boháčův konzistometr.

Jak plyne z výsledků měření rychlosti zvuku (Blahovec — ústní sdělení), nemění se během zrání významně doba průchodu zvuku bochníkem sýra a pohybuje se v rozsahu 243—261 m/s. Z těchto důvodů není

III. Regresní vztahy mezi mechanickou pevností F_{max} a senzorickými ukazateli textury sýra Niva o různém stupni zralosti ($y = a.x + b$) — Regression relationships between mechanical strength F_{max} and sensory parameters of texture in the Niva cheese of different ripeness stages ($y = a.x + b$)

Proměnná[1] y	Proměnná[1] x	Konstanta[2] a	Konstanta[2] b	Korelační koeficient[3] r	Soubor hodnotitelů[4]
Tvrdost[5]	mechanická pevnost[8]	5,47 5,12	7,41 9,75	0,8401 0,6639	P Q
Drobivost[6]	mechanická pevnost	4,81 5,68	10,81 4,50	0,7939 0,6473	P Q
Mazlavost[7]	mechanická pevnost	—7,61 —8,55	103,55 105,14	—0,8602 —0,7582	P Q
Drobivost	tvrdost	0,787 1,004	8,70 —1,64	0,8439 0,8826	P Q
Mazlavost	tvrdost	—1,30 —1,33	109,3 106,2	—0,9527 —0,9081	P Q

[1]variable; [2]constant; [3]coefficient of correlation; [4]panel of assessors; [5]hardness; [6]crumbleness; [7]spreadability; [8]mechanical strength

vhodná ke sledování zralosti sýra jinak velmi elegantní a nedestruktivní metoda měření rychlosti zvuku.

ZÁVĚR

Dosažené výsledky dokazují, že existují významné lineární korelace mezi mechanickou pevností a některými texturními ukazateli sýra Niva nezávisle na stupni jeho zralosti. Měřením mechanické pevnosti při použití vhodného provozního přístroje by tedy bylo možné částečně nahradit senzorické hodnocení textury sýra. Rychlost zvuku v sýru se během zrání významně nemění a její měření se proto k tomuto účelu nehodí.

Seznam použitých symbolů

F síla [N]
F_{max} maximální síla na zatěžovací křivce [N]

Literatura

DAVEY, K. R.: Measurement of the hardness and mouthfeel of cheese using a sliding pin consistometer. J. Texture Stud. *17,* 1986, s. 267—274.
EYMERY, O. — PANGBORN, R. M.: Influence of fat, citric acid and sodium chloride on texture and taste of cheese analog. Sci. Alim., *8,* 1988, s. 15—32.
EVES, A. — KILCAST, D.: EMG — a new concept in texture measurement. Dairy Ind. Inst., *52,* 1987, č. 10, s. 27 a 29, č. 11, s. 23—25.
HASSAN, H. N.: Microstructure and texture of some cheese varieties in Egypt. Alexandria Sci. Exch., *9,* 1988, s. 53—67.
INAGAKI, T.: A consideration of physical and sensory texture evaluations of cheese. Bull. Nippon Veter. Zootechn. Coll., *35,* 1986, s. 219—224.
KFOURY, M. — MPAGANA, M. — HARDY, J.: Influence de L'affinage sur les propriétés rhéologiques du camembert et du saint-paulin. Lait, *69,* 1989, s. 137—149.
KIKUCHI, E. — HORI, T. — SOGO, Y. — KOBAYASHI, H. — KUSAKABE, I. — MURAKAMI, K.: The effect of maturing on the texture of fiber-structured cheese; sensory and rheological evaluation. Nippom Shokuhin Kogyo Gakkaishi, *35,* 1988, s. 33—39.

LAWRENCE, R. C. — CREAMER, L. K. — GILLES, J.: Texture development during cheese ripening. J. Dairy Sci., *70,* 1987, s. 1748—1760.
MASI, P.: Characterization on history dependent stress-relaxation behaviour of cheeses. J. Texture Stud., *19,* 1989, s. 373—388.
MOODLER, H. W. — POSTE, L. M. — BUTLER, G.: Sensory evaluation of an all-dairy formulated cream-type cheese product by a new method. J. Dairy Sci., *68,* 1985, s. 2835—2839.
OLTHOFF, L. W. — BILT, A. van der — BOER, A. de — BOSMAN, F.: Comparison of force-deformation characteristic of artificial and several natural foods for chewing experiments. J. Texture Stud., *17,* 1986, s. 275—289.
POMPEI, C. — LUCISANO, M. — ZANONI, B. — CASIRAGHI, E.: Evaluation of spreadability of food products by penetration tests and panel scores. J. Food Sci., *53,* 1988, s. 592—596.
SALAM, A. E.: Texture of processed cheeses related with their fat and dry matter contents. Alexandria Sci. Exch., *9,* 1988a, s. 45—52.
SALAM, A. E.: Texture of processed cheese as affected by different blend ingredients. Alexandria Sci. Exch., *9,* 1988b, s. 167—175.
SALAM, A. E. — EZZAT, N. — EL-SODA, M.: Texture of Ras cheese treated by different enzymes during ripening, Egypt. J. Dairy Sci., *16,* 1988, s. 201—208.
ŠTĚPÁNEK, V.: Matematická statistika v chemii. [Skripta.] Praha, VŠCHT 1974, s. 313.
ČSN 57 0599. Mlékárensky ošetřené mléko. Norma jakosti. 1981.
ČSN 57 1211. Sýry s plísní uvnitř hmoty. 1983.
ISO 8589. Sensory analysis — General guidance for the design of test rooms. Genéve, International Organization for Standardization, 1988.
ISO 8586. Senzory analysis — General guidance for the selection, training and monitoring of assessors — selected assessors. Genéve, International Organization for Standardization, 1989.
ISO 6658. Sensory analysis — Methodology — General guidance. Genéve, International Organization for Standardization, 1985.
ISO 6564. Sensory analysis — Methodology — Flavour profile. Genéve, International Organization for Standardization, 1985.
ISO 4121. Sensory analysis — Grading of products by methods using scale categories. Genéve, International Organization for Standardization, 1978.

Došlo dne 17. 9. 1990

HOUŠKA, M. — JESCHKE, J. — ŠABATA, D. — POKORNÝ, J.: *Relationship between mechanical strength and texture in the Niva cheese.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991 (3): 187—195.

Texture with the associated physical properties is an important trait underlying the quality of cheese. The paper surveys the authors who studied the methods of both sensory and instrumental determination of cheese texture and describes the processes of the ripening of the Niva cheese (Roquefort type of cheese with mould inside). The changes taking place during ripening were examined sensorically (by the evaluation of hardness, crumbliness and spreadability) and by the evaluation of mechanical strength, determined by means of the Instron 1140 instrument. The cheese that was subjected to the examination had been produced by the normal technological process and the ripening was monitored for 35 days. Then the samples were stored for another 14 days in a cooling room at a temperature of 10 °C. The sensory analysis was performed according to the pertinent standards. Hardness, crumbliness and spreadability were evaluated on the basis of graphical scales by two panels of assessors: panel P comprised trained assessors with experience in evaluation of texture with no special knowledge of the properties of the Niva cheese and panel Q comprised experts in cheese production with no special experience in evaluating the texture. Average values and standard deviations were calculated from the replicated assessments (Table II). Mechanical strength was evaluated on the basis of maximum force F_{max}, which was reached when samples (cylinders 14 mm in diameter cut from the cheese) were compressed between two plates of the Instron 1140 instrument at a rate of 0.833 mm per second. The typical pattern of the exposure curve is shown in Fig. 1 and the results of the measurement are given in Table I. The linear relationships between the results of the sensory analysis and the obtained values of mechanical strength are summarized in Table III. It follows from the data in the table

that the best correlations between cheese hardness and spreadability were recorded in the sensory evaluation. It is obvious that hardness decreases and spreadability increases during the ripening of this type of cheese. This fact also manifests itself in correlations with mechanical hardness which is also very high ($r \doteq -0.86$ for spreadability; $r \doteq +0.84$ for hardness). The correlation between mechanical strength and sensory hardness is shown in Fig. 2. It follows from these results that determination of mechanical strength by means of a simple instrument can replace, under current operation conditions, the sensory assessment of the Niva cheese during ripening and that the accuracy would be satisfactory. Experiments were also conducted to assess the ripening changes in cheese on the basis of the passage of sound. However, the rate of passage of sound through the cheese did not change very much during ripening.

Adresy autorů:

Ing. Milan Houška, CSc., dr. ing. Jan Jeschke, CSc., Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Radiová 7, 102 31 Praha 10
Ing. Dalibor Šabata, prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

RECENZE

STREET FOODS

POULIČNÍ PRODEJ POTRAVIN

EAO Food and Nutrition Paper č. 46. Food and Agriculture Organization, Rome, 1989, 96 s.

V poslední době se u nás rozmohl prodej potravin na ulicích a přes určité hygienické nedostatky se stal velice populárním. V souvislosti s tím se jeví jako aktuální zpráva porady expertů FAO (Food and Agriculture Organization v Římě) Organizace spojených národů, konané v Indonézii ve dnech 5.—9. prosince 1988. Zpráva byla o rok později vydána trojjazyčně (anglicky, francouzsky a španělsky). Je pochopitelně zaměřena hlavně na rozvojové země, kde je pouliční prodej tradičně značně rozšířen, ale některé poznatky a doporučení jsou obecně platné.

Pouliční prodej znamená zdroj levných potravin a pokrmů, hlavně pro chudé vrstvy obyvatelstva. Výhodou je nabídka v blízkosti bydliště a pracoviště občanů, dále to, že se při něm podporují místní stravovací zvyklosti (místo dovážených netradičních výrobků) a že se prodejem zaměstná bez velkých investic mnoho místního obyvatelstva.

Městské úřady většinou hledí nevraživě na pouliční prodej, protože brzdí dopravu, je příčinou znečišťování ulic a zdrojem nákaz. Málo však podnikají pro nápravu a neexistují ani epidemiologické a jiné průzkumy o skutečném rozsahu předpokládaného nebezpečí, zvláště onemocnění. Často není prodej ani úředně uznávaný a legalizovaný.

Ceny pokrmů prodávaných na ulici jsou nízké v důsledku velké konkurence, takže často je stravování na ulicích levnější než doma, i když suroviny jsou nezřídka podřadné a výrobky mohou obsahovat nepovolené přísady, např. barviva. Obsluha je rychlá a pokrmy jsou většinou chutně připraveny, ačkoli hygiena zůstává problémem. Prodavači mají zpravidla příjem větší než průměrný, obvykle mezi tří až sedminásobkem minimálního příjmu. Jejich vzdělání bývá minimální a jen ojediněle se pro ně pořádá školení, ovšem úroveň vzdělání jejich zákazníků není většinou lepší.

Komise zaujala celkem kladné stanovisko k pouličnímu prodeji potravin a pokrmů, který se má posuzovat jako součást městského systému služeb pro obyvatelstvo. Úředním zákazem by se ostatně pouliční prodej jen stáhl do podzemí a znemožnila by se jeho kontrola. K řešení problematiky doporučili členové komise celou řadu opatření, hlavně ke zlepšení hygieny a vzdělání prodavačů i strávníků.

Ke zlepšení hygieny prodeje se navrhují celkem levná a snadno proveditelná opatření, jako je dostatek pitné vody, kanalizace a pravidelné odstraňování odpadků. Nedostatek vody je totiž ve velkoměstech rozvojových zemí hlavní hygienickou závadou a stává se, že k mytí nádobí se celý den používá stále stejná voda. Nádoby na jedno použití, předepsané v průmyslově vyspělých zemích, by ceny pokrmů zvýšily na úroveň nedostupnou pro chudé vrstvy. Ideálním zdokonalením infrastruktury by bylo zavedení elektřiny. K uskutečnění těchto opatření doporučují soustředit pouliční prodej do míst k tomu speciálně určených a vybavených, čímž by se potřebná opatření zlevnila.

Pro zlepšení kvality a zdravotní nezávadnosti prodávaných výrobků se doporučuje zavedení inspektorů speciálně vyškolených pro tuto kontrolní činnost. Dozor by měl být koordinován mezi městskými úřady, organizacemi prodavačů i organizacemi zákazníků, kterým se přičítá zvláště velký význam.

Třetí skupinou navrhovaných opatření je zvýšení úrovně vzdělanosti. Pro prodavače by se měla pořádat pravidelná školení, nejlépe pod dozorem zástupců mezinárodních organizací. Na druhé straně je také nutná výchova spotřebitelů, aby žádali čisté a zdravotně nezávadné pokrmy a požadovali čistotu nádob i prodavačů. Konzumenti by také měli lépe udržovat čistotu v prostoru, kde na ulicích pokrmy požívají. Jako nejvhodnější se doporučuje výchova ve školách, protože jimi prochází většina mladého obyvatelstva, které se dá nejlépe převychovat.

Publikace je psána velmi srozumitelně, jasně a jednoznačně, aby mohla sloužit jako materiál pro městské úřady a školicí střediska. Shrnutí závěrů do několika bodů usnadní úřadům realizaci potřebných opatření. Brožura je tedy užitečným pokračováním řady publikací FAO určených pro zdravotníky, učitele a úřední činitele a přispěje ke zkvalitnění výživy nejširších vrstev obyvatelstva.

prof. Jan Pokorný, DrSc.

DISTRIBUCE ^{65}Zn UMĚLE PŘIDANÉHO DO MLÉKA A MLÉČNÝCH FRAKCÍ

R. Mirchi, M. Kmínková

MIRCHI, R. — KMÍNKOVÁ, M. (Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha): *Distribuce ^{65}Zn uměle přidaného do mléka a mléčných frakcí.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 197—202.

Zinek byl přidán do mléka ve formě radioisotopu ^{65}Zn jako $ZnCl_2$ v množství 156 μg/l. Po kyselém srážení mléka k izoelektrickému bodu kaseinu, odstředění a ultrafiltraci syrovátky přechází převážná část zinku (62 %) do syrovátky, kde se dělí mezi vysokomolekulární frakci (syrovátkové bílkoviny) v množství 28,4 % a nízkomolekulární frakci (hlavně laktosa a sole) v množství 33,4 %. Na kasein se váže za těchto podmínek 16,0 % a na sole v kaseinové frakci 20,1 % zinku. Na mléčný tuk zbývá malé množství (1,9 %). Přítomnost zinku v mléčných frakcích byla měřena radiometrickou metodou.

zinek; distribuce; mléko; ultrafiltrace; radiometrická metoda

Zájem o stopové prvky v potravinách se ubírá dvěma směry — jednak k ujasnění jejich vlivu na lidský organismus a jednak k jejich využití. K prvkům, kterými se vědecké týmy zabývají hlouběji, již delší dobu patří zinek.

Zinek je esenciální stopový prvek pro člověka, živočichy i mikroorganismy (Underwood, 1971). O jeho důležitosti svědčí velká škála Zn-metaloenzymů, které se zúčastní všech hlavních metabolických pochodů, přeměňujících proteiny, nukleové kyseliny, lipidy, sacharidy a některé hormony (Jarrett, Madsen, 1979). Zinek je též limitující faktor v biosyntéze proteinů (Smith, 1989). Ovlivňuje růst organismu, má vliv na využívání vitamínů a na činnost endokrinních žláz. Kumuluje se v játrech, ledvinách, slezině a hypofýze (Veliký, 1974). Zasahuje též do činnosti pohlavních žláz.

Zinek je obsažen v lidském mléce a v mléce ostatních savců. V kravském mléce jeho obsah kolísá v rozsahu 0,2—19 mg/kg s průměrnou hodnotou 4,0 mg/kg (Walstra, Jenness, 1984). Pro dospělého člověka je denní doporučená dávka 15 mg, pro děti 10 mg (Smith, 1989).

Obsah zinku v mléce je ve srovnání s ostatními stopovými prvky značný, ale k pokrytí denní potřeby jeho množství nestačí.

Frakcionace mléka a sledování obsahu zinku začíná u všech autorů shodně — odstředěním tuku od mléčné plazmy. Pro oddělení kaseinu od syrovátky existují dvě cesty. První — centrifugace (Parkash, Jenness, 1967; Fransson, Lönnerdal, 1983) — má výhodu v tom, že se získávají oddělené kaseinové micely při přirozeném pH mléka — 6,6. Druhá cesta — klasická (Harzef, Kauer, 1982; Lönnerdal, Forsum, 1979) — spočívá v oddělení kaseinu po

precipitaci okyselením na izoelektrický bod pH 4,6. My jsme volili druhou, klasickou cestu, abychom mohli modelově sledovat distribuci zinku v mléčných frakcích při podmínkách, které jsou blízké technologickému zpracování mléka na mléčné výrobky.

MATERIÁL A METODY

Pasterované mléko I a II (P I a P II), syrové mléko (S) a odstředěné mléko (O) byly z mlékárenského závodu Laktos Praha-Radlice a pasterované homogenizované (PH) z mlékárenského závodu Laktos Praha-Kyje. Mléko bylo pasterováno při 87 °C po dobu několika sekund, homogenizováno při 65 °C a 20 MPa a odstředěno na průmyslové odstředivce při 45 °C.

Radioaktivní izotop ^{65}Zn v chemické formě $ZnCl_2$ byl z Ústavu pro výzkum, vývoj a využití radioizotopů, Praha. Nebyl nijak čištěn a obsah radioaktivních nečistot byl menší než 0,1 %. Jeho přídavek do mléka P I, P II a O byl 156 μg/l o aktivitě 0,275 Bq/g. Množství ^{65}Zn jsme vybrali s ohledem na přirozený obsah zinku v mléce, ale takové, aby bylo dobře měřitelné. Všechny ostatní chemikálie byly čistoty p. a. Voda byla dvakrát destilovaná.

Pro ultrafiltraci jsme použili zařízení Amicon 200 a ultrafiltrační membránu PM 10 s vylučovací mezí 10 000. K odstřeďování byla použita stolní odstředivka Unipan, typ 317 (Polsko). Tuk jsme odstřeďovali ve všech případech pět minut při 16 600 g. Obsah tuku jsme stanovili běžnou Gerberovou metodou.

Záření gama jsme detekovali scintilační sondou se studnicovým krystalem NaI (Tl) 50×50, typ 5-s-11206802, sondou ND-131-F a spektrometrickou soupravou NK-350/Gama (Budapest). Při měření jsme postupovali stejně jako v předchozí práci (M i r c h i et al., 1989).

Frakcionace mléka

Všechny kroky frakcionace byly vedeny tak, aby nedošlo k přesycení některé frakce přebytkem ^{65}Zn.

Rozdělení na tuk a odstředěné mléko

Vzorek pasterovaného nehomogenizovaného mléka o obsahu tuku 3 % jsme obohatili ^{65}Zn. Vzorek jsme odstředili a stanovili v něm obsah tuku, který byl 0,3 %. Množství ^{65}Zn v odstředěném mléce a mléčný tuk jsme zjistili takto: mléko jsme v kyvetě odstředili, tukovou vrstvu uvolnili, opatrně vylili mléko do druhé kyvety, doplnili na původní objem 5 ml a změřili obsah ^{65}Zn. K tukové vrstvě jsme přidali vodu 40 °C teplou, vytemperovali na stejnou teplotu, protřepali a odstředili. Supernatant jsme slili do další kyvety, operaci jsme opakovali a další supernatant slili do stejné kyvety, doplnili vodou na původní objem, změřili hodnotu ^{65}Zn a připočetli k hodnotě odstředěného mléka. Proceduru jsme znovu opakovali. Obsah ^{65}Zn v tukové vrstvě po rozpuštění v rozpouštědle (aceton) jsme doplnili na původní objem a přímo změřili. Pro kontrolu jsme ještě zjistili hodnotu ^{65}Zn v tuku odečtením jeho obsahu v odstředěném mléce od celkové hodnoty původního vzorku.

Při veškerých postupech radioaktivního měření jsme dodržovali přesný objem a geometrický tvar měřeného vzorku.

Frakcionace odstředěného mléka

Pro další práci jsme použili průmyslově odstředěné pasterované mléko s obsahem tuku 0,03 %, které jsme znovu obohatili ^{65}Zn.

Kasein jsme vysráželi v jeho izoelektrickém bodě při pH 4,6 opatrným přídavkem HCl (c = 1 mol/l). Po vyvločkování a sedimentaci v lednici jsme kasein oddělili od séra a promyli několikrát vodou, kterou jsme přidali k séru. Kasein jsme převedl pomocí NaOH (c = 1 mol/l) do roztoku a oddělili nerozpustné soli. Opětným vysrážením při pH 4,6 jsme získali čistý kasein. Podrobný postup je popsán v práci C o h a H e n d y (1950).

Syrovátku jsme rozdělili ultrafiltrací na vysokomolekulární frakci, tedy syrovátkové proteiny a nízkomolekulární frakci, což je převážně laktosa a sole. Ze 100 ml vzorku jsme nechali protéci membránou asi 30 ml permeátu a odebrali několikrát po sobě vzorky, ve kterých jsme změřili obsah ^{65}Zn, též v původní nerozdělené syrovátce a vztahy

jsme vyjádřili v procentech. Výsledná hodnota vyjadřovala procento Zn v nízkomolekulární frakci (laktosa a sole). Množství ^{65}Zn v retenátu jsme dopočetli z této hodnoty do 100 %. Přitom jsme předpokládali, že se Zn neváže na ultrafiltrační membránu a tedy, že veškerý přísluší syrovátkovým proteinům.

Obsah ^{65}Zn v mléčném tuku různě ošetřeného mléka

Ve stejném ročním období o 12 měsíců později jsme sledovali změny v obsahu ^{65}Zn v tuku po běžném mlékárenském ošetření mléka, tj. po pasteraci a homogenaci.

Zvolili jsme tři typy mléka: pasterované nehomogenizované (P), pasterované homogenizované (PH) a syrové (S). Vzorky jsme odebrali při běžné výrobě v mlékárenském závodě ze zásobních tanků. Frakcionaci jsme provedli stejně, jak bylo uvedeno výše.

