

O luminiscenčnej analýze potravinárskych surovín a výrobkov

V. TVAROŽEK, L. MIHALKOVIČOVÁ, J. WARENICH

Predpokladom na zabezpečenie zvýšenia úrovne surovinovej základne potravinárskeho priemyslu je pohotovo a spoľahlivo zisťovať kvalitu, určovať optimálne vlastnosti surovín na všetkých pestovateľských, ako aj predpestovateľských stupňoch, ďalej čo najpresnejšie odhadnúť úrody plodín určených na spracovanie, ako aj znižovať hmotnostné a akostné úbytky surovín pri ich spracovaní a uchovávaní.

Jednou z rýchlych analytických metód, ktorá by mohla prispieť k dosiahnutiu týchto cieľov a ktorá sa t. č. rozpracúva na Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave v rámci riešenia čiastkovej úlohy „Výskum progresívnych metód kontroly kvality surovín a výrobkov“ je aj luminiscenčná analýza. Postupne budeme prinášať informácie o možnostiach jej uplatnenia a využitia v potravinárstve tak, ako vyplývajú z našich vlastných výskumných prác pri zabezpečovaní úloh, ktoré pred nami stoja. Úvodom však treba stručne spomenúť aj niektoré všeobecné princípy a stručne sa dotknúť aj základov samej luminiscenčnej analýzy.

Vo fyzikálnom ponímaní je luminiscencia studené svetlo, vznikajúce pri teplotách nižších ako 500 °C (žiarenie látok zahriatych nad 500 °C sa nazýva tepelné).

Luminiscencia je jav založený na privode energie zvonku a podľa druhu tejto energie sa aj rozlišujú druhy svetielkovania, a to:

— fotoluminiscencia, žiarenie látok vyvolané účinkom svetla, ktoré sa ďalej delí na:

— fluorescenciu, ktorá pôsobí iba počas osvetlenia (napr. minerálny olej na vode),

— fosforescenciu, ktorá pôsobí dlho po osvetlení v tme (žltý fosfor);

— chemoluminiscenciu, najčastejšie ide o oxidáciu látky na vzduchu (svetielkovanie lucigénu, siligénu);

— termoluminiscenciu, pri zahrievaní látok na teplotu nižšiu ako je ich zápalná teplota (termoluminiscenciu hornín spôsobuje prítomnosť rádioaktívnych prvkov);

— elektroluminiscenciu, v plynch vzniká pri elektrickom výboji (účinkom pohltenej energie prechádzajú molekuly, resp. atómy do aktívneho stavu),

v polovodičoch vzniká vtedy, keď pôsobením elektrického poľa elektróny z valenčného pásma alebo donorových hladín prejdú do vodivého pásma;

— bioluminiscenciu, ktorú vyvolávajú nervové vzruchy prostredníctvom acetylcholínu, čím sa uvoľňuje energia z ATP potrebná pre enzým luciferázu, ktorej katalytickým účinkom sa oxiduje luciferín na oxyluciferín (najsilnejšie svetielkuje juhoamerická mucha cucujo, tzv. „ohnivá mucha“, príbuzná našej svetlušky).

V skutočnosti však existuje mnoho iných druhov studeného žiarenia, mnohé látky pôsobia v tme na fotografickú dosku, a to dokonca aj cez čierny papier alebo cez kovovú fóliu, aj keď nie sú rádioaktívne a nemožno ich zaradiť ani medzi uvedené druhy luminiscencie.

Literárne údaje

Z všeobecných literárnych údajov o luminiscenčnej analýze, ktorých je dost v zahraničnej i domácej literatúre, a z pomerne stručných informácií o uplatnení luminiscenčnej analýzy v potravinárskom priemysle uvádzame iba najvýznamnejšie. Z literatúry vyplýva, že luminiscenčnú analýzu, resp. luminometriu možno využiť na kontrolu surovín a na hodnotenie polotovarov, ako aj hotových výrobkov v rozličných odvetviach priemyslu, vrátane potravinárskeho.