VÝSLEDKY A DISKUSE

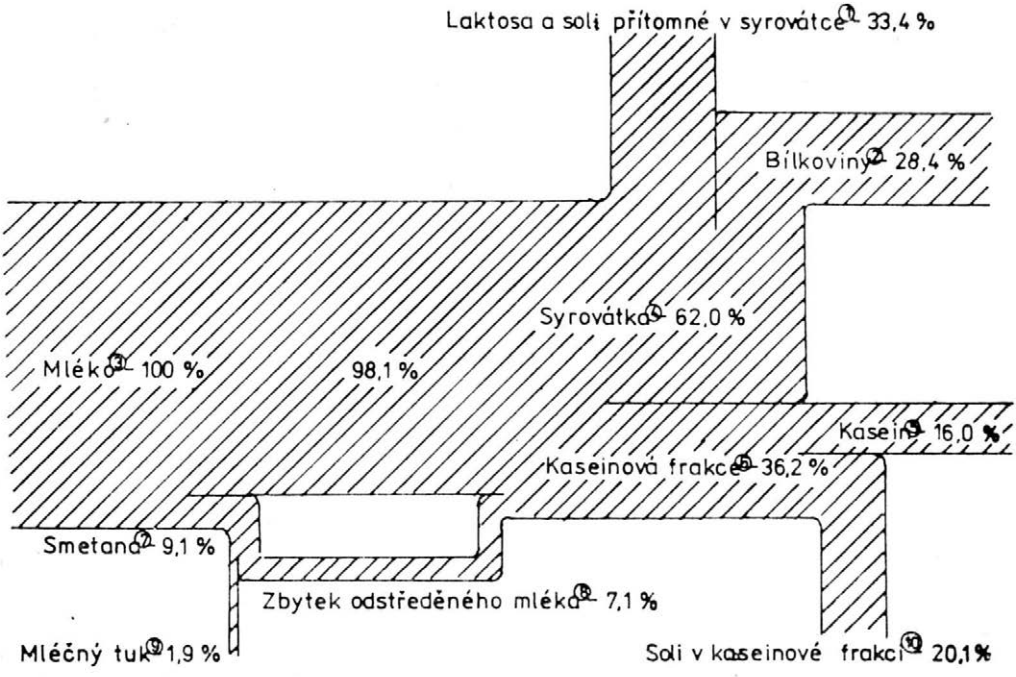
V odstředěném mléce, v němž zbylo na počátku 0,3 % tuku, se soustředilo 98,1 % ^{65}Zn a 1,9 % připadlo na mléčný tuk (tab. I a obr. 1).

I. Procentuální zastoupení ^{65}Zn v mléčných frakcích — Percent proportions of ^{65}Zn in milk fractions

	n	Rozmezí [hmot. %][1]	*x* [hmot. %]
Mléko[2]			100,0
Odstředěné mléko celkem[3]	—	—	98,1
Mléčný tuk[4]	—	—	1,9
Odstředěné mléko[5]	4	89,6—92,1	90,9
Promytá smetana[6]	4	1,6— 2,3	1,9
A	4	6,9— 7,5	7,2
Kaseinová frakce[7]	4	36,2—38,2	36,1
Syrovátka[8]	4	61,0—62,3	62,0
Kasein[9]	4	15,8—16,8	16,0
Sole v kaseinové frakci[10]	4	19,6—21,3	20,1
Bílkoviny[11]	4	28,0—29,4	28,4
Laktosa a sole přítomné v syrovátce[12]	4	32,4—34,1	33,4

A = zbytek odstředěného mléka ze smetany po promytí vodou — the surplus of skimmed milk from cream after the eash by water
n = počet stanovení — the number of measurements
x = průměr z naměřených hodnot — the mean of measured temperatures
[1]range (% by wt); [2]milk; [3]skim milk total; [4]milk fat; [5]skim milk; [6]washed cream; [7]casein fraction; [8]whey; [9]casein; [10]salts in casein fraction; [11]protein; [12]lactose and salts present in whey

Fransson a Lönnerdal (1983) nalezli, že ze syrového mléka se po přídavku zinku dostane do mléčného tuku asi 1 %, Green et al. (1984) uvádějí asi 0—4 %. Walstra a Jenness (1984) poukazují na to, že v tukové frakci je zinek přítomen jen v malém množství vázaný na tukové kuličky, ale většina (85%) je asociována s kaseinovými micelami v koloidní vazbě. Okyselením je zinek z micel uvolňován (Green et al., 1984) a redistribuuje se.



1. Distribuce ^{65}Zn v jednotlivých frakcích mléka — ^{65}Zn distribution in different milk fractions
[1]lactose and salts present in whey; [2]protein; [3]milk; [4]whey; [5]casein; [6]casein fraction; [7]cream; [8]surplus of skimmed milk; [9]milk fat; [10]salts in casein fraction

Při pH 4,6 jsme nalezli, že v kaseinové frakci je 36,2 % ^{65}Zn. Dalším postupem přechází větší část ^{65}Zn (20,1%) do solí a 16 % zůstává v kaseinu.

Při výrobě sýru cottage po promytí sýrového zrna vodou nalezli Wang et al. (1977) v syrovátce 64,6 % a v sýrovém zrnu 18,0 % původního množství zinku.

My jsme zjistili, že největší podíl ^{65}Zn přechází do syrovátky — 62 %. Ultrafiltrací se ^{65}Zn dále rozděluje — 33,2 % přechází do nízkomolekulární frakce. V retenátu společně se syrovátkovými bílkovinami zůstává 28,4 % ^{65}Zn. Na rozdíl od našich výsledků Parkash a Jenness (1967) sledovali distribuci zinku v syrovém mléce pomocí ultracentrifugace při přirozeném pH 6,6 a zjistili, že za těchto podmínek se na syrovátkové proteiny žádný zinek neváže. Naproti tomu Lönnerdal a Forsum (1979) také při pH 6,6 zjistili, že do části syrovátkových proteinů přechází 13 % zinku.

Distribuce ^{65}Zn do tukové fáze u mléka pasterovaného homogenizovaného a syrového

Ačkoliv byla počáteční tučnost u mléka nehomogenizovaného (P II) a mléka homogenizovaného (PH) stejná a podmínky odstředění také stejné, byl obsah tuku po odstředění v mléce PH vyšší (0,8 %) proti mléku P II (0,15 %) — tab. II. Také množství ^{65}Zn v tuku bylo mnohoná-

II. Obsah ^{65}Zn v mléčném tuku v různě odstředěném mléce — ^{65}Zn contents in milk fat in different fractions of skimmed milk

Mléko[1]	A [g/100 ml]	B [g/100 ml]	C [g]	D [%]*	E [%]*
Pasterované nehomogenizované[2] P I	3,0	0,3	2,7	1,9	0,70
Pasterované nehomogenizované P II	3,4	0,15	3,25	1,6	0,49
Pasterované homogenizované[3] PH	3,4	0,8	2,5	9,6	3,84
Syrové[4] S	4,3	0,15	4,1	11,8	2,87

A = počáteční množství tuku v mléce — the initial amount of fat in milk
B = množství tuku v odstředěném mléce — the amount of fat in skimmed milk
C = získaný tuk odstředěním ze 100 ml — fat obtained by separation from 100 ml
D = celkový obsah ^{65}Zn v tuku — total amount of ^{65}Zn in fat
E = obsah ^{65}Zn v 1 g tuku, získaného odstředěním — the content of ^{65}Zn in 1 g of fat obtained by separation
* = počáteční množství tuku v mléce je 100 % — the initial amount of fat in milk is 100 %

[1]milk; [2]pasteurized non-homogenized; [3]pasteurized non-homogenized; [4]raw

sobně vyšší: 9,65 % u PH proti 1,6 % u P II. Homogenizací a rozptýlením tukových kuliček se obsah zinku v tukové fázi zvyšuje. Syrové mléko o vyšším počátečním obsahu tuku (4,3 %) jsme odstředili na obsah tuku 0,15 g na 100 ml jako mléko pasterované P II. I zde je zřejmý podstatný rozdíl v konečné hodnotě obsahu ^{65}Zn: u P II 0,49 %, u S 2,88 %. Zdá se, že pasterace ovlivňuje obsah ^{65}Zn v tukové fázi.

Pro kontrolu jsme vypočetli obsah ^{65}Zn v tuku u původního pasterovaného mléka P I a srovnali se stejně ošetřeným mlékem P II. Hodnoty 0,7 % u prvního a 0,49 % u druhého jsou jen málo odlišné vzhledem ke značnému časovému odstupu měření obou vzorků.

ZÁVĚR

Při kyselé frakcionaci mléka přechází největší část ^{65}Zn (63 %) do syrovátky a jen 16 % zůstává vázáno na kasein. To znamená, že u výrobků, kde je odstraněna syrovátka, může být využito jen 16 % zinku. Lepší možnost využití dávají kysané mléčné výrobky, kde zinek neuniká se syrovátkou.

Na distribuci zinku do tukové fáze má vliv počáteční ošetření mléka, tj. pasterace a homogenizace.

Literatura

COHN, E. J. — HENDY, L. J.: Casein in organic synthesis. Vol. II., New York, J. Wiley 1950, s. 120—121.
FRANSSON, G. B. — LÖNNERDAL, B.: Distribution of trace elements and minerals in human and cow's milk. Pediatric Res., *17*, 1983, č. 11, s. 912—915.

GREEN, M. L. — SCOTT, K. J. — ANDERSON, M. — GRIFFIN, M. C. A. — GLOVER, F. A.: Chemical characterization of milk concentrated by ultrafiltration. J. Dairy Res., *51,* 1984, s. 267—278.
HARZEF, G. — KAUER, H.: Binding of zinc to casein. Amer. J. Chem. Nutr., *35,* 1982, s. 981—986.
JARRET, W. D. — MADSEN, O.: A review of the important trace elements in dairy products. J. Dairy Technol., *3,* 1979, s. 28—34.
LÖNNERDAL, B. — FORSUM, E.: Casein content of human milk. In: Proc. 3rd Eur. Nutr. Conf. Var Foda. (Suppl. 3), *31,* 1979, s. 239.
MIRCHI, R. — KMÍNKOVÁ, M. — KOCOUREK, V.: Distribuce olova v mléce. Potravinářské Vědy, *7,* 1989, č. 1, s. 53—58.
PARKASH, S. — JENNESS, R.: Status of zinc in cow's milk. J. Dairy Sci., *50,* 1967, č. 2, s. 127—134.
SMITH, D. B.: Zinc deficiency — the neglected factor. Chem. Brit., *8,* 1989, s. 783—786.
UNDERWOOD, E.: Trace elements in human and animals nutrition. 3th ed. New York, Academic Press 1971.
VELIKÝ, I.: Mikroelementy v teorii i praxi. Bratislava, SVTL 1964, s. 153.
WALSTRA, P. — JENNESS, R.: Dairy chemistry and physics. New York, J. Wiley 1984, s 136—137.
WANG, N. P. — LaCROIX, D. E. — VESTAL, J. H.: Trace minerals in Cottage cheese. J. Dairy Sci., *60,* 1977, s. 1650—1652.

Došlo dne 27. 11. 1990

MIRCHI, R. — KMÍNKOVÁ, M. (Research Institute of Food Industry, Praha): *Distribution of a ^{65}Zn supplement added to milk and milk fractions.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991 (3): 197—202.

Milk was labelled with the Zn-65 radioisotope at a rate of 156 μg per litre. The content of Zn-65 was measured by the radiometrical method in the main milk fractions, indicated in the diagramme. Pasteurized nonhomogenized milk with an initial fat content of 3 % was centrifuged and 0.3 % fat remained in the skimmed milk. The skim milk contained 98.1 % of the zinc and the fat contained 1.9 % of it. The zinc levels measured during the washing of the fat (7.1 %) were included in the total level of 98.1 % (Table I). Further fractionation was carried out in industrially centrifuged milk containing 0.03 % fat and enriched again with the same amount of Zn-65 (156 μg per litre). The milk was subjected to acid coagulation with 1M HCl to the isoelectric point of casein (pH 4.6). This produced a casein fraction with 36.2 % of Zn-65 and whey with 62.0 % of the radioisotope. The casein was transferred to a solution to separate the coagulated salts, which contained 20.1 % Zn-65. After further coagulation, the casein contained 16.0 % of the radioisotope. Ultrafiltration on PM 10 membrane separated the whey into retenate with 28.4 % Zn-65 together with high-molecular substances, and permeate with 33.4 % of the radioisotope. The same starting conditions were used in other trials from which it follows that pasteurized homogenized milk and pasteurized nonhomogenized milk with a starting fat content of 3.4 % have very different levels of radioisotope (1.6 and 9.6 %) in their fat phase after skimming under the same conditions to 0.15 % and 0.8 % of fat (Table II). Raw milk with a starting fat content of 4.3 % had an even greater content of radioisotope (11.6 %) after the skimming. The starting treatments (pasteurization and homogenization) have an influence on zinc content in the fat phase of the milk.

Adresa autorů:

Ing. Reza Mirchi, CSc., ing. Milena Kmínková, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Radiová 7, 102 31 Praha 10

SLEDOVÁNÍ VYSOKOTLAKÉ EXTRAKCE SUROVÉHO ŘEPKOVÉHO LECITINU POMOCÍ CO_2

J. Brát, J. Zajíc, T. Gamse, R. Marr

BRÁT, J. — ZAJÍC, J. — GAMSE, T. — MARR, R. (Vysoká škola chemicko-technologická, Praha; Technische Universität, Graz): *Sledování vysokotlaké extrakce surového řepkového lecitinu pomocí CO_2.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 203—209.

V práci byla sledována vysokotlaká extrakce surového řepkového lecitinu pomocí CO_2. Hlavní pozornost byla zaměřena na kinetiku. Zjistilo se, že proces je silně závislý na jeho hydrodynamice. V závěrečných fázích při nízkém obsahu oleje v surovině hraje míchání důležitou roli i ve vztahu k selektivitě extrakce.

lecitin; extrakce; CO_2

Fosfolipidy patří mezi významné látky s širším spektrem použití. Převážná většina aplikací je založena na povrchové aktivitě nebo příznivých fyziologických účincích této skupiny heterolipidů. Fosfolipidy nalézají uplatnění v řadě odvětví potravinářského průmyslu, v kosmetických výrobcích, farmaceutických preparátech i dalších nepotravinářských aplikacích (Szuhaj, 1983).

Podstatnou část potenciálních zdrojů fosfolipidů představují rostlinné oleje. V nich jsou fosfolipidy naopak z hlediska jejich dalšího zpracování nežádoucí a odstraňují se na počátku rafinačního procesu olejů v technologické operaci — hydrataci. Při zpracování hydratačních kalů — odpadu z výroby jedlých olejů — jsou z hlediska využití fosfolipidů důležité dva kroky. První krok představuje odstranění vody, která značně snižuje údržnost této druhotné suroviny z hlediska podpory rozvoje nežádoucích mikroorganismů a která ve většině případů působí rušivě i v dalších operacích následného zpracování. Způsob a technologické podmínky sušení hydratačních kalů mohou ovlivňovat kvalitu výsledného produktu (Bratkowska, Niewiadomski, 1976). Získaný meziprodukt bývá nejčastěji označován jako surový lecitin.

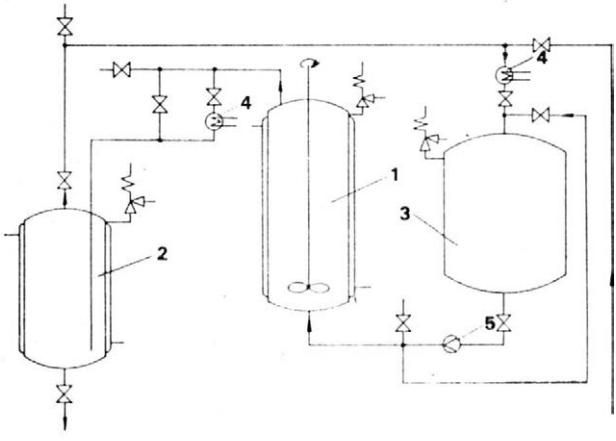
Druhým krokem je odstranění oleje. Fosfolipidy v čistém stavu jsou pevné látky, proto tato operace patří ke stěžejním z hlediska dalšího zhodnocení suroviny. Převedení fosfolipidů do práškové formy značně usnadňuje jejich další aplikace a pro řadu použití se jeví jako bezpodmínečná nutnost.

V návaznosti na odstranění oleje bývají podle účelu použití fosfolipidů uplatňovány některé separační postupy s cílem obohacení nebo izolace jejich jednotlivých frakcí. Jedním z důvodů je antagonistické působení fosfatidylcholinu a fosfatidylethanolaminu v řadě technologických aplikacích, kdy se doporučuje zvýšení poměru fosfatidylcholinu vůči fosfatidylethanolaminu z původní přibližné hmoty 1:1 v surovině na 3—5:1 (případně 10:1) (Ditilh, 1984). Rovněž i medicinální využití jednotlivých fosfolipidů vyžadují ve většině případů tyto frakční postupy. Někdy bývá odstranění oleje a příslušná frakcionace fosfolipidů spojována do jedné operace.

K odstranění oleje lze využít některé extrakční, případně chromatografické technologie. V extrakčních postupech jsou popisovány různé rozpouštědlové soustavy na bázi alkoholů, uhlovodíků a vody (Liebing, Lau, 1976; Pardun, 1982). Nerozpustnosti fosfolipidů v acetonu využívají extrakční postupy s tímto rozpouštědlem,

případně postupy, v nichž aceton tvoří jednu ze složek extrakčních směsí (Pardun, 1962). Spektrum použití produktu však v tomto případě omezuje popisovaná tvorba toxických vedlejších produktů mesityloxidu aj. (Günther, 1982a). Výše zmíněných rozpouštědlových směsí využívají i chromatografické techniky (Günther, 1980, 1982b, 1986a).

Jako perspektivní a v poslední době nejčastěji používanou technikou je vysokotlaká extrakce s CO_2, případně jinými zkapalněnými plyny v nadkritickém stavu (Heigel, Hüschens, 1982; Coenen, Hagen, 1984). Nesporná výhoda, daná uzavřenou cirkulací CO_2, je však do jisté míry komplikovaná vysokými pořizovacími náklady na extrakční jednotku vzhledem k potřebným provozním tlakům. Tato skutečnost je i příčinou, že vysokotlaká extrakce nadkritickými plyny není zatím v ČSFR rozšířená. Schéma zařízení je uvedeno na obr. 1. Kapalný CO_2 je komprimován vysokotlakým čerpadlem do extraktoru a po extrakci je spolu s extrahovanou látkou odváděn do expandéru. Úpravou teploty a tlaku přechází opět do plynného skupenství a je po kondenzaci znovu odváděn do zásobníku. Vedle výše zmíněného kladu uzavřené cirkulace CO_2 patří k hlavním obecným výhodám této technologie i skutečnost, že jak extrahovaný produkt, tak i extrakt neobsahují po skončení procesu extrakční činidlo. To je při normálních extrakčních postupech nutné oddělovat v dalším stupni např. destilací apod.



1 = extraktor — extractor
2 = expandér — expander
3 = cirkulační zásobník CO_2 — CO_2 circulating storage tank
4 = výměník tepla — heat exchanger
5 = vysokotlaké čerpadlo — high-pressure pump

1. Schéma extrakční jednotky — Diagramme of extraction unit

Většina dostupných publikací a patentů popisují využití extrakce s CO_2 na sójovém oleji. Československý tukový průmysl zpracovává jako dominantní surovinu bezerukové odrůdy řepky a z toho pramení i větší perspektiva zhodnocení řepkových hydratačních kalů. Některé praktické zkušenosti získané při extrakci s klasickými rozpouštědly však ukázaly na odlišné chování hydratačních kalů z řepkového oleje. V dostupné literatuře ani patentech nejsou obvykle uvedeny údaje, které by popisovaly kinetiku extrakčního procesu. Z těchto pohledů byly proto zaměřeny praktické pokusy vysokotlaké extrakce zahuštěných řepkových hydratačních kalů pomocí CO_2. Při omezených experimentálních možnostech z hlediska množství suroviny a časového limitu využitelnosti extrakční jednotky na Technické univerzitě v Grazu (Rakousko) byly v rámci jednotlivých pokusů modifikovány i některé technologické parametry tak, aby bylo pokud možné získat co nejucelenější pohled na průběh extrakčního procesu a nabýt i určitých praktických zkušeností s vysokotlakou extrakcí surového lecitinu.

MATERIÁL A METODY

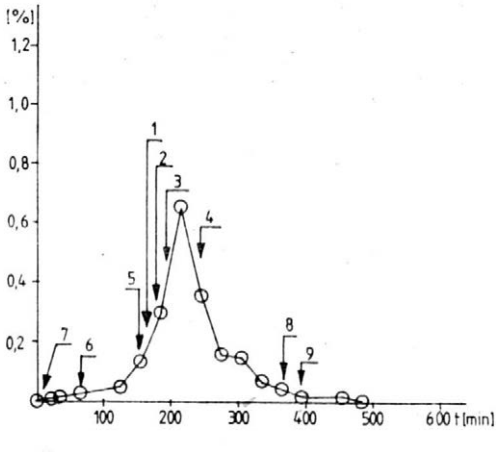
Byly provedeny dvě pokusné extrakce s průmyslově zahuštěnými hydratačními kaly — „technickým lecitinem" dodaným Severočeskými tukovými závody, s. p., Ústí nad Labem (látky nerozpustné v acetonu — 42,3 %; látky nerozpustné v toluenu — 1,57 %; obsah vody — 1,3 %; nezmýdelnitelný podíl — 1,1 %). Výsledky byly konfrontovány s extrakcí hydratačních kalů zahuštěných v laboratorních podmínkách na vakuové odparce (látky nerozpustné v acetonu — 65,9 %; látky nerozpustné v toluenu — 15,8 %; obsah vody — 9,8 %; nezmýdelnitelný podíl — 2,7 %). Tento srovnávací po-

kus probíhal s cílem zjištění, do jaké míry ovlivňuje odstranění vody v podmínkách STZ, které neprobíhá za příliš šetrných podmínek, kvalitu získaného produktu. V jednotlivých pokusných extrakcích byl sledován průtok, celková spotřeba CO_2 a množství vyextrahovaného oleje. Kinetika procesu byla posuzována na základě měnícího se podílu oleje v kapalném CO_2. Ve vzorcích olejů, suroviny a produktu byl spektrofotometricky analyzován obsah fosforu (Zajíc et al., 1981), jako orientační stanovení obsahu fosfolipidů pro posouzení selektivity procesu. Na základě přepočtu byl obsah fosforu pro větší přehlednost vyjadřován jako stearooleofosfatidylcholin.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Technický lecitin dodaný ze STZ představoval tmavě hnědou, silně viskózní kapalinu. Obsah fosfolipidů byl 37,2 %hm. I když vezmeme v úvahu, že údaj o procentuálním zastoupení látek obsahujících fosfor, vyjádřený jako stearooleofosfatidylcholin, může být díky existujícímu širšímu spektru fosfolidů zkreslen, je zřejmé, že surový lecitin obsahoval poněkud více oleje než bývá obvykle uváděno (Liebing, Lau, 1976; Pardun, 1982).

Průběh extrakce je znázorněn na obr. 2. Do extraktoru bez míchadla bylo vpraveno 2010 g suroviny. Extrakce probíhala za podmínek: tlak v extraktoru 30 MPa, teplota v extraktoru 40 °C, expandéru 60 °C a průtok CO_2 19 kg/hod. Obsah oleje přecházející spolu s CO_2 byl po určité době ustálení zpočátku konstantní a pohyboval se v rozmezí 0,7—0,8 %hm. Se snižujícím se obsahem oleje v surovině docházelo ke zpomalování průběhu extrakce. Proto byl extraktor ve 480. minutě expandován. Konzistence extrahovaného produktu však po otevření zařízení ukazovala na ne zcela ukončenou extrakci. Extraktor byl znovu uzavřen. Teplota v extraktoru byla zvýšena na 61 °C. Ani tato změna však nepřinesla zrychlení procesu. Znázorněné krátkodobé zvýšení rychlosti extrakce (obr. 2) bylo způsobeno zbytkovým obsahem oleje v potrubí za extraktorem po předcházející expanzi, který s prvním CO_2 při pokračování pokusu přešel do expandéru. V závěru procesu byl učiněn pokus extrahovat zbytkový obsah tuku za spoluúčinnosti mechanického míchání. Extraktor byl po usazení míchadla znovu uzavřen, otáčky míchadla byly udržo-

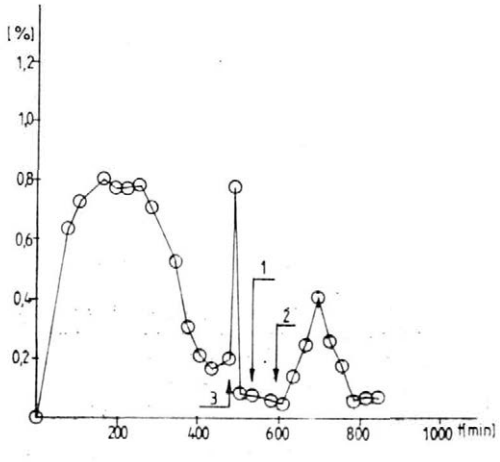


1 = uzavření průtoku CO_2, zvýšení otáček míchadla (11,4 s^{-1}) — shut-off of CO_2 flow, increase in stirrer speed (11.4 s^{-1})
2 = zastavení míchání — stop of stirring
3 = obnovení dávkování CO_2 — renewal of CO_2 batching
4 = zapnuto míchání (5 s^{-1}) — stirring switched on (5 s^{-1})
5 = zastavení míchání — stop of stirring
6 = zvýšení otáček míchadla (5 s^{-1}) — increase in stirrer speed (5 s^{-1})
7 = zapnuto míchání (1,5 s^{-1}) — stirring switched on (1.5 s^{-1})
8 = expanze extraktoru — extractor expansion
9 = zapnuto míchání (10,7 s^{-1}) — stirring switched on (10.7 s^{-1})

2. Časová závislost [min] procentuálních změn obsahu oleje v CO_2 [%] po extrakci (první pokus, průmyslově zahuštěné hydratační kaly) — A dependence of percent changes in oil content in CO_2 [%] after extraction on time [min] (first experiment, operationally thickened hydration sludges)

vány na konstantní hodnotě 2,5 za sekundu. Jak vyplývá z obr. 2, projevila se přítomnost míchadla příznivě opětným zvýšením extrakční rychlosti v 610. minutě a v 700. minutě došlo opět k jejímu snižování. Pokus byl ukončen v 845. minutě. Získaný produkt byl pevné konzistence s obsahem fosfolipidů 82,8 %hm. Obsah fosfolipidů ve vzorcích oleje přepočtený na stearooleofosfatidylcholin se v průběhu pokusu pohyboval v rozmezí 1—2,5 %hm., v počáteční náběhové fázi až 3 %hm., a to i po instalaci míchadla. Je tedy zřejmé, že nízké otáčky míchadla neporušily selektivitu procesu.

Druhý pokus vycházel ze stejné suroviny. Základní technologické parametry byly pak následující: navážka suroviny 1030 g, teplota v extraktoru 61 °C, v expandéru 64,5 °C, tlak v extraktoru 30 MPa, průtok CO_2 15 kg/hod. Na základě zkušeností z prvního experimentu bylo již od počátku instalováno míchadlo, které bylo zapnuto ve 140. minutě s frekvencí otáčení 3 s^{-1}. Druhý pokus sledoval rovněž cíl prověření variability vlivu otáček na kinetiku nebo selektivitu procesu ověřovanou stanovením obsahu fosforu ve vzorcích oleje. Obr. 3 zachycuje průběh druhého experimentu. Poloviční množství suroviny (tedy i nižší obsah oleje) v extraktoru vedlo k dřívějšímu poklesu extrakční rychlosti, který byl kompenzován zvyšováním otáček míchadla z 3 na 5 s^{-1} a posléze na 6,6 s^{-1}. Průběh extrakce ovlivnilo míchání. Se zvyšujícími se otáčkami rostla extrakční rychlost. Zatímco obsah fosforu (vyjádřený jako stearooleofosfatidylcholin) se ve vzorcích oleje pohyboval v rozmezí 2,2—3,8 %hm., jak na počátku pokusu bez míchání, tak i až do zvýšení otáček míchadla na 5 s^{-1}. Další zrychlení procesu (na obr. 3 v 215. minutě) způsobené zvýšením otáček míchadla na 6,6 s^{-1} však bylo na úkor podstatného snížení selektivity extrakce. Množství látek obsahujících fosfor činilo ve vzorcích olejů v 230. a 260. minutě 10,5 a 13,9 %hm. Získaný produkt po ukončení extrakce v 395. minutě obsahoval 69,4 %hm. fosfolipidů.

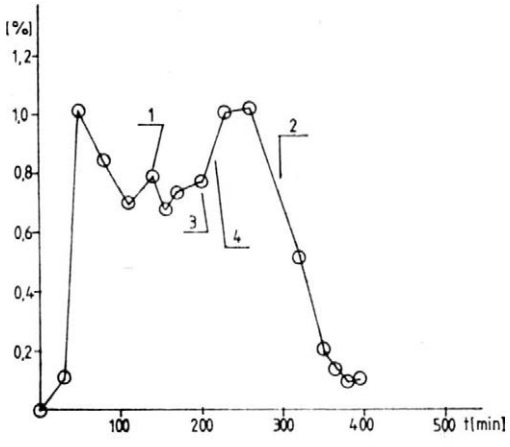


1 = zvýšení teploty (61 °C) — increase in temperature (61 °C)
2 = expanze extraktoru, zapnuto míchání (2,5 s^{-1}) — extractor expansion, stirring switched on (2,5 s^{-1})
3 = expanze extraktoru — extractor expansion

3. Časová závislost [min] procentuálních změn obsahu oleje v CO_2 [%] po extrakci (druhý pokus, průmyslově zahuštěné hydratační kaly) — A dependence of percent changes in oil content in CO_2 [%] after extraction on time [min] (second experiment, operationally thickened hydration sludges)

V počáteční fázi osciloval obsah oleje v CO_2 v rozmezí 0,7—1,0 %hm. V daném zařízení (rozměry, typ míchadla a jeho usazení v extraktoru) se ukázaly jako mezní otáčky míchadla okolo 5 s^{-1}, kdy lze proces extrakce urychlit, aniž by došlo ke snížení selektivity. Přenos poznatků o míchání na větší zařízení bude pravděpodobně komplikovaný. Pokud by se neuvažovalo s určitými úpravami suroviny nebo o případném použití směsi extrakčních činidel, jeví se míchání při extrakci surového řepkového lecitinu jako nutnost. Bez míchání se v závěru extrakce nachází materiál ve formě kompaktní hmoty, tím vzrůstá difúzní vrstva a tedy i odpor k přestupu oleje do CO_2.

Třetí pokus si kladl za cíl zjistit, do jaké míry méně šetrné zahuštění kalů v průmyslovém měřítku poškozuje surový lecitin a jak se to projeví ve změnách organoleptických vlastností produktu extrakce. Laboratorně zahuštěný lecitin byl kašovité konzistence. Obsah oleje byl nižší než v předcházejících pokusech (surovina obsahovala 48,4 %hm. fosfolipidů). Parametry pokusu byly: teplota v extraktoru 60,5 °C, expandéru 65 °C, tlak v extraktoru 30 MPa, navážka suroviny 710 g a průtok CO_2 19 kg za hodinu. Průběh pokusu je znázorněn na obr. 4. Nižší množství suroviny



1 = zapnuto míchání (3 s^{-1}) — stirring switched on (3 s^{-1})
2 = snížení otáček míchadla (5 s^{-1}) — reduction of stirrer speed (5 s^{-1})
3 = zvýšení otáček míchadla (5 s^{-1}) — increase in stirrer speed (5 s^{-1})
4 = zvýšení otáček míchadla (6,6 s^{-1}) — increase in stirrer speed (6.6 s^{-1})

4. Časová závislost [min] procentuálních změn obsahu oleje v CO_2 [%] po extrakci (třetí pokus, laboratorně zahuštěné hydratační kaly) — A dependence of percent changes in oil content in CO_2 [%] after extraction on time [min] (third experiment, laboratory thickened hydration sludges)

použité k extrakci a rovněž nižší obsah oleje v zahuštěných kalech se projevil pomalejším průběhem extrakce. Proto byla intenzita míchání zvýšena z 1,5 na 5 s^{-1}. Vzhledem k tomu, že ani poté nebylo dosaženo odpovídajícího efektu, byl zastaven průtok CO_2 a po dobu 5 minut při otáčkách míchadla 11,5 s^{-1} byl obsah extraktoru promíchán. Po dalších deseti minutách ustálení bylo dávkování CO_2 obnoveno při otáčkách 5 s^{-1}. V 365. minutě byl proces přerušen a další pokračování nepřineslo již ani při vysokých otáčkách míchadla zvýšení rychlosti extrakce. V průběhu pokusu se zjistilo, že surový lecitin použitý k extrakci nebyl zcela zahuštěn. Obsah vody v surovině byl 9,8 %. Pozitivní se však jevila skutečnost, že voda přechází spolu s olejem do expandéru. Z odebraných

vzorků bylo však vizuálně patrné, že strhává s sebou i fosfolipidy, což potvrdily i analýzy. Obsah fosfolipidů zcela nepravidelně osciloval v intervalu 0,5—5,0 %hm. Vzhledem k nehomogenitě vzorků, díky existující olejové a vodné fázi s nepravidelnou vzájemnou distribucí fosfolipidů ve formě klků, bude toto stanovení zatíženo větší chybou. Přítomná zbytková voda se tedy projevuje snížením výtěžnosti extrakce. Celkový obsah fosfolipidů vyjádřený jako stearooleofosfatidylcholin v extrahovaném produktu činil 65,2 %. Nižší hodnota celkového obsahu fosfolipidů je do jisté míry ovlivněna zvýšeným množstvím látek nerozpustných v toluenu v původní surovině (z větší části zbytky semen po lisování). Při senzorickém posouzení rozdílů laboratorně a průmyslově zahuštěného lecitinu nebyly pozorovány významnější rozdíly.

Závěrem lze konstatovat, že na základě pokusů byly extrakcí surového řepkového lecitinu získány některé praktické zkušenosti. Proces extrakce se samotným CO_2 se jevil jako silně závislý na hydrodynamice procesu. Tyto vlastnosti nelze opomíjet při případné konstrukci či uvažovaném nákupu zařízení na extrakci surového řepkového lecitinu. Určitou možnost zlepšení může představovat použití extrakční směsi nadkritických plynů, v níž má přídavná složka k CO_2 za cíl snížení viskozity surového lecitinu a hraje významnou roli zvláště v závěru extrakce při nízkém obsahu oleje (Peter, Weidner, 1985). Rozpustnost oleje v CO_2 se pohybovala za podmínek teploty v extraktoru 40 a 60 °C a tlaku 30 MPa na počátku extrakce, kdy byl v extraktoru vyšší obsah oleje, v rozmezí hodnot 0,7—1 %hm., což je důležitý údaj při kapacitních kalkulacích daného zařízení. Při extrakci rovněž dochází k částečnému odstranění nevhodných organoleptických vlastností. Tyto pozitivní rysy se prokázaly zvláště u průmyslově odpařeného lecitinu, kdy extrahovaný olej byl silně zbarven a do oleje přecházely z větší části i nežádoucí pachy. V případě neúplně odpařených hydratačních kalů (laboratorně zahušťovaný lecitin) přecházel zbytkový obsah vody spolu s olejem do expandéru. Přítomná voda však strhávala s sebou i větší množství fosfolipidů, což vedlo ke snižování výtěžnosti extrakce. Jak z průmyslově, tak i z laboratorně zahušťovaného lecitinu byl získán světle hnědý produkt pevné konzistence. Obsahem fosforu byl srovnatelný mimo jiné s komerčně dodávanou práškovou fosfolipidovou směsí pro čokoládovny, u níž činil obsah fosforu vyjádřený jako stearooleofosfatidylcholin 78,2 %hm. Do jaké míry bude v jednotlivých aplikacích možné přímo využít pomocí CO_2 vyextrahovaný lecitin, nebo zda bude nutné produkt dále frakcionovat, bude předmětem dalšího výzkumu.

Literatura

BRATKOVSKA, I. — NIEWIADOMSKI, H.: The quality of technical rapeseed lecitin. Part II. The effect of drying posthydration gums. Acta Alim. Pol., *26*, 1976, s. 251—261.

COENEN, H. — HAGEN, R.: Verfahren zur Gewinnung von Lecithin. SRN pat. 3229041 A1, 1984.

DITILH, Ch. E.: Lecithin-containing food product. EP pat. 0146987, 1984, s. 1—24.

GÜNTHER, B. R.: Verfahren zur Gewinnung von ölfreiem Phosphatidylcholin. SRN pat. 3023814 A1, 1982.

GÜNTHER, B. R.: Verfahren zur Abtrennung von Öl und/oder Phosphatidylethanolamin aus diese enthaltenden alkohollöslichen Phosphatidylcholin-Produkten. SRN pat. 3047048 A1, 1982.

GÜNTHER, B. R.: Verfahren zur Isolierung eines Begleitphospholipid-freien Phosphatidylcholins. SRN pat. 3445949 A1, 1986.

GÜNTHER, B. R.: Verfahren zur Isolierung von Lysophosphatidylcholin-freiem Phosphatidylcholin aus Ei-Pulver. SRN pat. 3445950 Al, 1986.
GÜNTER, H.: Verfahren zur Gewinnung von reinen Phosphatiden. SRN pat. 2915614 Al, 1980.
HEIGEL, W. — HÜSCHENS, R.: Verfahren zur Gewinnung von für physiologische Zwecke verwendbarem Rein-Lecithin. NDR pat. 157560, 1982.
LIEBING, H. — LAU, J.: Über ein Verfahren zur Gewinnung von Lecithin-Fraktionen. Fette Seifen Anstrichm., *78,* 1976, s. 123—127.
PARDUN, H.: Isolierung und Reinigung von Sojalecithin. Fette Seifen Anstrichm., *64,* 1962, s. 536—541.
PARDUN, H.: Fortschritte in der Gewinnung und Verarbeitung von Pflanzenlecithinen. Fette Seifen Anstrichm., *84,* 1982, s. 1—11.
PETER, S. — WEIDNER, E.: Verfahren zur Gewinnung von Lecithin, vorzugsweise zur kontinuierlichen Gewinnung von Rein-Lecithin (entölt). EP pat. 0156374 A2, 1985.
SZUHAJ, B. F.: Lecithin production and utilization. J. Amer. Oil Chem. Soc., *60,* 1983, s. 258A—261A.
ZAJÍC, J. — VRZÁČEK, J. — BAREŠ, M.: Příručka pro cvičení z chemie a technologie tuků a tenzidů. Praha, SNTL 1981, s. 14—16.
Došlo dne 30. 10. 1990

BRÁT, J. — ZAJÍC, J. — GAMSE, T. — MARR, R. (Institute of Chemical Technology, Praha; Technische Universität, Graz): *Investigation of a high-performance CO_2 extraction of rapeseed crude lecithin.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991 (3): 203—209.

High-pressure extraction of the raw rape-seed lecithin by means of CO_2 was studied. In available literature, we missed data concerning the kinetics of this process and therefore the present study was aimed at an investigation of kinetics. Rape seed is a predominat raw material of the Czechoslovak fat industry. For that reason utilisation of rape-seed oil gums is important for both the fat industry and other branches of food industry. Kinetic study was also necessary for application in the technological process. The kinetics of high-pressure extraction of raw lecithins by means of CO_2 was studied under a pressure of 30 MPa and under temperatures of 40 and 61 °C (see Figs 1 and 2). The raw lecithins of rape-seed oil prepared under the same conditions (30 MPa and 61 °C in the the extractor — Fig. 3) was extracted. Two types of extractions were compared from the view point of water evaporation from gums. High-pressure extraction by means of CO_2 was considerably dependent on the hydrodynamics of this process. The speed of stirring influenced the concentration of oil in CO_2, as can be seen in Figs. 1—3. These hydrodynamical features of extracted raw lecithin are important for the project of reactor design or for decisions on providing a suitable plant. Mixture of gases under the above-mentioned critical pressure can improve the course of the extraction of the raw lecithin from the view-point of reducing the lecithin viscosity. This reduced lecithin viscosity is important mainly at the end of extraction with a lowered content of oil in the material. The solubility of rape-seed oil in CO_2 was 0,7—1,0 % (wt per cent) in the beginning of the extraction in the extractor under the following conditions: temperatures 40 and 61 °C, pressure 30 MPa, while keeping a higher content of oil in the raw materials. These data are significant if a pilot plant or production-scale operation are to be projected. The raw lecithin obtained in this way has a darker colour and contains more odour substances. Unsuitable organoleptic properties are decreased during this extraction, which is a positive feature. The residual content of water had a negative influence on the oil extraction and on its transfer to the expander. The water contained in the raw lecithin entracted also a great number of phospholipides, which reduced the yield of this extraction. A light brown product of solid consistence was obtained from both the laboratory and plant evaporated gums. This product was comparable with other commercial phospholipidic concentrates that are used in chocolate factories, owing to its content of phosphorus and the residual content of oil.

Adresy autorů:
Ing. Jiří Brát, CSc., prof. ing. Jiří Zajíc, DrSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Dipl. ing. Thomas Gamse, o. Univ. prof. dipl. ing. dr. techn. Rolf Marr, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität, Inffeldgasse 25, 8010 Graz, Rakousko

---

ADeko A.S.

CHCETE PODNIKAT?
NEVÍTE JAK NA TO?
NEVÍTE S KÝM?
NEVÍTE ZA CO?
PŘIJĎTE — JE TU
A D E K O ! ! !

ADEKO, a. s., Vám nabízí

— marketingovou činnost v oboru ekologie
— poradenskou, konzultační, posudkovou, zprostředkovatelskou, obstaravatelskou a zastupitelskou činnost
— kapitálovou účast v jiných podnikatelských společnostech
— společné podnikání
— investorskou a investiční činnost
— výběr zahraničních partnerů pro společné podnikání
— zajišťování a provádění leasingu
— poskytování služeb

A D E K O , a. s.
Slezská 7
120 56 PRAHA 2
Telefon 25 83 42 Fax 25 92 70

VYUŽITIE KULTÚR PROPIÓNOVÝCH BAKTÉRIÍ PRI FORTIFIKÁCII KYSLEJ KAPUSTY FOLACÍNOM

B. Hozová, J. Černá, R. Bátorová

HOZOVÁ, B. — ČERNÁ, J. — BÁTOROVÁ, R. (Chemickotechnologická fakulta STU, Bratislava; Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha): *Využitie kultúr propiónových baktérií pri fortifikácii kyslej kapusty folacínom.* Potravinárske Vědy, *9*, 1991 (3): 211—218.

Cielom práce bolo sledovanie a porovnanie priebehu biosyntézy folacínu v modelových vzorkách kyslej kapusty umelo inokulovanej baktériam *Propionibacterium jensenii* van Niel 1928 CCM 1860 (pokus č 1) a *Propionibacterium shermanii* Lyon 2 (pokus č. 2), retencie folacínu počas skladovania pri rôznych podmienkach (v pokuse č. 1 43 dní pri 20 ±2 °C, v pokuse č. 2 35 dní pri +4 °C), zmeny pH a senzorické hodnotenie (bodové hodnotenie, profil chutnosti). Z pokusov jednoznačne vyplynulo vhodnejšie použitie kmeňa *P. shermanii* Lyon 2, prostredníctvom ktorého sa zvýšila koncentrácia folacínu v modelových vzorkách kyslej kapusty takmer trojnásobne (287 %). Po senzorickej stránke mala kapusta naočkovaná touto kultúrou lepšiu farbu, výraznejšiu chuť a vhodnejšiu konzistenciu do konca skladovania v porovnaní s kontrolnou vzorkou.

folacín; propiónové baktérie; fortifikácia potravín; kyslá kapusta

Nové poznatky o stravování a výžive obyvateľstva jednoznačne dokumentujú, že nedostatočný alebo nadmerný príjem niektorých zložiek potravy je hlavnou príčinou tzv. civilizačných chorôb, ktoré sú nežiadúcim sprievodným javom vyspelých civilizácií. V súčasnosti je známe, že racionálna životospráva sa nehodnotí vysokou spotrebou potravín živočíšneho pôvodu, ale naopak, spotrebou ovocia a zeleniny. Dôležitou úlohou konzervárenského priemyslu je minimalizácia nutričných a senzorických strát v priebehu ich spracovania. Pri jej plnení je jednou z možností využívanie netradičných metód konzervácie (Hozová, Šorman, 1989) alebo kombinácia klasických metód (termosterilizácia) s nekonvenčnými (mikrovlnový ohrev, ionizujúce žiarenie atď.) (Hozová, Šorman, 1985). Ďalším, najprirodzenejším spôsobom konzervácie potravín je biokonzervácia, ktorá sa už oddávna využíva v mnohých krajinách Ázie a Afriky (strukoviny, nápoje, ryby) u nás najmä pri výrobe kyslej kapusty, uhoriek a zeleniny, pri výrobe mäsových výrobkov (salámy) alebo sa uplatňuje pri výrobe fermentovaných mliečnych nápojov prirodzene obohatených B vitamínmi (acidofilné mlieko).