Rastlinné produkty

Ovocie a zelenina — svetielkujú rôzne v závislosti od chemického zloženia a zdravotného stavu. Uvádza sa, že plesne, ktoré ešte nevidieť, miesta plodín zasiahnuté mikrospórami a trichofýtiami, vyznačujú sa charakteristickou svetlozelenou fluorescenciou, ktorá sa prisudzuje produktu tejto mikroflóry.

Múka — pšeničná zdravá múka fluoreskuje jasno modro, ale starnutím prechádza svetielkovanie do žltá.

Huby — už v starších literárnych údajoch sa uvádza, že jedlé huby fluoreskujú UV svetlo svetložlté alebo šedivo, avšak jedovaté hnedo, čo zodpovedá aj návodom na ich rozlišovanie v najnovšej firemnej literatúre.

Pomaranče — pri triedení nepoškodených plodov od namrznutých sa zistilo, že zdravé fluoreskujú rovnomerne fialovo, poškodené zóny vydávajú šedo-bielu a zahnuté miesta tmavohnedú fluorescenciu.

Oleje — jedlé tuky a oleje sa vyznačujú zvyčajne žltou až načervenalou fluorescenciou, ktorá sa pripisuje karotínu a chlorofylu, kým modrá fluorescencia zvyčajne poukazuje na minerálne oleje, resp. na znečistenie.

Semená — ČSN „Skúšanie osiva“ predpisuje okrem fyzikálnych metód skúšania pravosti a čistoty druhov a odrôd niektorých semien aj skúšku na fluorescenciu vyvolanú zdrojom ultrafialového žiarenia v rozsahu 300—400 nm.

Živočíšne produkty

Mlieko — uvádza sa, že čerstvé mlieko fluoreskuje v UV svetle žltozeleno a prestarnuté modrozeleno. Žltá až nazelenalá fluorescencia čerstvého mlieka sa pripisuje laktoflavínu, avšak stáťím, ako aj pôsobením baktérií a kyselika sa mení žltá fluorescencia na modrú. Laktoflavín má od prírody žltozelenú fluorescenciu a je v kravskom mlieku voľný, avšak v materskom mlieku viazaný na bielkovinu — zakladá sa na tom rozlišovanie obidvoch druhov.

Vajcia — už dávnejšie je zaužívaná skúška čerstvosti vajec pod kremennou lampou, lebo slepačie vajcia vykazujú viac-menej silnú červenú fluorescenciu, ktorá sa zakladá na prítomnosti porfyrínov.

Krv — čerstvých rýb nefluoreskuje, ale krv skazených rýb má červenú fluorescenciu, ktorá sa pripisuje porfyrínu uvoľnenému z krvi bakteriálnou činnosťou.

Mäso — na povrchu voľne ležiaceho bravčového mäsa sa rýchlo objavujú fluoreskujúce škvrny. Mäso niektorých iných živočíchov fluoreskuje žlté, čo sa využíva pri rozlišovaní druhov.

Koža — v UV svetle vystupujú kožné pigmentácie ako výrazné hnedé škvrny, čím možno včas rozpoznať rozličné dermatómy, vznikajúce vtedy a karcinogénne javy.

Voda — čistá zdravotne nezávadná voda nesmie mať nijakú luminiscenciu (porovnať s destilovanou vodou), avšak znečistená svetielkuje často zelenožlté (od mikroflóry), preto môže luminiscenčná analýza slúžiť ako užitočná informatívna skúška.

V článku sme iba náznakovo uviedli niekoľko informácií o uplatňovaní luminiscenčnej analýzy v potravinárstve, pretože tento príspevok nemal za cieľ ani v stručnosti vyčerpať túto tému.

Materiál a metódy)

Sortiment surovín pre naše pokusy je vymedzený schválenou metodikou a zahŕňa iba vybrané druhy ovocia a zeleniny:

- na odhad úrod a určovanie kvality — lahôdková zelenina,
 - jadrové ovocie;
- na účely určenia skladovateľnosti — bobuľové ovocie,
 - kôstkové ovocie.

V prvej fáze sme sa zamerali na rozlišovanie závadného (resp. kontaminovaného) a neporušeného ovocia, teda zdravého, ďalej na zisťovanie skrytých chýb a určovanie stupňov zrelosti.