Ako je známe, princíp biokonzervácie spočíva v produkcii organických kyselín (mliečna, octová, propiónová), ktoré znižujú pH prostredia, a tým zabraňujú rozvoju nežiaducej mikroflóry. Výslednému konzervačnému efektu napomáha aj tvorba etylalkoholu a antibiotík. Uvedené látky sú produkované mikroorganizmami, ktoré sa v potravinách prirodzene vyskytujú, alebo sa do nich pre tento účel zámerne pridávajú. Patria k nim napr. aj niektoré druhy propiónových baktérií, ktoré okrem organických kyselín a iných vedľajších produktov syntetizujú vo významnom rozsahu aj niektoré vitamíny skupiny B (predovšetkým folacín a vitamín B_{12}) (Černá, 1974—1975; Mat-

hauserová, 1982). Okrem metodického štúdia biochemickej aktivity propiónových baktérií (Velasco, 1980; Černá, Váňa, 1982; Jelínek et al., 1984), príp. ich aplikácie pri výrobe tvrdých syrov (Jelínek et al., 1987; Březina et al., 1986) sa cielenému využitiu biosyntézy vitamínov skupiny B pri fortifikácii potravinárskych výrobkov venovali len niektorí autori.

Polosyntetická pôda podľa Neronovej (Neronova, Jerusalimski, 1959) sa ukázala ako najvhodnejšie živné médium pre rýchly rast a biosyntézu vitamínu B_{12} a folacínu (do 24 h) prostredníctvom *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *shermanii,* kmeň Lyon 2, čo bolo využité pre vývoj a výrobu kyslomliečneho nápoja ELVIT (Černá, Hrabová, 1978), kde zastúpenie uvedených vitamínov vysoko prekračuje požadovanú dennú dávku.

Novšie výskumy zamerané na fortifikáciu zeleninových výrobkov B vitamínmi realizovali Roszniakova et al. (1981). Uvedení autori študovali možnosti obohatenia kyslej kapusty folacínom a vitamínom B_{12} pomocou *Propionibacterium jensenii* T 112 (syn. *peterssonii),* kultivovanom v srvátkovej pôde s pH 6,4—7,2 s prídavkom kvasničného extraktu a NaCl, s pomalšou biosyntézou týchto vitamínov (do 28 dní od založenia pokusu).

Našim cieľom a vodidlom bolo využitie doterajších skúseností pre fortifikáciu potravín, najmä rastlinného pôvodu (zelenina, zeleninové nápoje), a to s perspektívou širšieho využitia v priemyselnej praxi. Za účelom fortifikácie folacínom sme ako modelovú vzorku zvolili kapustu umelo inokulovanú dvomi druhmi propiónových baktérií: *Propionibacterium jensenii* (pokus č. 1) a *P. freudenreichii* subsp. *shermanii,* kmeň Lyon 2 (pokus č. 2). Bola porovnávaná rýchlosť vitaminogenézy uvedenými baktériami v obidvoch pokusoch, jednak počas fermentácie (osem až deväť dní pri 20 ±2 °C) a tiež uchovateľnosť folacínu (%) počas skladovania pri rozdielnych podmienkach v korelácii so zmenami pH a organoleptických vlastností (vzhľad, farba, chuť, vôňa, konzistencia) zvoleného typu zeleninového výrobku.

MATERIÁL A METÓDY

Použité kultúry mikroorganizmov

1. *Propionibacterium jensenii* van Niel 128 CCM 1860 — zo zbierky mikroorganizmov MU Brno, dodaný v sublimačne sušenom stave (pokus č. 1).
2. *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *shermanii,* Lyon 2 — zo zbierky kultúr VÚPP Praha, dodaný v natívnom stave (pokus č. 2).

Príprava vzoriek

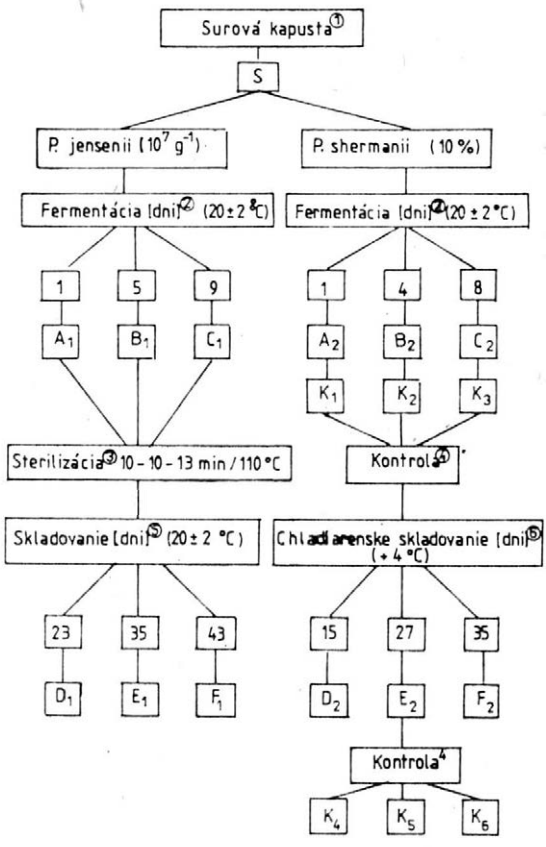
Biela hlávková kapusta bola očistená a nakrájaná na rezance; bola pridaná soľ (2 %) a trocha rasce.

Pokus č. 1: Inokulum *P. jensenii* bolo pripravené podľa metodického postupu, ktorý uviedli Roczniaková et al. (1981), nasledovne: do srvátkovej pôdy s prídavkom kvasničného extraktu (5 g/l) a NaCl (15 mg/l) bola pridaná kultúra (10^7/ml buniek) v množstve 10 ml na kg kapusty; naočkovaná kapusta bola tesne natlačená do pohárov. Fermentácia prebiehala deväť dní pri 20 ±2 °C, po jej ukončení bola kapusta sterilizovaná 10 min pri 110 °C a bola skladovaná pri laboratórnych podmienkach (do 43 dní).

Pokus č. 2: Inokulum *P. shermanii* Lyon 2 bol aktivovaný pre syntézu folacínu dvojnásobným pasážovaním 1% a 5% suspenzie buniek (4—8 h pri 30 °C) v pôde podľa Neronovej, obsahujúcej potrebné prekurzory (5,6 dimetylbenzimidazol). Aktivovaný kmeň (10 ml) bol pridaný do 100 ml srvátkovej pôdy upravenej na pH 7,0 až 7,2 (7,5% Na_2CO_3) a po inkubácii (24 h pri 30 °C) sa inokulum vmiešalo do modelových vzoriek kapusty (10%). Nenaočkovaná srvátková pôda slúžila ako kontrola (K). Fermentácia utlačenej kapustovej miešanky prebiehala osem dní pri 20 ±2 °C a po jej ukončení bola kapusta skladovaná pri +4 °C (do 35 dní).

Technologický postup prípravy vzoriek a ich označenie uvádza schéma na obr. 1. Na stanovenie folacínu sme použili mikrobiologickú metódu s *Lactobacillus casei* ATCC 7469 podľa ČSN 56 0057. Stanovenie sušiny bolo robené podľa metódy, ktorú opísali

1. Technologický postup prípravy vzoriek — Technological process of preparing the samples



Príbela (1985). Senzorické hodnotenie (bodové hodnotenie, profil chutnosti) sa robilo podľa päťbodovej schémy (tri hodnotitelia) (Príbela, 1985)
Štatistické vyhodnotenie ($n = 4$) koncentrácie folacínu ($\bar{x}$, s, s_r, percento prírastku) bolo robené podla metódy, ktorú uverejnili Eckschlanger et al. (1980).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pokus č. 1 *(P. jensenii)*

V tomto pokuse sa sledovala biosyntéza folacínu kmeňom *P. jensenii* van Niel 1928 CCM 1860 počas fermentácie a skladovania modelových vzoriek kapusty. Vzorky pre mikrobiologické stanovenie folacínu, pH a senzorické hodnotenie sme odoberali 1., 5., 9., 23., 35. a 43. deň fermentácie a skladovania v laboratórnych podmienkach (20 ±2 °C).

Výsledky zhrnuté v tab. I uvádzajú hodnoty koncentrácie folacínu v mg/kg jedlého podielu (j. p. — t. j. celého zhomogenizovaného podielu kapustovej vzorky aj so šťavou), ako aj v prepočte na mg na kg sušiny; tab. II sumarizuje hodnoty pH v priebehu fermentácie a skladovania vzoriek pre obidva pokusy, ako aj kontrolných, nenaočkovaných vzoriek. Ako vyplýva z tab. I, surová kapusta obsahovala priemerne 0,065 mg folacínu na 1 kg (j. p) (0,761 mg na 1 kg sušiny). V priebehu fermentácie sa dosiahli prírastky folacínu do 28 %. Maximálny prírastok

I. Koncentrácia folacínu počas fermentácie a skladovania kapusty inokulovanej *P jensenii* (pokus č. 1) — Folacine concentration during fermentation of sauerkraut inoculated with *P. jensenii* (trial 1)

Čas skladovania [dni][1]	Vzorka[2]	Folacín								
		mg . kg^{-1} j. p.				mg . kg^{-1} suš.[4]				
		$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok[3]	sušina[4] [%]	$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok
—	S	0,064	0,004	5,0	—	8,4	0,761	0,039	4,8	—
1	A_1	0,076	0,004	4,7	+18	8,68	0,879	0,042	4,7	+15
5	B_1	0,063	0,008	11,9	— 2	8,39	0,755	0,090	11,9	— 1
9	C_1	0,082	0,002	2,1	+28	8,32	0,991	0,020	2,0	+ 3
23	D_1	0,096	0,007	7,1	+50	8,56	1,121	0,079	7,0	+47
35	E_1	0,063	0,006	8,7	+ 2	8,54	0,831	0,057	9,0	— 3
43	F_1	0,056	0,003	4,5	—12	8,44	0,669	0,030	4,5	—12

[1]storage time (days); [2]sample; [3]increment; [4]dry matter

II. Hodnoty pH modelových vzoriek kapusty v priebehu fermentácie a skladovania — pH values in the model samples of sauerkraut during fermentation and storage

Pokus č.[1]	Čas fermentácie a skladovania [dni][2]							
1 *(P. jensenii)*		0	1	5	9	23	35	43
	pH	6,8	5,2	4,26	3,64	4,03	3,92	4,14
2 *(P. shermanii)*		0	1	4	8	15	27	35
	pH	7,2	5,16	3,83	3,37	3,52	3,45	3,41
Kontrolná vzorka[3]		0	1	4	8	15	27	35
	pH	7,2	4,12	3,75	3,21	3,9	3,72	3,71

[1]trial No.; [2]fermentation and storage time (days); [3]control sample

(50 %) oproti pôvodnému množstvu sa dosiahol po 23. dni. Po 35 dňoch došlo vo vzorkách k úbytku folacínu o 3 až 12 %, pravdepodobne v dôsledku termodeštrukcie i času skladovania (Tung et al., 1983; De Souza, 1986).

Pri posúdeniu vplyvu pH na tvorbu folacínu sme zistili, že po prvom dni fermentácie kleslo zo 6,8 na 5,2, čím sa spomalila biosyntéza folacínu najlepšie prebiehajúca pri pH blízkom 7 (Jelínek et al., 1984). Počas deväťdňovej fermentácie sa pH ďalej znižovalo na 3,6 a do konca skladovania sa pohybovalo okolo 4. Naše výsledky sú v porovnaní s výsledkami, ktoré uviedli Roczniakova et al. (1981), asi trikrát nižšie (max. o 50 %, kdežto títo autori uvádzajú prírastok o 150 % počas 64 dní skladovania). Zo senzorického hľadiska mala kapusta v tomto pokuse oveľa výraznejšiu chuť a vôňu v porovnaní s kontrolnými vzorkami, avšak po sterilizácii a počas skladovania sa organoleptické vlastnosti začali výrazne meniť. Zhoršila sa najmä farba (šedohnedý nádych) a bola zaznamenaná aj cudzia príchuť.

Pokus č. 2 *(P. shermanii)*

Cieľom pokusu bolo sledovanie tvorby folacínu kmeňom *P. shermanii* Lyon 2 počas fermentácie a skladovania modelových vzoriek kapusty. Vzorky pre mikrobiologické stanovenie folacínu, pH a senzorické hodnotenie sme odoberali 1., 4., 8., 15., 27. a 35. deň fermentácie a skladovania v chladiarenských podmienkach (+4 °C).

V tab. III sú výsledky priebehu biosyntézy folacínu v inokulovaných vzorkách kapusty počas osemdňovej fermentácie a skladovania (35 dní) v porovnaní s kontrolnou nenaočkovanou vzorkou (tab. IV). Surová kapusta, z rovnakého zdroja ako v pokuse č. 1, obsahovala, ako už bolo spomenuté, priemerne 0,064 mg folacínu na 1 kg (j. p.) (0,761 mg na kg sušiny). Po prvom dni stúpla koncentrácia folacínu na 0,081 mg/kg (j. p.) (0,985 mg/kg suš.), t. j. o 29 %. Vo štvrtom dni fermentácie predstavoval prírastok folacínu 162 % (prepočet na sušinu) a po ôsmich dňoch fermentácie dosiahla koncentrácia folacínu hodnotu 0,181 mg/kg j. p. (2,188 mg/kg suš.), čím sa dosiahol asi trojnásobný prírastok, t. j. o 187 % vzhľadom na východiskový materiál (surová kapusta). Z uvedeného vyplýva, že najväčší nárast koncentrácie folacínu sa zaznamenal do štvrtého dňa fermentácie, pričom do jej ukončenia nastal ešte mierny vzostup. Svedčí to o rýchlej biosyntéze folacínu kmeňom *P. shermanii* Lyon 2 na rozdiel od kmeňa použitého v predchádzajúcom pokuse.

Po 35. dni sa koncentrácia folacínu znížila asi o polovicu vzhľadom k jeho maximálnemu prírastku, avšak oproti východiskovému množstvu činila ešte dvojnásobok. Ďalší priebeh zmien folacínu v modelových vzorkách sme nesledovali. Dá sa predpokladať, že pri vhodných skladovacích podmienkach by výsledná koncentrácia folacínu bola niekoľkonásobne vyššia než v kontrolných vzorkách. Je tiež pravdepodobné, že v kyslej kapuste s prídavkom kmeňa *P. shermanii* Lyon 2 dochádza súčasne k jeho obohateniu vitamínom B_{12}, ktorý tento kmeň výrazne syntetizuje (Černá, Hrabová, 1978), čo bude predmetom nášho ďalšieho štúdia.

III. Koncentrácia folacínu počas fermentácie a skladovania kapusty inokulovanej *P. shermanii* (pokus č. 2) — Folacine concentration during the fermentation and storage of sauerkraut inoculated with *P. shermanii* (trial 2)

Čas skladovania [dni][1]	Vzorka[2]	Folacín								
		mg . kg^{-1} j. p.[3]				mg . kg^{-1} suš.[4]				
		$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok[5] [%]	sušina[4] [%]	$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok [%]
—	S	0,064	0,003	5,0	—	8,4	0,761	0,039	4,8	—
1	A_2	0,081	0,010	11,9	+ 26	8,22	0,985	0,120	12,1	+ 29
4	B_2	0,166	0,009	5,5	+159	8,34	1,996	0,109	5,5	+162
8	C_2	0,181	0,003	1,8	+182	8,25	2,188	0,038	1,7	+187
15	D_2	0,171	0,004	2,5	+167	8,22	2,081	0,052	2,5	+170
27	E_2	0,115	0,008	6,8	+ 19	8,59	1,338	0,090	6,7	+ 76
35	F_2	0,120	0,005	4,4	+ 87	8,46	1,418	0,063	4,4	+ 86

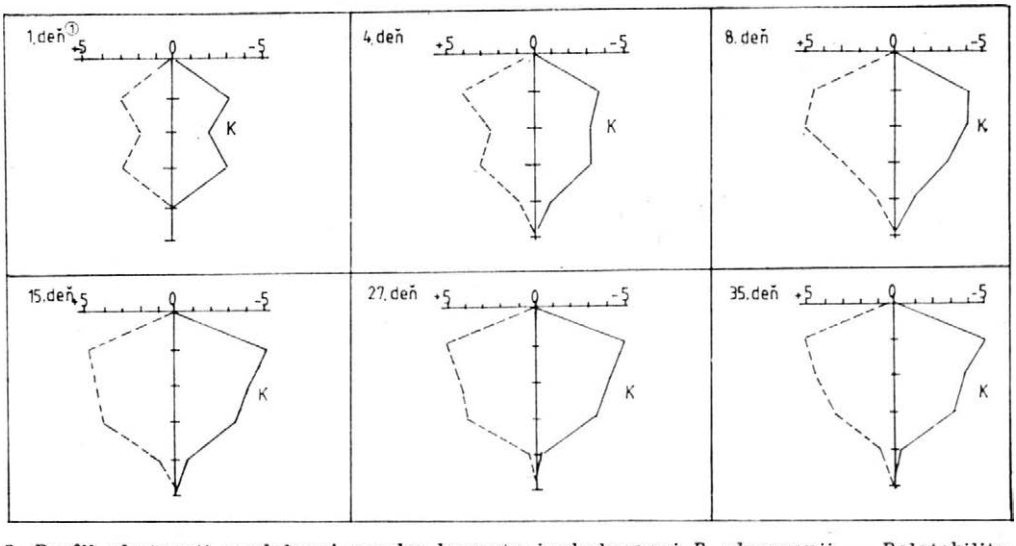
[1]storage time (days); [2]sample; [3]edible portion; [4]dry matter; [5]increment

IV. Koncentrácia folacínu počas fermentácie a skladovania kontrolnej vzorky kapusty (neinokulovanej) — Folacine concentration during fermentation and storage of the control (non-inoculated) sample of sauerkraut

Čas skladovania [dni][1]	Vzorka[2]	Folacín								
		mg . kg^{-1} j. p.[3]				mg . kg^{-1} suš.[4]				
		$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok[5] [%]	sušina[4] [%]	$\bar{x}$ [n=4]	s	s_r [%]	prírastok[5] [%]
—	S	0,064	0,003	5,0	—	8,4	0,761	0,039	4,8	—
1	K_1	0,066	0,002	2,7	+ 3	8,45	0,781	0,022	2,8	+ 2,6
4	K_2	0,058	0,003	4,9	— 9	8,62	0,682	0,033	4,9	—10
8	K_3	0,107	0,001	11,2	+67	9,02	1,188	0,130	10,9	+57
15	K_4	0,087	0,007	8,4	+35	9,12	1,017	0,092	9,0	+34
27	K_5	0,069	0,003	3,9	+ 8	8,58	0,813	0,032	3,9	+ 7
35	K_6	0,052	0,002	4,0	—19	8,88	0,595	0,023	3,9	—21

[1]storage time (days); [2]sample; [3]edible portion; [4]dry matter; [5]increment

V konfrontácii s kontrolnou vzorkou (tab. IV) vykazovali naočkované vzorky veľké rozdiely. Koncentrácia folacínu v nezaočkovanej kapuste dosiahla síce ôsmy deň fermentácie maximálny prírastok o 67 % oproti surovej kapuste (čo sa vysvetľuje činnosťou prirodzenej mikroflóry počas kvasenia kapusty), avšak po 15. dni skladovania koncentrácia folacínu pozvoľna klesala a po 35. dni sa zaznamenali až 20% straty.



2. Profil chutnosti modelovej vzorky kapusty inokulovanej *P. shermanii* — Palatability profile of sauerkraut inoculated with *P. shermanii*
K = kontrola (neinokulovaná) — control (no inoculation)
Deskriptor: kapustový, kyslý, slaný, po rasci, cudzia príchuť — Descriptor: cabbage, sour, salt, caraway, foreign aftertaste
[1]day

Z výsledkov senzorického hodnotenia modelových vzoriek kapusty vyplynulo jednoznačné zlepšenie organoleptických vlastností kapusty v priebehu fermentácie a skladovania, výrazne sa zlepšila vôňa, ale najmä konzistencia a chuť. Tieto výborné vlastnosti boli zachované aj počas skladovania, kapusta získala typickú kyslú chuť (výraznejšiu a ostrejšiu ako v kontrolnej vzorke v dôsledku produktov metabolizmu propiónových baktérií), i kapustovú vôňu a významne sa zlepšila aj konzistencia výrobku. Cudzia príchuť nebola zistená do konca zvoleného času skladovania. V porovnaní s modelovými vzorkami v pokuse č. 1 a s kontrolnými vzorkami mali vzorky zaočkované *P. shermanii* podstatne lepšie organoleptické vlastnosti, najmä konzistenciu a chuť. Obr. 2 ukazuje príklad zmien profilov chutnosti kyslej kapusty v pokuse č. 2 počas 35 dní fermentácie a skladovania.