Pri preverovaní samej metodiky a funkcie prístrojového príslušenstva sme informatívne vyšetrovali luminiscenciu aj iných potravinárskych surovín a tovarov, a to najmä takých, ktoré by mohli mať význam aj pri overovaní možnosti širšieho uplatnenia luminiscenčnej analýzy ako rýchlej metódy.

Celkom osobitne nás zaujala luminiscencia niektorých zeleninových semien, pričom sme sa zamerali najmä na rozlišovanie stupňa klíčivosti, resp. rozpo-

znávanie semien klíčivých od neklíčivých, ako kvalitatívneho znaku na predpestovateľskom stupni starostlivosti o potravinársku surovinu.

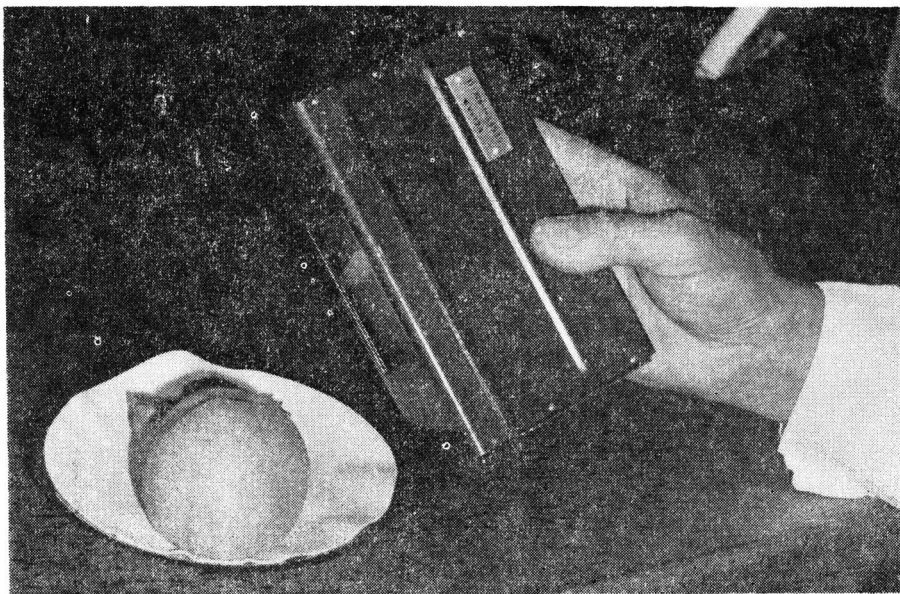
Aparatúry

Prístrojové zariadenia na luminiscenčnú analýzu ako rýchlu metódu by malo vyhovovať niekoľkým požiadavkám, predovšetkým: malé rozmery, malá hmotnosť, ľahká prenosnosť, nezávislosť od elektrickej siete, patričná výkonnosť.

Kvôli rýchlej analýze luminiscencie pevných látok sme si na začiatku našich pokusov zostrojili vo vlastnej rézii malé improvizované zariadenie, ktorým sme urobili sériu skúšok. Pretože toto zariadenie nevyhovovalo výkonnosťou a bolo závislé od elektrickej siete, hľadali sme ďalšie východiská. Preskúšali sme nám dostupné aparatúry, ako aj zahraničnú firemnú a patentovú literatúru a zistili sme, že na rýchlu analýzu a naše práce v teréne vyhovujú dva typy prístrojov.

Typ AMN vyrobený v závode Eksperimentalno-proizvodstvennaja masterskaja, Moskva V-296, Lomonosovova trieda, tzv. ultravioletovoje osveščenije. Zdrojom ultrafialových lúčov je tu ortuťová výbojka typu UFO-4 A s filtrom zo skla UFS-6 o hrúbke 0,8 mm s priemerom 45 mm. Hg výbojka sa elektricky napája z 22 diskových nikelkadmiových akumulátorov typu D-02, uložených po 11 kusov vo dvoch stĺpoch. Celé zariadenie je veľkosti vreckovej baterky. Akumulátory sa nabíjajú zo siete striedavého prúdu o napätí 220 V a 50 Hz.