Literatúra

BŘEZINA, P. — JELÍNEK, J. — ČERNÁ, J. — BAŘTOŠEK, V. — PLACHÝ, B. — HAVELKA, J.: Způsob výroby sýrů s vysokodohřívanou sýřeninou. AO 245446, 1986.

ČERNÁ, J.: Studium množství zvýšení nutriční hodnoty vybraných mléčných výrobků, zejména cestou biosyntézy vitamínů. [Dílčí závěrečná zpráva.] Praha, VÚPP 1974—1975, 68 s.

ČERNÁ, J. — HRABOVÁ, H.: Biologic enrichment of fermented milk beverages with vitamin B_{12} and folic acid. Milchwissenschaft, *32*, 1977, č. 5, s. 274—277.

ČERNÁ, J. — VÁŇA, V.: Behaviour of *Propionibacterium shermanii* in alkaline medium. Folia microbiol., *27*, 1982, s. 211—213.

ČERNÁ, J. — HRABOVÁ, H.: Způsob výroby kysaných mléčných výrobků obohacených vitamíny skupiny B. AO 174444, 1978.

DE SOUZA, S. C.: Effect of processing and storage on the folate content of spinach and broccoli. J. Food Sci., *51*, 1986, č. 3, s. 626—628.

ECKSCHLAGER, K. — HORSÁK, I. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, 1980, 220 s.

HOZOVÁ, B. — ŠORMAN, L.: Effect of irradiation and heat on the retention of some B-group vitamins in canned foods. In: Proc. EURO FOOD CHEM III, March 26—28, 1985, Antwerp, s. 107—112.

HOZOVÁ, B. — ŠORMAN, L.: Skúmanie možnosti uchovateľnosti B vitamínov pri aplikácii netradičných metód konzervácie. Bull. PV, *28* (8), 1989, č. 1—2, s. 27—34.

JELÍNEK, J. — BŘEZINA, P. — MATHAUSEROVÁ, H. — ČERNÁ, J.: Studium *Propionibacterium shermanii*. Prům. Potr., *35*, 1984, č. 12, s. 651—654.

JELÍNEK, J. — BŘEZINA, P. — ČURDA, L.: Propionové baktérie ve výrobě sýrů ementálského typu. Prům. Potr., *38*, 1987, s. 528.

MATHAUSEROVÁ, H.: Studium možností přídavku propionových baktérií do zakvašených mléčných výrobků. [Diplomová práce.] Praha, 1982, 97 s. — VŠCHT.

NERONOVA, N. N. — JERUSALIMSKI, N. D.: Mikrobiologija, 1959, č. 28, s. 647.

PŘÍBELA, A.: Analýza potravín. Bratislava, ES SVŠT 1985, 153 s.

ROCZNIAK, M. B. — CZARNOCKA-ROCZNIAK, B. — DREWEK, Ž. et al.: Próba wzbogacenia kiszonej kapusty w witamine B_{12} i folacyne przez zastosowanie kultur bakterii propionowych. Przem. ferment. i owoc.-warz., 1981, č. 3, s. 23—25.

TUNG, B. D. — SHAN, A. J. — CHEN, T. S.: Effects of blanching, freezing and storage on folacin contents of spinach. Nutr. Rep. intern., 1983, s. 702—706.

VELASCO, J. O.: Culture medium for propionibacteria. Revta Inst. Laticinios Candido Tostes, *35*, 1980, č. 209, s. 41—42.

ČSN 56 0057: Stanovení folacinu v poživatinách. 1981.

Došlo dňa 23. 10. 1990

HOZOVÁ, B. — ČERNÁ, J. — BÁTOROVÁ, R. (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University, Bratislava; Research Institute of Foodstuffs Industry, Praha): *Using propionibacteria cultures for folacine fortification of sauerkraut.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 211—218.

Propionibacteria are able to synthetize, during biological preservation, to synthetize vitamin B_{12} and folacine (also thiamine, riboflavin, B_6 and others) in symbiosis with the yeast *Kluyveromyces fragilis* in nutrient media containing suitable precursors (e. g. 5,6-dimethylbenzimidazol). This ability of the propionibacteria was used in the study for nutritive enrichment of foodstuffs. The objective of the study was to compare the pattern of biosynthesis of folacine (Tabs. I and II), the pH values (Tab. IV) and sensory characteristics (appearance, colour, taste, flavour, consistence) (Fig. 1) in the model samples of fermented cabbage during fermentation (20 ±2 °C, 8 days) and storage (35 and 43 days) under varying conditions. The samples were artificially inoculated with the bacteria *Propionibacterium jensenii* (trial 1) and *Propionibacterium shermanii* Lyon (trial 2) (10% inoculum). The cultures used in the trials were those of *P. jensenii* van Niel 1928 CCM 1860 of the microorganism collection of the Masaryk University, Brno (available in sublimation-dried condition), and *P. shermanii* Lyon 2 of the culture collection of the Research Institute of Foodstuffs Industry, Praha (available in native conditions). Folacine was determined by the microbiological method with *Lactobacillus casi* ATCC 7469 according to Czechoslovak Standard ČSN 56 0057 and dry matter was determined after Príbela (1985). The sensory assessment (point rating, palatability profile) was performed with the use of a five-point scale (3 assessors) (Príbela, 1985). The results of folacine concentration were statistically processed ($\bar{x}$, s, s_r, % of increment) and converted to values per the edible portion and dry matter ($n = 4$) after Eckschlager et al. (1980). Trial 1 was aimed at investigating the biosynthesis of folacine by the *P. jensenii* van Niel 1928 strain CCM 1980 during the fermentation and storage of model samples of sauerkraut. Samples for microbiological determination of folacine, for pH determination and sensory assessment were taken on the 1st, 5th, 9th, 23rd, 35th and 43rd day of fermentation and storage under laboratory conditions (20 ±2 °C) — Tab. I. In the second trial, folacine production by the Lyon 2 strain of *P. shermanii* was studied during sauerkraut model sample fermentation and storage. The samples for the determination were taken on the 1st, 4th, 8th, 15th, 27th and 35th day of fermentation and storage under chilling conditions (+4 °C) — Tab. II. The comparison of the biosynthetic characteristics of both strains clearly shows that the use of *P. shermanii* Lyon 2 is more suitable: it increased folacine concentration in the model samples of sauerkraut to an almost three-fold level (287 %), compared with the initial raw material. As to the sensory evaluation, the sauerkraut inoculated with the last-mentioned culture had a better colour, a more pronounced taste and a better consistence, and maintained these qualities until the end of storage. Our partial results suggest the partical importance of foodstuffs fortification with folacine (and it certainly can be assumed that this also applies to vitamin B_{12}, as the formation of both takes place parallelly). This offers another possibility to improve the nutritive (and also sensory) quality of foodstuffs by a natural, i. e. biotechnological, way with a perspective real use in the foodstuffs industry. This aspect is assuming increasing importance within a wider spectrum of foodstuffs (fermented vegetables, vegetables-based drinks, fermented pulses) because of the increasing preference to vegetarian food.

Adresy autorek:

RNDr. Bernadetta Hozová, Ing. Renáta Bátorová, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
Dr. Jitka Černá, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Radiová 7, 102 31 Praha 10

HODNOCENÍ ŠŤÁVY ŘEPY SALÁTOVÉ ZÍSKANÉ ODSTŘEDĚNÍM

F. Brož, J. Blahovec, C. Doux

BROŽ, F. — BLAHOVEC, J. — DOUX, C. (Vysoká škola zemědělská, Praha; Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulose, Toulose, Francie): *Hodnocení šťávy řepy salátové získané odstředěním.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 219—225.

Šťáva z bulev řepy salátové byla oddělována běžným odstředivým odšťavovačem používaným k odšťavování ovoce. Tímto způsobem bylo odděleno 25—35 % šťávy ze zpracovávaného vzorku. U získané šťávy byla určována především světelná propustnost. Bylo zjištěno, že podíl získaných barviv nezávisí příliš na velikosti zpracovávaných bulev, obsahu sušiny v nich a na skutečnosti, zda jde o horní či spodní část bulvy. Určité rozdíly byly pozorovány při jemnějším hodnocení optických vlastností získané šťávy; tyto rozdíly spočívají spíše v rozdílném zastoupení různých barviv. Pro hodnocení kvality šťávy připravené z řepy salátové byly navrženy parametry odvozené z významných bodů spektrální závislosti optické propustnosti.

šťáva; barviva; barva; betanin; propustnost světla; stárnutí

Šťáva odlisovaná z bulev řepy salátové obsahuje několik velmi silných barviv (Mabry, Dreiding, 1968), z nichž pro největší zastoupení a intenzívní červenou barvu je nejvíce znám betanin. Využití těchto barviv v domácnostech, ale i v potravinářském průmyslu má velmi staré kořeny. Protože jde o barviva nutričně nezávadná, je limitujícím faktorem jejich potravinářského využití pouze jejich omezená stabilita, jejímuž zvyšování je věnována převážná část publikovaných prací (např. Saguy et al., 1978a, b) a přihlášených patentů (např. Haber et al., 1982). Možnosti využití šťávy vylisované z bulev řepy salátové rostou s prohlubováním poznatků o léčivých a biologických účincích látek obsažených v bulvách (Pourrat et al., 1987).

Tato práce je věnována hodnocení optických vlastností šťávy oddělené z bulev řepy salátové při nízké intenzitě procesu oddělování.

MATERIÁL A METODY

K experimentům byly použity bulvy odrůdy Tardel (Francie) vypěstované v roce 1989 produkčním zahradnictvím poblíž Toulouse (Francie). Sklizeň proběhla počátkem října a experimenty byly dělány uprostřed listopadu téhož roku. Každá bulva byla pečlivě omyta vodou a pak byla stanovena vážením její hmotnost. Po stažení slupky byla každá bulva rozdělena na dvě části přibližně stejné hmotnosti. Řez byl veden kolmo na osu bulvy a oddělil vrchní (V) a spodní (S) část bulvy. V každé části byl stanoven obsah sušiny (c_s) gravimetrickou metodou. Každá tato část byla rozkrájena na menší části a nastrouhána kuchyňským robotem (KA-67, 2200 ot./min.). Šťáva z takto nastrouhaných vzorků byla oddělována odšťavovačem firmy Moulinex (Supercentrifuge 1) po dobu jedné minuty s odstředivým zrychlením cca 690 g. Stupeň oddě-

lení šťávy λ_s byl stanovován jako poměr hmotnosti odlisované šťávy a hmotnosti zpracovávaného materiálu. K měřením bylo použito 10 bulev a prováděný postup přinesl hodnoty λ_s a c_s pro 20 sledovaných částí a 20 vzorků šťávy, u nichž byla prováděna další měření.

Každý vzorek byl ředěn vodou v poměru 1:100. Připravené roztoky byly analyzovány na propustnost světla v transmisním spektrofotometru Beckmann. Použity byly kyvety s tloušťkou kapaliny 10 mm, referenčním vzorkem byla destilovaná voda. Propustnost světla byla určována při předem definovaných vlnových délkách: 390, 400, 450, 500, 540, 550, 600, 650, 700 a 750 nm, jejichž volba souvisela s průběhem spektrální závislosti propustnosti světla testovaným roztokem (obr. 1). Provedená měření sloužila k výpočtu kolorimetrických souřadnic (x, y), dominantní vlnové délky λ_D a kolorimetrické čistoty p_c podle metodiky uváděné ČSN 01 1718. Dále byly pro každý vzorek přesně určovány údaje o některých charakteristických bodech spektrální závislosti propustnosti světla ve studovaném roztoku (λ_0, λ_1, λ_2, T_0, T_1, T_2 — obr. 1).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Naměřené hodnoty nejdůležitějších veličin jsou uvedeny v tab. I, statistické údaje o naměřených veličinách jsou uvedeny v tab. II. Korelační koeficienty statisticky významných vztahů jsou uvedeny v tab. II; jde o analýzu vztahů mezi veličinami naměřenými u obou částí bulev.

I. Naměřené hodnoty nejdůležitějších veličin — The measured values of the most important quantities

Č.	m [g]	V/S	λ_s	c_s [%]	x	y	λ_1 [nm]	λ_0 [nm]	T_1 [%]	T_0 [%]
1	470	V	24,7	13,8	0,558	0,387	635	532	86,6	43,8
		S	26,8	14,7	0,561	0,390	644	540	84,9	44,0
2	400	V	25,8	16,9	0,560	0,390	645	540	85,6	44,1
		S	29,2	15,6	0,565	0,388	643	535	85,0	43,7
3	280	V	28,3	14,5	0,559	0,390	648	532	86,1	43,8
		S	29,2	14,9	0,571	0,369	645	537	85,4	43,1
4	440	V	28,7	17,3	0,567	0,369	646	535	86,1	42,8
		S	27,1	17,5	0,574	0,368	644	539	85,8	44,1
5	480	V	25,5	16,0	0,570	0,370	642	538	84,7	43,9
		S	30,0	16,7	0,561	0,382	649	532	85,5	43,5
6	270	V	25,5	9,2	0,557	0,377	645	535	85,9	43,6
		S	23,3	13,4	0,570	0,370	650	530	85,8	44,0
7	224	V	21,5	16,2	0,579	0,380	647	535	84,9	42,5
		S	20,1	16,9	0,581	0,382	650	542	85,9	42,9
8	390	V	33,7	15,7	0,580	0,379	647	542	85,3	44,5
		S	26,2	16,7	0,575	0,375	640	539	86,0	43,3
9	425	V	36,0	18,7	0,575	0,375	640	537	86,2	42,9
		S	37,1	17,7	0,569	0,370	645	540	85,8	42,0
10	680	V	30,3	14,2	0,556	0,383	635	536	86,6	43,5
		S	30,6	17,0	0,580	0,380	637	542		43,8

Vysvětlivky pro tab. I—III — Explanation for Tables I—III:
V značí vrchní a S spodní části testovaných bulev — V indicates the upper and S the lower part of the beet root tested
s — obsah sušiny — dry matter content
x a y — kolorimetrické souřadnice — colorimetric co-ordinates
λ_1 a λ_0 vlnové délky minimální a maximální optické hustoty — wavelengths of minimum and maximum optical density
T_1 a T_0 — maximální a minimální propustnost, příslušná vlnovým délkám λ_a — maximum and minimum permeability appertaining to the wavelengths λ_a

Údaje v tab. III svědčí o souvislostech mezi hmotností bulvy, vlnovou délkou λ_1 (obr. 1) a propustností T_2. Podle této tabulky s rostoucí hmotností bulvy klesá vlnová délka λ_1 a tedy podle vztahů λ_1—T_2 a λ_1—T_1 zároveň klesají hodnoty T_1 a T_2. Uvážíme-li, že vlnová délka λ_0 odpovídá vlnové délce absorbce světla betaninem a vlnová délka λ'_0 (obr. 1) odpovídá vlnové délce absorbce světla vulgaxanthinem (Saguy et al., 1978c), pak celý vrchol závislosti —ln T na vlnové délce (obr. 1) v oblasti mezi vlnovými délkami λ_2 a λ_1 je superpozicí vlivu těchto a dalších červených barviv, které jsou obsaženy v řepě salátové a obě minima na obr. 1 (—ln T_1 a —ln T_2) vlastně informují o obsahu dalších nespecifických látek, které tvoří jakési hnědé pozadí (Saguy et al., 1978a). Závislost parametru T_0 na hmotnosti bulvy nebyla prokázána (tab. III) a zdá se tedy, že velikost bulvy výraznou měrou neovlivňuje výtěžnost barviva z bulev jak se to někdy udává (Štěpánková — osobní sdělení). Spíše je možné usuzovat na pokles obsahu barviv tvořících pozadí spektra u větších bulev (vztahy m-T_1 a m-T_2). Zároveň však byl pozorován slabý růst stupně oddělení šťávy z bulvy (λ_s) s rostoucí hmotností bulvy (m); hodnota korelačního koeficientu vztahu je 0,446. Vliv obsahu sušiny v bulvě na další měřené veličiny nebyl pozorován.

Zastoupení různých barviv ve šťávě získané z bulev řepy se mění v průběhu skladování. Je to patrné z obr. 1, který obsahuje spektrální závislosti veličiny -ln T naměřené u čerstvé a tři dny staré šťávy. Z pozorování obou závislostí je patrný rychlý rozklad betaninu (λ_0) ve srovnání s vulgaxanthinem (λ'_0). Poměrně malé změny absorbce světla v průběhu stárnutí šťávy se pozorují v okolí vlnové délky λ_1. Měřítkem kvality vylisované šťávy z hlediska obsahu barviv mohou být následující poměry:

$$i_1 = -\ln \frac{T_0}{T_1} = T'_{01}/\lambda_s \qquad (1a)$$

$$i_2 = -\ln \frac{T_0}{T_2} = T'_{02}/\lambda_s \qquad (1b)$$

s veličinami T'_{01} a T'_{02} definovanými v tab. II. Parameter i_1 nabývá hodnoty nezáporné, jeho pokles souvisí s odbouráváním betaninu. Parametr i_2 může nabývat i záporných hodnot (obr. 1), jeho pokles souvisí s poklesem obsahu betaninu a s růstem obsahu látek vzniklých rozpadem barviv (hnědá barva). Obě veličiny i_1 a i_2 závisí na stupni zředění šťávy a tloušťce použité kyvety ve spektrofotometru. Vzhledem k tomu, že veličina —ln T_1 se v průběhu stárnutí příliš nemění, je možné použít pro hodnocení kvality šťávy z hlediska obsahu barviv normalizované parametry:

$$i'_1 = \frac{\ln (T_0/T_1)}{\ln T_1} = \frac{\ln T_0}{\ln T_1} - 1 \qquad (2a)$$

$$i'_2 = \frac{\ln (T_0/T_2)}{\ln T_1} = \frac{\ln T_1}{\ln T_1} - \frac{\ln T_2}{\ln T_1} \qquad (2b)$$

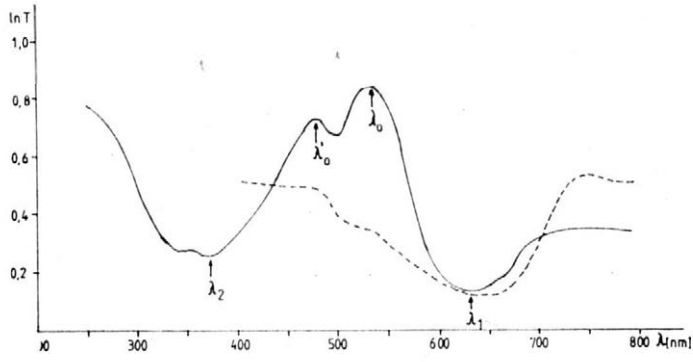
II. Základní statistické údaje o naměřených veličinách pro různé soubory: V (vrchní část bulvy), S (spodní část bulvy), C (soubor vzniklý sjednocením obou souborů V a S). V sloupci test je vyznačen statisticky průkazný rozdíl mezi středními hodnotami pro soubory označené V a S: * pro $\alpha = 0{,}05$, pro $\alpha = 0{,}01$ — Basic statistical data on the quantities measured for different sets: V (upper part of root), S (lower part of root), C (set produced by combining both sets V and S). The statistically significant difference between the mean values for the sets denoted as V and S is indicated in the Test column: * for $\alpha = 0.05$, for $\alpha = 0.01$

Veličina[1]	Soubor[2]	Střední hodnota[3]	Směrodatná odchylka[4]	Variační koeficient[5] [%]	Medián[6]	Šikmost[7]	Špičatost[8]	Test
m [g]	C	405,9	127,3	31,4	394,5	0,564	0,114	
λ_S [%]	V	28,0	4,4	15,7	26,8	0,50	−0,60	
	S	28,0	4,6	16,3	27,7	0,25	0,27	
	C	28,0	4,3	15,5	27,5	0,37	−0,13	
c_S [%]	V	15,3	2,6	17,1	15,3	−1,14	1,09	
	S	16,1	1,4	8,7	16,2	−0,70	−0,70	
	C	16,0	1,5	9,1	16,0	−0,19	−0,87	
x	V	0,568	0,009	1,6	0,569	0,00	−1,58	
	S	0,571	0,007	1,2	0,570	−0,01	−1,09	
	C	0,569	0,008	1,4	0,569	−0,13	−1,27	
y	V	0,380	0,008	2,0	0,379	−0,03	−1,19	
	S	0,377	0,008	2,2	0,379	0,25	−1,37	
	C	0,379	0,008	2,1	0,378	0,09	1,31	
λ_D [nm]	V	602	2	0,4	602	−0,14	−1,31	
	S	603	2	0,4	602	−0,26	−0,72	
	C	603	2	0,4	602	−0,12	−0,91	
p_C	V	0,621	0,032	5,1	0,614	0,01	−1,30	
	S	0,619	0,029	4,7	0,614	0,23	−1,31	
	C	0,620	0,030	4,8	0,614	0,11	−1,30	
λ_0 [nm]	V	536	3	0,6	536	0,37	−0,64	
	S	538	4	0,7	538	−1,00	0,29	
	C	537	3	0,6	537	−0,29	−0,71	
λ_1 [nm]	V	643	5	0,8	644	−0,77	−0,88	
	S	645	4	0,6	644	−0,29	−0,69	
	C	644	5	0,7	644	−0,63	−0,46	
λ_2 [nm]	V	378	7	2,0	377	0,75	0,39	
	S	373	5	1,4	373	−0,37	−1,03	*
	C	374	5	1,4	374	−0,36	−0,98	
T_0 [%]	V	43,5	0,60	1,5	43,3	−0,51	−0,32	
	S	43,4	0,60	1,5	43,3	−1,08	0,39	
	C	43,4	0,60	1,4	43,3	−0,51	−0,32	
T_1 [%]	V	85,6	0,4	0,5	85,7	0,41	0,18	
	S	85,5	0,7	0,7	85,7	0,36	−1,28	
	C	85,6	0,6	0,6	85,7	0,03	−0,85	
T_2 [%]	V	77,1	0,9	1,1	77,1	−1,23	0,98	
	S	77,0	0,6	0,8	77,1	0,26	−0,18	
	C	77,1	0,7	1,0	77,2	−0,77	0,78	
T'_0	V	23,3	8,6	15,5	22,3	0,64	−0,42	
$-\lambda_S \ln(T_0/T_1)$	S	23,3	4,1	17,5	22,3	0,64	0,56	
	C	23,3	3,8	16,1	22,3	0,62	0,26	

Pokrač. tab. II

Veličina[1]	Soubor[2]	Střední hodnota[3]	Směrodatná odchylka[4]	Variační koeficient[5] [%]	Medián[6]	Šikmost[7]	Špičatost[8]	Test
$-\lambda_s \ln(T_0/T_2)$	V	19,0	2,9	15,3	18,2	0,72	−0,20	
	S	19,0	3,5	18,3	18,2	0,78	0,79	
	C	19,0	3,1	16,4	18,2	0,76	0,54	
T'_{02} $\lambda_s \ln(T_0/T_2)$	V	16,1	2,6	16,4	15,3	0,78	−0,20	
	S	16,1	3,1	19,2	15,3	0,88	0,83	
	C	16,1	2,8	17,4	15,3	0,84	0,52	
i'_1	V	4,43	0,20	4,6	4,44	0,06	0,14	
	S	4,33	0,29	6,6	4,25	0,58	−0,83	
	C	4,39	0,20	5,6	4,44	0,05	−0,86	
i'_2	V	3,74	0,16	4,2	3,73	−0,54	−0,12	
	S	3,67	0,25	6,7	3,58	1,14	0,06	
	C	3,70	0,20	5,5	3,73	0,56	−0,28	

[1]quantity; [2]set; [3]mean value; [4]standard deviation; [5]variation coefficient; [6]median; [7]skewness; [8]pointedness



1. Spektrální závislost logaritmu propustnosti čerstvé a skladované šťávy odlisované z kořene salátové řepy. U čerstvě odlisované šťávy jsou vyznačeny některé charakteristické body. Ředění destilovanou vodou v poměru 1:100; referenční vzorek: destilovaná voda — Spectral dependence of the logarithm of the permeability of fresh and stored juice extracted from the roots of garden beet. Some characteristic points are marked in the fresh pressed juice. Diluted 1:100 with distilled water; reference sample: distilled water

Hodnoty těchto parametrů pro čerstvě získanou šťávu jsou uvedeny v tab. II. Korelační analýza vztahů mezi těmito parametry a ostatními naměřenými hodnotami se omezuje na triviální závislosti a závislost na parametru T_1, která je také triviální a plyne přímo ze struktury vztahů (2a) a (2b).

III. Tabulka vybraných stastisticky významných (α = 0,05) korelačních koeficientů pro měřené veličiny — A table of the selected statistically significant (α = 0.05) coefficients of correlation for the quantities measured

	m	λ_s	λ_1	λ_2	λ_0	T_1	T_2	T_0
m	0,45	−0,73				0,59		
λ_s						0,49		
λ_1					−0,50	−0,46		
λ_2								
λ_0						0,57		
T_1								
T_2								
T_0								

λ_D	p_c	y	
−0,46			
−0,92	0,49		
0,57		−0,48	x

Barva získané šťávy, vyhodnocená prostřednictvím veličin x, y, λ_D a p_c, je relativně stálá (tab. II). Nebyly pozorovány závislosti těchto veličin na ostatních měřených veličinách. Z korelačních vztahů mezi nimi navzájem je nejvýznamnější vztah mezi souřadnicí y a dominantní vlnovou délkou λ_D, který naznačuje, že dominantní vlnová délka klesá s rostoucí hodnotou souřadnice y.

Nebyly pozorovány výrazné rozdíly mezi hodnotami veličin, které byly naměřeny pro vrchní a spodní část bulvy (tab. II). Statisticky byl prokázán rozdíl pouze u dominantní vlnové délky.

ZÁVĚRY

1. Množství barviva uvolněného při daném způsobu zpracování z 1 kg zpracovávaných bulev zřejmě příliš nezávisí na velikosti bulev; platí to pro testovanou odrůdu a pro použitý způsob oddělení šťávy z bulev.
2. Obsah sušiny ve zpracovávaných bulvách příliš neovlivňuje měřené veličiny.
3. Barevné souřadnice x a y mírně kolísají a dominantní vlnová délka λ_D je určována především klesající závislostí na souřadnici y.
4. Nebyly pozorovány větší rozdíly mezi parametry naměřenými pro horní a spodní část bulev, malé rozdíly tohoto druhu byly prokázány pro charakteristickou vlnovou délku λ_2.
5. Byly navrženy pomocné veličiny i'_1 a i'_2, použité k hodnocení kvality získané šťávy z hlediska obsahu barviv. Hodnoty obou těchto veličin klesají v průběhu stárnutí v závislosti na rozkladu barviv; parametr i'_2 může nabývat i záporných hodnot.

Literatura

HABER, G. J. — TAN, C. T. — WU, J.: Stable red beet colour composition. U. K. Patent 2 003 375 B, 1982.
MABRY, T. J. — DREIDING, A. S.: The betalains. In: MABRY, T. J. (Ed.): Recent advances in phytochemistry. Vol. 1. Proc. 6th Ann. Symp. Phytochem. Soc. North Amer. Appleton-Century Crofts, N. Y. 1968, s. 145—160.
POURRAT, A. — LEJEUNE, B. — GRAND, A. — BASTIDE, P. — BASTIDE, J.: Propriétés du jus et des colorants de la betterave rouge. Méd. Nutr., *23,* 1987, č. 3, s. 166—172.
SAGUY, I. — KOPELMAN, I. J. — MIZRAHI, S.: Thermal kinetic degradation of betain and betalamic acid. J. agric. Food Chem., *26,* 1978a, č. 2, s. 360—362.
SAGUY, I. — MIZRAHI, S. — KOPELMAN, I. J.: Mathematical approach for the determination of dyes concentration in mixtures. J. Food Sci., *43,* 1978b, s. 121—123, 134.
SAGUY, I. — KOPELMAN, I. J. — MIZRAHI, S.: Computer aided determination of beet pigments. J. Food Sci., *43,* 1978c, s. 124—127.
ČSN 01 1718. Měření barev. Praha 1966.

Došlo dne 9. 3. 1990

BROŽ, F. — BLAHOVEC, J. — DOUX, C. (University of Agriculture, Praha; Ecole National Supérieure Agronomique de Toulose, Toulose, France): *Evaluation of the juice of garden beets egtracted by centrifuging.* Potravinářské Vědy, *9,* 1991 (3): 219—225.

Juice was extracted from the roots of garden beets by means of a common by used fruit juice extractor. In this way, 25—35 % of the juice was extracted from the processed sample. The main trait for which the obtained juice was analyzed was permeability to light. As found, the proportion of the obtained pigments did not depend much on the size of the beet roots processed, their dry matter content, nor on whether the juice came from the upper or lower part of the root. Some differences were observed in a detailed assessment of the optical characteristics of the obtained juice: these differences can largely be ascribed to the different proportions of different pigments. Parameters derived from the significant points of the spectral dependence of optical permeability were proposed for the quality assessment of the juice produced from the garden beets.

juice; pigments; colour; betanin; permeability to light; ageing

Adresy autorů:

Doc. RNDr. František Brož, CSc., RNDr. ing. Jiří Blahovec, DrSc., Vysoká škola zemědělská, mechanizační fakulta, 165 21 Praha 6-Suchdol
Dr. Sp. Camille Doux, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulose, Toulose, France

Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA

CHEMIE, TECHNOLOGIE A ANALÝZA TUKŮ A OLEJŮ

Ve dnech 6.—8. května 1991 pořádala Odborná skupina pro tuky, detergenty a kosmetickou chemii Čs. společnosti chemické ve Skalském dvoře XXIX. seminář z technologie a analytiky tuků. Spolu s přibližně sedmdesáti účastníky z Čech, Moravy a Slovenska se ho letos zúčastnil i jeden zahraniční host z Německa.

Organizátorům semináře se podařilo poměrně úspěšně seřadit jednotlivé referáty tak, že jeden blok tvořily vždy referáty podobného zaměření a tematiky. Byl také patrný jistý obsahový sled referátů, počínající kvalitou loňské sklizně řepky, přes témata zabývající se technologií tuků jedlých a technických, až po referáty zaměřené na analytické metody.

V prvním jednacím bloku informovala nejprve J. Preiningerová o kvalitě řepkového semene ze sklizně 1990 a po ní V. Škoda seznámil účastníky s některými zajímavými údaji získanými ze zkušebního provozu velkokapacitního lisu HSP-28. Referát J. Čmolíka o doprovodných složkách v řepkovém oleji byl cenný zvláště tím, že postihuje poměrně rozsáhlé období několika let, během kterých byl analyzován velký počet vzorků. Úvodní blok byl zakončen referátem I. Dědka o vlivu enzymové hydrolýzy na technické vlastnosti řepkového materiálu.

Následovaly dva referáty (W. Schwarz a Š. Schmidt, J. Hojerová a Š. Valovič) věnované problematice palmového oleje, který pro své vlastnosti a cenu začíná být pro náš tukový průmysl poměrně zajímavý. Zkušenostmi s výrobou částečně hydrogenovaných olejů se zabýval J. Dědek v referátu věnovaném frakcionaci tuků a olejů na zařízení KRUPP. Po referátu J. Bráta o sledování bělicího účinku hlinky Trisyl pak na konci tohoto bloku zazněl ještě referát Š. Schmidta týkající se enzymové hydrolýzy olivového oleje.

Třetí blok referátů zahájil J. Pokorný, který hovořil o nových směrech v použití inhibitorů oxidačního žluknutí tuků a olejů a zaměřil se na problematiku inhibitorů z přírodních materiálů. Poté informovala L. Konířová o změnách při smažení bramborových hranolků v olivovém oleji a v oleji Oliol, což je nově vyvinutý winterizovaný částečně hydrogenovaný řepkový olej. V posledním příspěvku tohoto bloku hovořila J. Hojerová o změnách zrnitosti margarínů sledovaných mikroskopickými metodami.

Další jednání proniklo mnohem hlouběji do problematiky věnované technologii zpracování tuků a olejů. Úvodní slovo patřilo německému hostu R. Joostenovi, který, stejně jako R. Kudláček a V. Zapletal, hovořil o problematice katalyzátorů pro hydrogenaci tuků. K dané problematice se v závěru rozpoutala rozsáhlá diskuse, což ukazuje mimo jiné i na závažnost těchto problémů. Ve stejné oblasti pokračoval J. Zajíc referátem o korelaci některých technologických údajů při provozní hydrogenaci řepkového oleje, ze kterého vyplynuly některé zajímavé vztahy, ale zároveň se ukázaly problémy spojené s měřením některých technologických údajů. J. Prokajová poté informovala o praktických poznatcích získaných při ztužování na autoklávu KRUPP ve s. p. Palma Bratislava. K. Cipra zhodnotil zkoušky ztužování bezerukového řepkového oleje s katalyzátory HOECAT FS882 a PRICAT 9910.

Blok o nepotravinářském využití tuků zahrnoval některá nová témata související s problematikou tuků. J. Souček hovořil o využití methylesterů řepkových kyselin jako ekologického paliva pro vznětové motory, což v dnešní době, kdy ekologie už pomalu začíná pronikat i do našeho povědomí, nabývá na významu. B. Novák se zabýval methanolysou řepkového oleje a V. Filip referoval o hydrogenaci methylesterů mastných kyselin řepkového oleje. Dále vystoupil ještě jednou J. Souček, který hovořil o prvním československém biodegradibilním mazacím oleji. Tento blok referátů byl zakončen příspěvkem L. Veverky o skladování a dávkování látek se sklonem k nalepování.

V posledním bloku přednášek se V. Lang podělil o zkušenosti získané při analýze olejninových semen na přístroji INFRAPID 61 a po něm Z. Svoboda informoval o problémech se stanovením PCB pomocí plynové chromatografie. Ekologické tematiky se dotýkal i referát J. Káňové, totiž stanovení peroxidového čísla tuků s použitím ekologicky přijatelných rozpouštědel. XXIX. seminář z technologie a analytiky tuků byl zakončen referátem V. Slavíčkové, který byl věnován současným možnostem využití potravinářských a chemických bází dat jako zdrojů informací o tucích a olejích a který poodhalil ještě mnohé problémy, jež bude v této oblasti nutno zdolat.

Ing. Lenka Konířová

STANOVENIE SYNTETICKÝCH FARBÍV KAPILÁRNOU IZOTACHOFORÉZOU

J. Karovičová, J. Polonský, A. Príbela, P. Šimko

KAROVIČOVÁ, J. — POLONSKÝ, J. — PRÍBELA, A. — ŠIMKO, P. (Chemickotechnologická fakulta STU, Bratislava): *Stanovenie syntetických farbív kapilárnou izotachoforézou.* Potravinárské Vědy, *9,* 1991 (3): 227—233.

Bola preskúšaná možnosť použitia kapilárnej izotachoforézy pri rozdelení, identifikácii a stanovení syntetických farbív v modelových vzorkách i vo vzorkách rôznych potravinárskych výrobkov. Výsledky práce poukazujú na nutnosť použitia aj papierovej chromatografie, prípadne izolácie farbív zo vzoriek. Zistili sme, že na prifarbovanie potravinárskych výrobkov sa používajú najmä tatrazín, žltá SY, azorubín, amarant, košenilová červená.

kapilárna izotachoforéza; pudingový prášok; práškový nápoj; drops; limonáda; syntetické farbivá

Medzi aditívne látky, ktoré upravujú vzhľad potravín, patria prirodzené a syntetické farbivá. Prifarbovanie má svoje opodstatnenie nielen z hľadiska estetického, ale aj fyziologického. Je vhodné u potravinárskych výrobkoch, u ktorých vplyvom rôznych technologických operácií dochádza ku značným zmenám farby (Rosival, Szokolay, 1983). Množstvo aditívnych látok v potravinárskych výrobkoch je potrebné kontrolovať, pretože môžu spôsobovať rôzne ochorenia. Bolo publikovaných veľa štúdií o zdravotných aspektoch používania syntetických farbív (Riazuddine et al., 1986; Bertram, 1987; Melino, Pasquarella, 1986). Dokázalo sa, že väčšina syntetických farbív, ktorých sa kancerogénna vlastnosť zistila v pokusoch, je rozpustná v tukoch. Väčšina štátov v rámci legislatívnych opatrení prijala koncepciu tzv. pozitívnych zoznamov povolených farbív. V súčasnosti u nás povolené farbivá sú kyslé a vo vode rozpustné.

Metódy dôkazu a stanovenia syntetických farbív možno rozdeliť na orientačné a identifikačné, do ktorých patria predovšetkým chromatografické metódy. Najznámejšie postupy izolácie farbív z rozličných druhov potravinárskych výrobkov sú izolácie pomocou vlneného vlákna alebo sa používajú extrakčné spôsoby pomocou organických rozpúšťadiel. Kyslé farbivá sa dajú izolovať extrakciou n-amylalkoholom a následnou viacnásobnou preextrakciou do vody (Príbela, 1974), z tuhých vzoriek pomocou amoniakálneho roztoku metanolu a etanolu (Takahashi et al., 1988). Používaným spôsobom izolácie je adsorpcia na polyamid (Príbela, 1974), kaolín, prírodný kremičitan hlinitý, aktívne uhlie (Park, 1987) a na polyclar AT (Mendez et al., 1985; Mendez, Cordero, 1985).

Pri analýze syntetických farbív sa najmä využíva papierová a tenkovrstvá chromatografie. Na oddelenie syntetických farbív sa používajú vyvíjacie sústavy tzv. univerzálne (2% citran sodný v 5% amoniaku), alebo špecifické (n-butanol — kyselina octová — voda 1:1:1) (Spears, Marshall, 1987; Yang, Gao, 1985). Pri identifikácii farbív sa využívajú spektrálne metódy v UV a viditeľnej oblasti, charakteristika čiarových spektier, fluorescencia. Na stanovenie binárnej zmesi farbív sú vypracované spektrofotometrické metódy, ktoré pomocou numerických metód vyhodnotenia využívajú počítač (Chen, Zhuo, 1988; Sosaki, Tanaka, 1985; Sosaki, Kaiho, 1985).

Niektorí autori (Reynolds et al., 1988; Korany, Gasztonyi, 1987; Ye et al., 1985) stanovili syntetické farbivá metódou HPLC aj s použitím diode-array detektora. Barros et al. (1987) stanovili syntetické farbivá pomocou diferenčnej pulznej polarografie.

MATERIÁL A METÓDY

V práci bol použitý CS Izotachoforetický analyzátor ZKI 01 (Spišská Nová Ves, ÚRVTJ VVZPJT) s vodivostným detektorom a dvojlíniovým zapisovačom TZ 4200 (Laboratorní přístroje, Praha). Na analýzy boli preskúšané viaceré elektrolytické systémy uvedené v tab. I. Vzorky boli analyzované pri hnacom prúde 300 μA v predseparačnej kolóne a 50 μA v analytickej kolóne. Vzorky boli riedené vodou a do kolóny dávkované dávkovacím kohútom prístroje. Čas analýzy bol 30 až 40 minút, v závislosti od aplikovaných elektrolytov. Syntetické farbivá boli identifikované pomocou štandardov (tartrazín, žltá SY, košenilová červená, amarant, azorubín, patentná modrá, brilantná čierna BN, indigotín, erytrozín). Čistota štandardov nebola zvlášť kontrolovaná a pre kvantitatívne vyhodnotenie bola braná najdlhšia zóna príslušného farbiva ako čistého farbiva. Kvantitatívna analýza bola robená metódou analytickej kalibračnej čiary.

I. Zloženie aplikovaných elektrolytických systémov (ES) — Composition of the electrolytic systems used (ES)

	ES I.	ES II.	ES III.
Vodiaci elektrolyt[1] HCl [mol.dm^{-3}]	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Protiión[2]	β-alanín[5]	ε-aminokaprónová kyselina[6]	histidín[7]
pH	3,5	4,5	6,0
Aditívum MHEC [%][3]	0,1	0,1	0,1
Zakončujúci elektrolyt[4]	kyselina octová[8]	kyselina kaprónová[9]	kyselina kaprónová[9]
c [mol.dm^{-3}]	$5 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$

MHEC ... metylhydroxyetylcelulóza
[1]quide electrolyte; [2]antiion; [3]MHEC additive (%); [4]closing electrolyte; [5]β-alanine; [6]ε-aminocapronic acid; [7]histidin; [8]acetic acid; [9]capronic acid

Niektoré potravinárske výrobky (práškové pudingy) nie je možné ihneď analyzovať kapilárnou izotachoforézou, je potrebné zo vzoriek najprv syntetické farbivá oddeliť, a to buď:

— extrakciou [metanol — amoniak (95:5)] z práškových vzoriek. Postup nie je kvantitatívny, je potrebné robiť analýzy so štandardným prídavkom;
— extrakciou do n-amylalkoholu (kvapalné vzorky);
— adsorpciou na polyamidový prášok alebo polyamidové granuly. (K 50 ml vzorky sme pridali 2,5 ml kyseliny octovej, 25 g polyamidových granúl a pretrepávali sme 20 minút, pokiaľ roztok nebol bezfarebný. Naadsorbované granuly boli v zmesi metanol — amoniak trikrát extrahované. Extrakty sme spojili, na vodnom kúpeli zahustili a pred meraním doplnili na objem 10 ml.)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najprv sme pracovali s modelovými roztokmi štandardov syntetických farbív o koncentrácii 100 mg/dm^3. Merania sme robili v predseparačnej kolóne, pri daných koncentráciách to bolo postačujúce, bola vylúčená možnosť tvorby nestacionárnej zóny (Boček et al., 1986). Dobrou orientačnou pomôckou pri hodnotení separácie jednotlivých štandardov bolo ich vizuálne pozorovanie v kolóne (pomáha pri určovaní poradia farbív). Z porovnania charakteristických konštánt r. s. h. (relative step height — relatívna výška vlny jednotlivých štandardov syntetických farbív v elektrolytických systémoch I až IV) uvedených v práci Karovičová et al. (1990), bolo zrejmé, že len patentná modrá a azorubín majú dostatočne rozdielne hodnoty r. s. h. a že erytrozín má menšiu pohyblivosť ako použité zakončujúce elektrolyty. V kombináciach syntetických farbív s indigotínom sme zistili prípady, že jednotlivé farbivá boli oddelené v samostatných zónach, avšak detektor tento stav nezachytil. Rozdiel pohyblivostí jednotlivých farbív bol veľmi malý a preto ich detektor nezaznamenal. Aj z toho dôvodu by bol pri analýze syntetických farbív výhodnejší selektívny fotometrický detektor vo viditeľnej oblasti spektra. Meraniami sme zistili, že v elektrolytickom systéme I je možné rozdeliť zmes až štyroch syntetických farbív v rôznych kombináciach, ktoré sú uvedené v práci Karovičová et al. (1990).

Najjednoduchším a najrýchlejším spôsobom izolácie syntetických farbív z výrobkov je priama extrakcia pomocou zmesi metanol — amoniak (95:5), ktorá je použiteľná len pri tuhých vzorkách, pretože metanol aj amoniak sú dobre miešateľné s vodou. Takto získané extrakty môžeme priamo použiť na papierovú chromatografiu i pre kapilárnu izotachoforézu. Postup bol použitý pri vzorkách práškových pudingov.

Pri kvapalných vzorkách je nutné použiť extrakciu farbív extrakčnou zmesou nemiešateľnou s vodou, alebo možnosť adsorpcie farbív na vhodný adsorbent a ich spätná elúcia do roztoku. Pri priamom dávkovaní kvapalnej vzorky do prístroja bol potrebný záznam z analytickej kolóny, pri dostatočne prekoncentrovaných extraktoch často postačili záznamy z predseparačnej kolóny izotachoforézy, čím sa čas analýzy skrátil.

Extrakty získané extrakciou do amylalkoholu sú síce vhodné na papierovú chromatografiu, ale ďalšie použitie na izotachoforetickú analýzu je problematické. Pri extrakcii sa používa 10% kyselina chlorovodíková a chloridy sa nachádzajú vo všetkých aplikovaných vodiacich elektrolytoch, takže čas analýzy by bol veľmi dlhý.

Metóda adsorpcie na odmastené vlnené vlákno je časovo náročná a po pokusoch sme zistili, že nie je kvantitatívna. Oveľa lepšie výsledky boli získané pri použití adsorpcií na polyamidové granuly a následnej extrakcií do zmesi metanol — amoniak. Množstvo naadsorbovaného farbiva sa dá zvyšovať hlavne zvýšením množstva adsorpčného materiálu.

Izoláciu syntetického farbiva z polyamidových granúl sme robili extrakciou 2% roztoku amoniaku vo vode, etanol — amoniak (95:5), metanol — amoniak (95:5), etanol — amoniak (90:10) s rôznymi množstvami a pri rôznych teplotách. Rozhodli sme sa pre extrakčnú zmes metanol — amoniak (95:5) po predchádzajúcich pokusoch a zistili sme aké množstvo farbiva ostane za štandardných podmienok naadsorbovaných na jednotkovej hmotnosti adsorbenta. Množstvo pevne naadsorbovaného farbiva sme zistili izotachoforeticky z rozdielu množstva farbiva pred

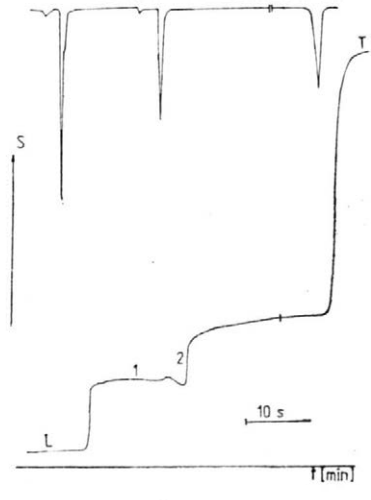
adsorpciou a po jeho spätnej elúcii z adsorbenta. Množstvo nevyextrahovaného farbiva z polyamidových granúl bolo 7,3 až 13,6 % podľa preskú- 7,5 %, tatrazín 7,3 %).

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že na stanovenie syntetických farbív v potravinárskych výrobkov bol použitý elektrolytický systém (ES I) a o kvalitatívnom zložení vzoriek sme sa vopred dozvedeli z chromatogramov papierovej chromatografie (vyvíjacia zmes: n-butanol — acetón — voda 1:1:1) — tab. II. V tab. II uvedené $\overline{R}_F$ hodnoty sú priemerné hodnoty z troch meraní. Výsledky jsme získavali vyhodnotením záznamov z analytickej kolóny a úpravou jednotlivých časov v priebehu analýzy. V tab. III sú uvedené niektoré vzorky a priemerné hodnoty z troch meraní s uvedeným intervalom spoľahlivosti priemeru pre 5% hladinu významnosti ($\bar{x} \pm K_n . R$), kde $K_n = 1,3$ (Eckschlager et al., 1982). Na obr. 1 je záznam vzorky Extra Tang pomeranč.

II. $\overline{R}_F$ hodnoty syntetických farbív získané papierovou chromatografiou (vyvíjacia zmes: n-butanol-acetón-voda 1:1) — $\overline{R}_F$ values of the synthetic pigments obtained by paper chromatography (developing mixture: n-butanol-acetone-water 1:1)

Syntetické farbivo[1]	$\overline{R}_F$	Syntetické farbivo[1]	$\overline{R}_F$
Tartrazín	0,296	Azorubín	0,479
Amarant	0,185	Indigotín	0,203
Žltá SY	0,432	Patentná modrá	0,726
Košenilová červená	0,212	Brilantná čierna BN	0,066
Erytrozín	0,935		

[1]synthetic colorant



1 = tartrazín — Tartrazine; 2 = žltá SY — Sunset Yellow
S = odozva vodivostného detektora — response of the conductivity detector
L = vodiaci elektrolyt — conductive electrolyte
T = zakončující elektrolyt — terminal electrolyte

1. Izotachoforeogram syntetických farbív vzorky Extra Tang pomeranč v elektrolytickom systéme I — Isotachophoreogramme of synthetic pigments of the sample of Extra Tang orange in electrolytic system I

III. Analýza vzoriek v elektrolytickom systéme I — Analysis of samples in electrolytic system I

Vzorka[1]	Zloženie prifarbovacej zmesi[2]	Kvantitatívne zloženie[3] [mg . kg^{-1}]
ALA	žltá SY	279 ±29
Vita pomeranč	tartrazín	382 ±22
Vita černý rybíz	azorubín	148 ±19
Extra Tang pomeranč	tartrazín	405 ±36
	žltá SY	129 ±17
Krémový prášok so zlatým klasom	tartrazín	285 ±31
	žltá SY	64 ±18
Pudingový prášok s príchuťou pomarančovou	žltá SY	197 ±24
Drops malinový	azorubín	334 ±43
Pudingový prášok s príchuťou jahodovou	amarant košenilová červená	cca 420
Pudingový prášok citrónový	tartrazín	268 ±25
Vita jahoda	amarant košenilová červená	cca 350
	azorubín	195 ±36
Pudingový prášok Amyl s malinovou príchuťou	amarant	206 ±27
Vajíčkový cukrík žltý	tartrazín	279 ±27
Vita malina	azorubín	583 ±42
Kremona	amarant	79 ±19
Galaxia	žltá SY	62 ±11
Pomarančová limonáda	žltá SY	50 ± 8 [mg . dm^{-3}]

[1]sample; [2]composition of dye mixture; [3]quantitative composition

Vzorky Pudingový prášok s príchuťou jahodovou a Vita jahoda sú prifarbované farbivami amarant a košenilová červená, ktoré v danom systéme tvoria zmesnú zónu. Ale rozdiel medzi konštantami b v rovniciach analytických čiar amarantu a košenilovej červenej je dosť malý (amarant: b = 0,779; košenilová červená: b = 0,688), je možné urobiť odhad množstva farbiva v zmesnej zóne pomocou priemernej hodnoty $\bar{b}$ = 0,734.

Množstvo farbiva nameraného v analyzovaných vzorkách neprekračuje povolené hodnoty 100 mg na 1 kg výrobku (okrem výrobkov Drops malinový a Vajíčkový cukrík žltý). Väčšina analyzovaných vzoriek sa však pred použitím riedi vodou, najmenej desaťkrát.

Kapilárnu izotachoforézu je možné použiť pri stanovení syntetických farbív v niektorých potravinárskych výrobkoch. Je známe, že na prifarbovanie sa nepoužívajú všetky povolené farbivá spolu, maximálne kombinácia šiestich farbív, preto je možné pri analýze použiť rôzne elektrolytické systémy. Z analýzy uvedených výrobkov je zrejmé, že na prifarbovanie sa najmä využívajú žltá SY, tartrazín, azorubín, amarant, košenilová červená.

Literatúra

BARROS, A. A. — RODRIGUES, J. A. — MAGALHAES, J.: Identification and determination of coloring matter in corks using diferential-pulse polarography. Electrochim. Acta, *5*, 1987, č. 12, s. 317—322.

BERTRAM, B.: Coloring agents: how dangerous are they really? Dtsch. Apoth.-Ztg., *127*, 1987, č. 10, s. 499—508.
BOČEK, P. — DEML, M. — GEBAUER, P. — DOLNÍK, V.: Analytická kapilární izotachoforéza. Brno, Ústav analytické chemie ČSAV 1986. 169 s.
ECKSCHLAGER, K. — HORSÁK, I. — KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1982, 224 s.
CHEN, Y. — ZHUO, Z.: Determination of synthetic food colorants in their binary mixtures using second derivativa spectrophotometry. Fenxi Huaxue, *16*, 1988, č. 1, s. 9—12.
KAROVIČOVÁ, J. — POLONSKÝ, J. — PRÍBELA, A. — HALUŠKA, Ľ.: Možnosti separácie syntetických farbív v aplikovaných elektrolytických systémoch. In: Laboralin '90, Bratislava, SSVLPP 1990 (v tlači).
KORANY, K. — GASZTONYI, K.: HPLC separation of artificial food colors. Elelm.-Vizsg. Kozlem., *33*, 1987, č. 2, s. 108—120.
MELINO, C. — PASQUARELLA, A.: Colorings in the food industry. Clin. Ter., *117*, 1986, č. 3, s. 261—267.
PARK, H. K.: Studies on the adsorption of coloring food additives. Han'guk Noghva Hakhoechi, *30*, 1987, č. 3, s. 201—209.
PRÍBELA, A.: Analýza cudzorodých látok v poživatinách. Bratislava, Alfa 1974. 290 s.
RIAZUDDIN, Y. — SHAKOORI, A. R. — NAWAZ, Z.: Mutagenicity testing of children's consumables. Pak. J. Zool., *18*, 1986, č. 3, s. 317—326.
REYNOLDS, S. L. — SCOTTER, M. J. — WOOD, R.: Determination of synthetic coloring matter in foodstuffs. J. Assoc. Public Anal., *26*, 1988, č. 1, s. 7—25.
ROSIVAL, L. — SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v poživatinách. Martin, Osveta 1983. 611 s.
SOSAKI, H.: A routine work program for determination of each component in food color mixtures by microcomputer-controlled dual wavelenght spectrophotometry. Kaiho-Kagaku PC Kenkyukai, *7*, 1985, č. 4, s. 141—150.
SOSAKI, H. — TANTKA, M.: HOD spectra of food colorants by microcomputer-controlled higher order derivativa spectrophotometry. Kaiho-Kagaku PC Kenkyukai, *7*, 1985, č. 3, s. 92—98.
SPEARS, K. — MARSCHALL, J.: Qualitative analysis of synthetic coloring in food. J. Assoc. Public. Anal., *25*, 1987, č. 2, s. 47—54.
TAKAHASHI, M. Y. — YABIKU, H. Y. — MARSIGLIA, D. A.: Determination of synthetic dyes in food. Rev. Inst. Adolfo Lutz, *48*, 1988, č. 1—2, s. 7—15.
YANG, Z. — GAO, H.: Determination of artificial pigments and natural pigments in foods. Shipin Yu Fajido Gongye, 1985, č. 4, s. 9—14.
YE, S. — HAN, H. — CHEM, Y.: Liquid chromatographic analysis of artificial dyes. Shipin Kexue, *67*, 1985, s. 48—51.

Došlo dňa 14. 11. 1990

KAROVIČOVÁ, J. — POLONSKÝ, J. — PRÍBELA, A. — ŠIMKO, P. (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University, Bratislava): *Determining synthetic pigments by capillary electrophoresis.* Potravinářské Vědy, *9*, 1991 (3): 227—233.

The quantity of additives in foods and therefore also of synthetic colorants must be controlled. The authorization for the utilization of food additives is conditioned by prescribed hygienic analyses. Recently high performance liquid chromatography have been used for these analyses. We have investigated capillary isotachophoresis analysis for the separation, identification and determination of synthetic colorants in different food products (for example, pudding powders, beverage powders, hard candy, orange lemonade). We have used the CS Isotachophoretic Analyser ZKI 01 with a conductivity detector as well as several electrolytic systems shown in Table I. Using different electrolytic systems we studied the possibilies of synthetic colorant determination (Tartrazine, Sunset Yellow, Cochineal Red, Amaranth, Azorubine, Patent Blue, Brilliant Black, Indigotine, Erythrozine). Certain food products could not be analysed by capillary isotachophoresis prior to separating the synthetic colorants from them, using either: — extraction (powdered samples and liquid samples), — adsorption on powdered or granulated polyamides. These results have shown that the electrolytic systems ES No. I had been used in the analyses of food products for determination of the synthetic colorants contents, which the qualitative composition of the samples known in advance from the results of paper-chromatography recordings (using 1:1:1 n-butanol-acetone, water mixture as developing solvent Table II).

The results were obtained by evaluating the isotachophoreograms from the analytical column, and by adjustments of the individual analytical times. Table III shows some of the samples and mean values, obtained in 3 measurements, with the reliability interval of the mean shown at the 5% significance level ($\bar{x} \pm K_n . R$), where K_n is 1.3. The suitability of isotachophoretic analysis application for synthetic colorants in food products was confirmed. The analysis of the products has shown that artificial colouring mainly used Sunset Yellow, Tartrazine, Azorubine, Amaranth and Cochineal Red colorants.

Adresa autorov:

Ing. Jolana Karovičová, CSc., Doc. Ing. Jozef Polanský, CSc., Prof. Ing. Alexander Príbela DrSc., Ing. Peter Šimko, CSc., Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ PRO ZEMĚDĚLSTVÍ,
POBOČKA NITRA
vydává nový odborný časopis o alternativním zemědělství

NATURALIS

Jde o odborný časopis, který má v ČSFR podpořit snahy o produkci zdravých potravin a racionální výživu. Je určen pro pěstitele rostlin, chovatele hospodářských zvířat, obchodníky, zpracovatele a samozřejmě i konzumenty biopotravin.
Vychází jako dvouměsíčník; v roce 1991 vyjdou tři čísla a v roce 1992 již šest čísel. Cena jednoho výtisku 11 Kčs.

Dále vydává ve spolupráci s redakcí AGSAMO odborný časopis

CHOV SLIMÁKOV

Časopis bude poskytovat domácí i zahraniční informace z oblasti chovu hlemýžďů a zpracování jejich masa. Jeho dalším cílem je přispět k podpoře chovatelských snah z hlediska životního prostředí a k urychlenému schválení zákona o ochraně živočišného druhu hlemýžď zahradní *(Helix pomatia)* na celém území ČSFR. Časopis je určen všem, kteří se zabývají chovem, zpracováním a managementem hlemýžďů.
Vychází jako dvouměsíčník, roční předplatné je 50 Kčs.

Objednávky na oba časopisy zasílejte na adresu:

Ústav vedeckotechnických informácií pre polnohospodárstvo
pobočka Nitra
Samova 9
950 10 Nitra

RECENZE

RISK ASSESSMENT OF COOKED FOOD MUTAGENS

HODNOCENÍ RIZIK MUTAGENŮ PŘI TEPELNÉ ÚPRAVĚ POTRAVIN

L. Busch (Ed.)

Reports from the Second Nordic Meeting. Uppsala, Statens livsmedelverk, 1989, 133 s.

Sborník obsahuje 17 přednášek, které podávají výborný přehled o této dnes tak intenzívně zkoumané problematice mutagenních látek vznikajících při smažení a pečení masa a ryb. Všeobecný úvod o chemii, toxicitě a vlastnostech těchto látek podává obsáhlý referát (50 stran, 149 odkazů) od J. Alexandra a spolupracovníků. Mutagenita souvisí s chutí výrobků a jen produkty hodnocené jako připálené se vyznačovaly významnější mutagenitou; potraviny smažené při 130 °C měly smaženou, ale nikoli připálenou chuť, kdežto při 180 °C se již po třech minutách objevila připálená chuť a tvořily se mutagenní látky (Reuterswärd et al.). K nejdůležitějším mutagenům v zahřátém mase patří imidazo[4,5-f]chinoliny, imidazo[4,5-f]chinoxaliny a imidazopyridiny (Felton et al.). Tyto imidazoareny se tvoří z kreatinu, volných aminokyselin a monosacharidů (Skog et al.). Nejsilnější mutagenitu vykazovalo grilované maso a ryby, v menší míře opékané hamburgery (Tikkanen).

Pro stanovení mutagenů se osvědčily imunochemické metody s použitím protilátek aktivních na různé aminimidazoazaareny (Wallin et al.). Bylo zjištěno, že hlavními mutageny v pečeném mase jsou 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]chinoxalin a 2-amino-1,6-dimethylimidazo[4,5-b]-pyridin vedle několika dalších látek (Becher et al.). Imidazolové mutageny by mohly vznikat reakcí kreatinu s produkty Streckerovy degradace (Eriksson et al.). Z výše uvedených aminů se tvoří také mutagenní hydroxylaminové a nitrosylové deriváty (Grivas).

Aminoimidazoazaareny jsou metabolizovány hlavně přeměnou na N^2-sulfamaty a N-glukoronidy, zatímco N-acetylace není významná (Alexander et al.); v produktech metabolismu 2-amino-3,8-dimethylimidazo-[4,5-f]chinoxalinu byly dokázány N-glukuronidy, N-sulfamaty a sulfaty (Sjödin et al.). Při přeměnách těchto látek se výrazně uplatňuje také intestinální mikroflóra (Övervik et al.). Konečnými reaktivními metabolity jsou O-acetlestery a N-hydroxylované sloučeniny; acetylovaný derivát se totiž snadněji oxiduje na hydroxylaminový derivát, který působí v hepatocytech (Brunborg et al.). Genotoxický účinek je odlišný u baktérií než u buněk savčích tkání, a proto je účelné mutagenitu zkoumat na krysích hepatocytech (Holme et al.). Karcinogenní aminoazaareny působí tak, že se některé jejich metabolity (např. hydroxylaminové deriváty) váží na DNA (Wallin et al.). Např. 2-amino-l-methyl-6-fenylimidazo[4,5-b]pyridin má nízkou aktivitu při Amesově testu na baktériích, ale má silný genotoxický účinek v buňkách křečka, jak se prokázalo sledováním γ-glutamyltransferasy (Kleman et al.).

Z uvedených teoretických studií vyplynuly i praktické závěry pro spotřebitele, totiž že by maso neměl zahřívat déle než několik minut na více než 170 °C, že by měl odříznout všechna připálená místa, měla by se odstranit šťáva, pokud v ní plavou připálené nebo zuhelnatělé částice, při pečení by šťáva neměla zcela vyschnout a konzum silně smažených produktů by se měl omezit.

Prof. Jan Pokorný, DrSc.

PŘEHLEDY

VZNIK, VLASTNOSTI, STANOVENIA A VÝSKYT PATULINU V POTRAVINÁCH

Patulin patrí do skupiny toxických látok, ktoré sú vo všeobecnosti známe ako mykotoxíny. Táto skupina v súčasnej dobe predstavuje viac ako 300 rôznych chemických zlúčenín, ktoré nepriaznivo vplývajú na biochemické pochody živých organizmov a ohrozujú zdravotný stav po ich prijatí do organizmu. Pretože mykotoxíny, ako sekundárne metabolity určitých druhov mikroorganizmov, sa vyskytujú v potravinárskych surovinách i hotových výrobkoch, ako dôsledok nesprávne vedeného technologického procesu ich výroby, resp. skladovania, je potrebné vzhľadom na ich značnú nebezpečnosť detailne poznať ich vlastnosti, správanie sa v reálnych systémoch ako aj metódy ich stanovenia. Výsledkom tejto činnosti by mala byť ochrana ľudskej populácie, ale aj hospodárskych zvierat pred kontaminovanými potravinami, resp. krmovinami s prípadnou elimináciou mykotoxínov z týchto materiálov, pokiaľ je to samozrejme možné.

Vznik patulinu

Patulin bol po prvýkrát popísaný v roku 1940 ako metabolický produkt niektorých druhov mikroorganizmov. V súvislosti s objavením penicilínu v roku 1929 a jeho úspešnou realizáciou v medicínskej praxi boli postupne aplikované v medicíne aj ďalšie látky s antimikróbnym účinkom vrátane patulinu, ktorý bol použitý na liečenie kožných infekcií a nádchy (Lindroth, 1980).

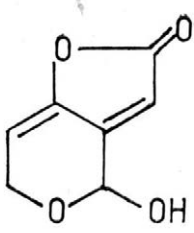
Patulin je syntetizovaný celým radom mikroskopických húb (*Penicillium expansum, P. patulum, P. claviforme, P. equinum, P. lapidosum, P. roqueforti, P. melinii, Aspergilus clavatus, A. giganteus, Byssochlamys fulva* a *B. nivea)* (Lindroth, 1980; Harrison, 1989). Základnou biochemickou reakciou je kondenzácia acetylkoenzýmu A s malonylkoenzýmom A za vzniku kyseliny 6-metylsalicylovej, ktorá sa dekarboxyluje za vzniku m-krezolu. Jeho oxidáciou vzniká 2,5-dihydroxybenzaldehyd, z ktorého vzniká cez rad ďalších meziproduktov patulin. Okrem cyklickej formy sa predpokladá aj acyklická forma patulinu (pre-patulin), ktorý môže ľahko cyklizovať za vzniku patulinu (Lindroth, 1980). Bulock et al. (1965) skúmali metabolické pochody *P. patulum*. Na základe získaných výsledkov rozdelili metabolickú periódu do dvoch fáz:

1. tropofáza — je charakterizovaná faktom, že myceliárny dusík, fosfor, ribonukleová kyselina a utilizácia acetátu pre syntézy dosahuje maximálnych hodnôt a metabolizmus glukózy prebieha veľmi rýchlo;
2. iodofáza — je charakterizovaná poklesom asimilácie dusíka a fosforu, metabolizmus glukózy prebieha podstatne pomalšie, nastáva akumulácia mastných kyselín a je produkovaný patulin i ostatné metabolity kyseliny 6-metylsalicylovej.

Patulin je produkovaný hubami, ktoré výhradne vegetujú na substrátoch rastlinného pôvodu (najmä jablká, ale aj hrozno, ríbezle, jahody, čučoriedky), pričom je potrebné pre vegetáciu húb primerané prostredie (pH, teplota, vodná aktivita), čo býva spravidla splnené pri dlhšom skladovaní poľnohospodárskych produktov počas spracovateľskej kampane. Za laboratórnych podmienok však môže byť patulin produkovaný hubami, vegetujúcimi aj na iných substrátoch, napr. syroch či solených mäsách (Harrison, 1989).

Vlastnosti patulinu

Patulin, 4-hydroxy-4H-furo(3,2c)pyrán-2(6H)-ón, má sumárny vzorec $C_7H_6O_4$ a molekulovú hmotnosť 154,12. Jeho štruktúrny vzorec uvádza obr. 1. Woodward a Singh (1949) po prvýkrát popísali jeho štruktúru a syntetizovali ho chemickou cestou v laboratóriu (Woodward, Singh, 1950). Patulin je bezfarebná kryštalická látka s bodom topenia 109—110,5 °C (Lindroth, Wright, 1978). Vo vysokom vákuu sublimuje pri teplote 70 až 100 °C a molekula obsahuje opticky aktívny atóm uhlíka. Z tohto dôvodu sa patulin vyskytuje ako racemická zmes D- a L-stereoizomérov. Patulin je dobre rozpustný vo vode, alkoholoch, acetóne, octane etylovom



1. Štruktúrny vzorec papulinu

a chloroforme, slabo rozpustný v dietyléteri a benzéne a nerozpustný v petroléteri. Zatiaľ čo v benzéne, chloroforme a dichlórmetáne je stabilný, vo vode a metanole sa postupne rozkladá. Nestabilný je tiež vo forme filmu, ktorý sa vytvorí po odparení rozpúšťadla (Scott, Kennedy, 1973). Rovnako nestabilný je v alkalickom prostredí. Patulin vykazuje absorbciu svetla v UV oblasti spektra s absorpčným maximom približne 272 nm. Infračervené absorbčné maximum patulin vykazuje pri vlnovej dĺžke 3390, 1768 a 1745 cm^{-1} v nujolovej emulzii, 3360, 1765 a 1740 cm^{-1} v hexachlórbutadiénovej emulzii nanesenej na KBr. Scott et al. (1972) nasnímal hmotnostné spektrum patulinu i derivatizovaného trimetylsilyléterom (Scott, 1974).

Chemicky se patulin správa ako jednoduchá karbonylová zlúčenina. Redukuje Fehlingové roztoky, $KMnO_4$ a pod. Redukciou s $NaBH_4$ dáva ascladiol, menej toxickú zlúčeninu izolovanú z *A. clavatus* (Suzuki et al., 1971). Hydrogenáciou poskytuje kyselinu deoxypatulinovú, ktorá bola izolovaná z *P. patulum* (Scott, 1974).

Toxicita patulinu

Po prvýkrát bola daná toxicita patulinu do súvislosti s hromadným úhynom dobytka v Japonsku, ktorý bol kŕmený jačmeňom kontaminovaným *P. urticae (P. patulum)* (Ukai et al., 1954). *A. clavatus* bol izolovaný z pšenice, ktorá spôsobila úhyn hovädzieho dobytka vo Francúzsku (Moreau, Moreau, 1960).

Scott a Bullerman (1975) skúmali toxicitu patulinu na vybraných druhoch baktérií. Vo všetkých skúmaných druhoch (viac ako 75) bola zistená senzitivita bez ohľadu na skutočnosť, či išlo o gramnegatívne alebo grampozitívne baktérie.

Akútna toxicita na bunkové kultúry bola sledovaná mnohými výskumníkmi. Dailey (1977) zistil inhibičné účinky patulinu na bunky srdca kuracieho embrya v koncentrácii 62,5 μg/ml. Patulin v koncentrácii 2 μg/ml inhiboval mitózu v kuracom embryu (Rodova, 1949). Podrobne bola skúmaná toxicita na zvieratách. Dailey (1977) jednorazovo podal krysám patulin s ^{14}C značenými atómami. V priebehu 24 hodín 35 % ^{14}C bolo vylúčených močom a stolicou, 1—2 % bolo vo forme CO_2 vylúčené respiráciou a zvyšok bol metabolizovaný. Po vyšetrení tkanív bolo zistené, že izotopy ^{14}C sa nachádzajú v červených krvinkách, z ktorých sa vzhľadom na proces krvotvorby môžu premiestniť v slezine, pečeni a kostnej dreni. Hodnota LD_{50} bola sledovaná za rôznych podmienok. V prípade myší a potkanov kolísala hodnota koncentrácie patulinu, podávaného vnútrožilovou injektážou od 15,6 do 50 mg na kg hmotnosti, pričom ako fatálna hodnota bola zistená koncentrácia 75 mg/kg (Yamamoto, 1954). Patulin má fatálne účinky aj pre mačky, psy, škrečky a králiky (Lindroth, 1980). Garza et al. (1977) podávali opiciam *per os* patulin denne v množstve 0,5 mg na kg hmotnosti v priebehu štyroch týždňoch a v množstve 5 mg/kg v priebehu ďalších dvoch týždňov. Ako jediná významná zmena fyziologických parametrov bola zaznamenaná zvýšená hladina alkalickej fosfatázy v sére.

Najnebezpečnejšie účinky na živý organizmus spočívajú v schopnosti patulinu indukovať ochorenia onkologického charakteru. Dickens a Jones (1961) injektovali podkožne krysám 0,2 mg patulinu dvakrát za týždeň v priebehu 64 týždňov. Po uplynutí doby v šiestich prípadoch z celkového počtu ôsmych testovaných zvierat boli zaznamenané lokálne nádorové novotvary. Ciegler et al. (1977) zistili teratogénne účinky patulinu na kuracie embryo v množstve 2 μg na vajce.

Stanovenie patulinu

Patulin možno stanoviť niektorou z bežne používaných separačných metód (chromatografia na tenkých vrstvách — TLC, plynová chromatografia — GC, vysokotlaková kvapalinová chromatografia — HPLC), pričom sa na jeho izoláciu zo vzoriek používa výhradne extrakcia organickým rozpúšťadlom, na ktorú následne nadväzuje purifikácia zahusteného extraktu.

Pohland a Alles (1970) extrahovali patulin z obilnín a ryže zmesou acetonitril — hexán (4:1). Po odparení organických rozpúšťadiel bol extrakt prečistený pomocou preparatívnej TLC a patulin bol stanovený TLC za použitia fluorescenčného indikátora. Medza detekcie koncentrácie patulinu bola približne 40 μg/kg.

Scott (1974) použil na extrakciu patulinu z jablčného džúsu octan etylový. Extrakt bol po vysušení zahustený a prečistený na silikagélovej kolónke, pričom sa ako elučné činidlo použila zmes benzénu a octanu etylového (75:25). Po vyvinutí chromatografických platní sa na detekciu patulinu využila jeho reakcia s 3-metyl-2-benzotiazolidínhydrazónem, ktorý sa v roztoku nanášal na platne vo forme aerosólu. Medza detekcie koncentrácie patulinu bola 20 μg/l a metóda bola v nasledujúcom období zahrnutá medzi oficiálne metódy AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Lindroth a Niskanen (1978) zlepšili parametre metódy zavedením dvojrozmernej TLC. Polzhofer (1977) prečisťoval acetónové extrakty jabĺk, rajčín a sliviek na celitovej kolónke s následným stanovením patulinu TLC, pričom sa merala absorbcia svetla pri 273 nm jednotlivých zón. Siriwardana a Lafont (1979) stanovili patulin i ostatné mykotoxíny v syre ich extrakciou metanolom, acetónom a 0,5% roztokom NaCl. Kazeín bol vyzrážaný pri —25 °C a tuk oddelený extrakciou hexánom. Mykotoxíny boli následne preextrahované do octanu etylového, prečistené na silikagélovej kolónke a fluorescencia jednotlivých mykotoxínov po ich separácii TLC bola porovnávaná s fluorescenciou štandardov.

Pretože metóda TLC je náročná na čas, pričom sa dosahujú spravidla len semikvantitatívne výsledky a samotná detekcia je rušená ďalšími zlúčeninami (5-hydroxymetyl-2-furánkarbaldehyd), široké uplatnenie v oblasti stanovenia patulinu našla metóda HPLC. Ware (1975) extrahoval patulin z jablčného džúsu a koncentrátu octanom etylovým. Po zahustení, prečistení a opätovnom zahustení bol patulin stanovený metódou HPLC za použitia separačnej kolóny Zorbax-Sil. Eluát bol vedený do detektora, ktorý snímal absorbciu svetla pri vlnovej dĺžke 254 nm. Tanner a Zanier (1976) detegovali patulin pri vlnovej dĺžke 280 nm a Stray (1978) použil na separáciu kolónu s chemicky modifikovaným silikagélom (C18), pričom detekcia patulinu bola uskutočnená pri vlnovej dĺžke 280 nm. V uvedených prípadoch sa medza detekcie koncentrácie patulinu pohybovala v rozmedzí 1—11 μg/kg. Hunt et al. (1978) prečistil zahustené extrakty na silikagélovej kolónke a na preparatívnej kolóne plnenej Al_2O_3. Samotné stanovenie bolo uskutočnené na separačnej kolóne plnenej opäť Al_2O_3 s detekciou pri vlnovej dĺžke 280 nm. Mortimer et al. (1985) extrahovali patulin z ovocných štiav octanom etylovým a extrakty prečistili na silikagélovej kolónke. Zahustenú vzorku zrna prečistili technikou "solid phase extraction" a analyzovali metódou HPLC za použitia chromatografickej kolóny s náplňou Spherisorb C18, pričom mobilná fáza bola zmes vody a acetonitrilu v pomere 9:1. Patulin bol detegovaný UV detektorom, snímajúcim absorbciou svetla pri vlnovej dĺžke 276 nm. Pozitívne výsledky boli následne analyzované GC. Hmotnostný detektor snímal spektrá derivatizovanej vzorky silanizačným činidlom pričom bola využitá technika "selected ion monitoring". Kubacki, Goszcz (1988) testovali metódy Straya a Tanner-Zaniera v 12 laboratóriach. Výťažnosť metód sa pohybovala v rozmedzí od 77 do 85 % s variačným koeficientom 7,3 a 15 %. Na základe získaných výsledkov boli obidve metódy doporučené komisi IUPAC ako vhodné metódy na stanovenie patulinu v jablčných džúsoch. Ehlers (1986) separoval patulin na analytickej kolóne LiChrosorb C18 za použitia mobilnej fázy acetonitril-voda s detekciou v UV oblasti spektra pri vlnovej dĺžke 280 nm.

Fujimoto et al. (1975) extrahovali patulin z hrozna a zahustený extrakt prečistili TLC, vyeluovanú zónu opätovne zahustili a derivatizovali silanizačným činidlom. Patulin bol stanovený GC s použitím detektora elektrónového záchytu, pričom bol použitý hexachlórbenzén ako vnútorný štandard. Medzi detekcie koncentrácie patulina bola 20 μg/kg. Kellert et al. (1983) derivatizovali zahustené extrakty jablčných koncentrátov bis(trimetylsilyl)-trifluóracetamidom a analyzovali GC s použitím hmotnostného detektora. Medza detekcie koncentrácie patulinu bola 10 μg/kg.

Výskyt patulinu

Scott et al. (1972) první publikovali práce o pozitívnych nálezoch patulinu v komerčne vybraných jablčných produktoch, pričom maximálne koncentrácie — okolo hodnoty 1 mg/l — boli zistené v jablčnom mušte. Pomerne široký prieskum uskutočnil úrad US Food and Drug Administration v roku 1973 v USA. Zo 136 analyzovaných vzoriek bolo 37 % pozitívnych, pričom koncentrácia patulinu sa pohybovala v rozmedzí od 40 do 440 μg/kg. Ware et al. (1974) analyzovali 13 vzoriek jablčného

džúsu, pričom v ôsmich prípadoch bol patulin stanovený v rozmedzí 44—309 μg/l. Josefsson a Andersson (1976) analyzovali 66 vzoriek jablčného džúsu, ktoré boli vyrobené vo Švédsku. V 29 vzorkách sa nachádzal patulin v rozmedzí 2,5 až 27 μg/l. Podrobný prieskum výskytu patulinu vo Fínsku bol uskutočnený koncom 70. rokov. Výsledky sa nachádzajú v tab. I (Lindroth, 1980).

I. Výsledky stanovenia patulinu v sortimente potravín vo Fínsku (Lindroth, 1980)

Druh potraviny	Počet analyzovaných vzoriek	Počet pozitívnych vzoriek	Koncentrácia patulinu [μg/l alebo kg]
Jablká mikrobiologicky napadnuté	11	4	7—106
Jablká inkubované	10	10	164—36250
Jablčný koncentrát	89	26	5—1478
Jablčný džús	76	20	10—39
Jablčné aromáty	14	3	6—1770
Hrozno mikrobiologicky napadnuté	23	10	20—257
Hroznový koncentrát	3	1	10
Hrušky mikrobiologicky napadnuté	3	2	14—46
Čučoriedky mikrobiologicky napadnuté	29	12	10—965
Čučoriedkový koncentrát	1	1	19
Čučoriedkový džem	1	1	16
Slivky mikrobiologicky napadnuté	2	2	47—48
Čierne ríbezle napadnuté	13	2	10—42
Džús s čiernych ríbezlí	3	2	8—10
Červené ríbezle napadnuté	13	2	68—72
Koncentrát z červených ríbezlí	2	2	10—361

Výskyt patulinu bol však tiež zaznamenaný v iných druhoch potravín. Boli publikované práce o výskyte patulinu ve fermentovaných salámach a chlebe, ktorý bol napadnutý plesňami (Reiss, 1972; Tyllinen et al., 1977). Escoula (1974) stanovil patulin v plesnivej siláži v rozmedzí 1,5—40 mg/kg. Extrémne vysoký obsah patulinu bol tiež zaznamenaný v piatich vzorkách jablčného muštu, keď koncentrácia patulinu kolísala od 244 do 3990 μg/l (Wheeler et al., 1987).

Na základe získaných výsledkov výskytu patulinu predovšetkým v jablčných produktoch boli postupne stanovené maximálne prípustné koncentrácie patulinu vo Fínsku, Nórsku, Švédsku a Švajčiarsku — 50 μg na liter/kilogram (Lindroth, 1980). Tá istá hodnota bola prijatá neskoršie aj ďalšími krajinami sveta.

Záverom možno konštatovať, že patulin ako metabolický produkt pomerne širokého spektra mikroskopických húb sa vyskytuje primárne v napadnutom ovoci, ktorého technologickým spracovaním potom prechádza aj do hotových výrobkov. Vzhľadom na jeho biologické účinky bude potrebné mu venovať patričnú pozornosť aj v našich podmienkach, pretože reálna situácia zostáva pre nás, až na malé výnimky, ešte stále neznáma.

Literatura

BULOCK, J. D. — HAMILTON, D. — HULME, M. A.: Metabolic development and secondary biosynthesis in *P. urticae*. Can. J. Microbiol., *11*, 1965, s. 765—778.

CIEGLER, A. — VESONDER, R. F. — JACKSON, L. K.: Production and biological activity of patulin from *P. expansum*. Appl. environ. Microbiol., *33*, 1977, s. 1004—1006.

DAILEY, R. E. — BROUWER, E. — BLASCHKA, A. M.: Absorbtion, distribution and excretion of [^{14}C] patulin by rats. J. toxicol. environ. Health, *3*, 1977, s. 479—489.

DICKENS, F. — JONES, H. E.: Carcinogenic activity of series of reactive lactones and related substances. Brit. J. Canc., *15*, 1961, s. 85—100.

EHLERS, D.: HPLC-Bestimmung von Patulin in Obstsäfren. Lebensm.-Chem. Gerichtl. Chem., *40*, 1986, s. 2—5.

ESCOULA, L.: Mőisissures toxinogenes des gourrages ensilés. Ann. Rech. vétér., *5,* 1974, s. 423—432.
FUJIMOTO, Y. — SUZUKI, T. — HOSHINO, Y.: Determination of penicillic acid and patulin by GLC with an electron — capture detector. J. Chromatogr., *105,* 1975, s. 99 až 105.
GARZA, H. C. — SWANSON, B. G. — BRANNEN, A. L.: Toxicological study of patulin in monkeys. J. Food Sci., *42,* 1977, s. 1229—1231.
HARRISON, M. A.: Presence and stability of patulin in apple products. J. Food Safety, *9,* 1989, s. 147—153.
HUNT, D. C. — BOURDON, A. T. — CROSBY, N. T.: Use of HPLC for the identification and estimation of zearalenone, patulin and penicillic acid in food. J. Sci. Food Agric., *29,* 1978, s. 139—144.
JOSEFSSON, E. — ANDERSSON, A.: Patulin i äpledrycker. Vär föda, *28,* 1976, s. 189 —196.
KELLERT, M. — BALTES, W. — BLAAS, W. — WITTKOWSKI, M.: GC-MS Bestimmung von Patulin in Apfelerzeugnissen. Fresenius' Z. analyt. Chem., *315,* 1983, s. 245—246.
KUBACKI, S. J. — GOSZCZ, H.: HPLC methods for the determination of patulin in apple juice. Pure appl. Chem., *60,* 1988, s. 871.
LINDROTH, S.: Occurrence, formation and detoxification of patulin. Techn. Res. Centre Finland, Espoo, 1980, 46 s.
LINDROTH, S. — NISKANEN, A.: Comparison of potential patulin hazard in home made and commercial apple products. J. Food Sci., *43,* 1978, s. 446—448.
LINDROTH, S. — WRIGHT, A.: Comparison of the toxicities of patulin and patulin adducts formed with cysteine. Appl. environ. Microbiol., *35,* 1978, s. 1003—1007.
MOREAU, C. — MOREAU, M.: Un danger pour le betail niouri de plantules fourragers cultivees en germoirs. C. R. Séanc. Acad. Agric. France, *46,* 1960, s. 441—445.
MORTIMER, D. N. — PARKER, I. — SHEPHERD, M. J. — GILBERT, J.: A limited survey of retail apple and grape juices for the mycotoxin patulin. Fd. Additives Contaminants, *2,* 1985, s. 165—170.
POHLAND, A. E. — ALLEN, R.: Stability studies with patulin. J. Assoc. off. analyt. Chem., *53,* 1970, s. 688—691.
POLZHOFER, K.: Patulinbestimmung in Lebensmiteln. Z. Lebensm.-Unters. Forsch., *163,* 1977, s. 272—273.
REISS, J.: Mycotoxin poisoning of *Allium cepa* root tips. Cytologia, *39,* 1974, s. 703 až 708.
RODOVA-KEILOVA, H.: Effect of patulin on tissue cultures. Experientia, *5,* 1949, s. 242.
SCOTT, P. M. — MILES, W. T. — TOFT, P.: Occurrence of patulin in apple juice. J. agric. Food Chem., *20,* 1972, s. 450—451.
SCOTT, P. M. — KENNEDY, B. P.: Improved method for the TLC determination of patulin in apple juices. J. Assoc. off. analyt. Chem., *56,* 1973, s. 813—816.
SCOTT, P. M.: Patulin. In: Mycotoxins. Amsterdam, Elsevier 1974, 403 s.
SIRIWARDANA, M. G. — LAFONT, P.: Determination of mycophenolic acid, penicilic acid, patulin, sterigmatocystin, and aflatoxins in cheese. J. Dairy Sci., *62,* 1979, s. 1145 až 1148.
STOTT, W. T. — BULLERMAN, L. B.: Instability of patulin in cheddar cheese. J. Food Sci., *41,* 1976, s. 201—203.
STRAY, H.: HPLC determination of patulin in apple juice. J. Assoc. off. analyt. Chem., *61,* 1978, s. 1359—1362.
SUZUKI, T. — TAKEDA, M. — TANABE, H.: A new mycotoxin produced by *A. clavatus.* Chem. pharm. Bull., *19,* 1971, s. 1786—1788.
TANNER, H. — ZANIER, C.: Über eine neue Patulinbestimmung in Fruchtsäften. Schweis. Z. Obst u. Weinb., *112,* 1976, s. 656—662.
TYLLINEN, H. — RAEVUORI, M. — KARPANEN, E.: A study on the toxicity of spontaneously molded bread. Nord. Veter.-Med., *29,* 1977, s. 546—551.
UKAI, T. — YAMAMOTO, Y. — YAMATOTO, T.: Substance from a strain of *Penicillium.* J. Pharm. Soc. Jap., *74,* 1954, s. 450—454.
WARE, G. M. — THORPE, C. W. — POHLAND, A. E.: LC method for determination of patulin in apple juice. J. Assoc. off. analyt. Chem., *57,* 1974, s. 1111—1113.
WARE, G. M.: HPLC method for the determination of patulin in apple juice. J. Assoc. off. analyt. Chem., *58,* 1975, s. 754—756.
WHEELER, J. L. — HARRISON, M. A. — KOEHLER, P. E.: Presence and stability of patulin in pasteurized apple cider. J. Food Sci., *52,* 1987, s. 479—480.

WOODWARD, B. — SINGH, G.: The structure of patulin. J. Amer. chem. Soc., *71*, 1949, s. 758—759.
WOODWARD, B. — SINGH, G.: The synthesis of patulin. Experimentia, *6*, 1950, s. 238—240.
YAMAMOTO, T.: Studies on the poisson-producing mold isolated from dry malt. J. Pharm. Soc. Jap., *74*, 1954, s. 797—801, 810—814.

The formation, characteristics, determination and occurrence of patulin in foods

In the present paper patulin, one of the most wide-spread mycotoxins in the canning industry, is being reviewed. In the introductory part the conditions of patulin formation are mentioned, including the metabolic process of its formation. Physical and physico-chemical characteristics of patulin are also discussed; its effects on the living organism are treated in brief. A survey of analytical methods concerns in greater detail the methods of separation, first of all thin-layer, high-performance and gas chromatography. In the concluding part some positive findings of patulin in different food raw materials and food products are presented.

Adresa autora:

Ing. Peter Šimko, CSc., Chemickotechnologická fakulta STU, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Mirchi R., Kmínková M.: Distribution of a ^{65}Zn supplement added to milk and milk fractions 197
Brát J., Zajíc J., Gamse T., Marr R.: Investigation of a high-performance CO_2 extraction of rapeseed crude lecithin 203
Hozová B., Černá J., Bátorová R.: Using propionibacteria culture for folacine fortification of sauerkraut 211
Brož F., Blahovec J., Doux C.: Evaluation of the juice of garden beets extracted by centrifuging 219
Karovičová J., Polonský J., Príbela A., Šimko P.: Determining synthetic pigments by capillary electrophoresis 227

SURVEY
Šimko P.: The formation, characteristics, determination and occurrence of patulin in foods 235

Vědecký časopis POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY • Vydává Československá akademie zemědělská — Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství • Vychází ve 4 číslech ročně • Redaktorka RNDr. Marcela Braunová • Redakce: 120 56 Praha 2, Slezská 7, telefon 25 10 98 • Vytiskly OSTRAVSKÉ TISKÁRNY, s. p., provoz 21, Ostrava 1, Novinářská 7 • © Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha 1991

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 Praha, závod 03, tř. 28. října 206, 709 90 Ostrava 9.
Rukopisy odevzdány k tisku 13. 5. 1991 — Podepsáno k tisku 30. 9. 1991