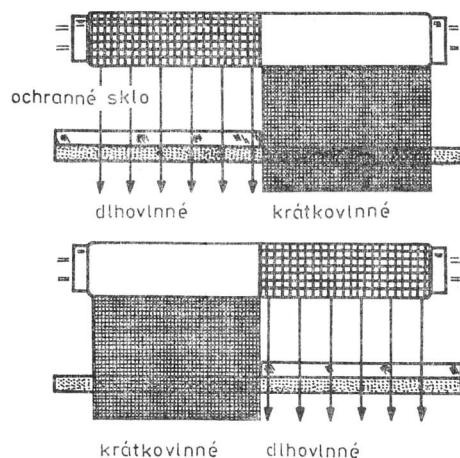
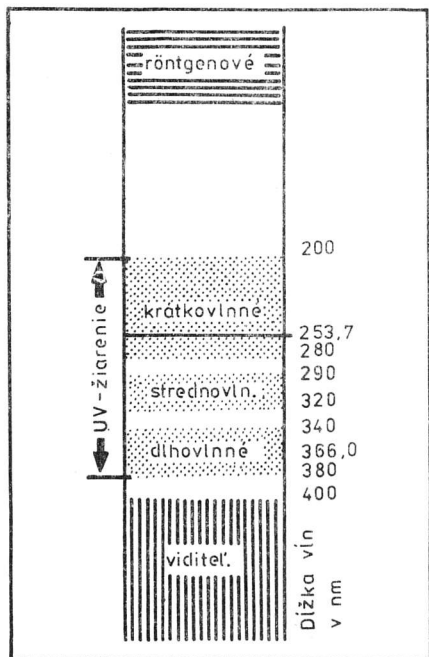
Typ M-15 je trojrozsahový polychromatický prenosný prístroj fy Wissenschaftliche Geräte, VETTER K. G., Heidelberg, tzv. Ultraviolettgerät (obr. 1).



Obr. 1.

Funkcia zariadení na luminiscenčnú analýzu je známa, a preto sa ňou nebudeme v tomto príspevku zaoberať. Treba sa však zmieniť o vlnových rozsahoch. Pre ľudské oko je viditeľné svetlo iba v rozsahoch medzi 367 až 780 nm. Spektrum tu však nekončí, ale pokračuje na jednej strane ako infračervené a na druhej strane ako ultrafialové svetlo. Aj UV svetlo má svoje vnútorné rozsahy definované, znázorňuje ich obr. 2.

Krátkovlnné UV svetlo sa veľmi dobre hodí na fluorescenčný podnet anorganických látok (minerálií), ako aj mnohých organických zlúčenín a čistých roztokov anorganických solí. Dlhovlnné UV svetlo pomáha fluorescenčnej analýze organických látok. Môže podnietiť aj mnohé minerálne k svetielkovaniu.



Obr. 3.

Obr. 2.

Zdroje UV svetla (Hg, Xe, H atď. výbojky) majú pomerne dlhšiu životnosť ako filtre, ktoré sa rýchlejšie rozkladajú žiarením. Preto sa medzi výbojku a UV filter vkladá ochranné sklo, ktoré absorbuje krátkovlnné UV svetlo skôr ako dosiahne filter, kým dlhovlnné UV svetlo prechádza cez ochranné sklo a UV filter. Ochranným sklom nepokrytá časť UV filtra sa po istom čase používania stane takmer neupotrebitelná, ale môže sa ešte neobmedzene použiť na dlhovlnné UV žiarenie.

Pozíciu ochranného skla preto meníme na zariadení typu M-15 medzi vlnovými rozsahmi UV žiarenia, ako vidieť na obr. 3.

Z ďalších pomôcok sme zvolili na túto rýchlu metódu iba jednoduché príslušenstvo, ktoré zväčša možno improvizovať alebo zostaviť priamo na mieste analýzy. Sú to najmä podložky z rozličných materiálov a rozličných farieb (hodinkové sklíčka, trecie misky, nelesklé obaly rozličných farieb atď.). Luminiscencia často závisí nielen od zdroja svetla, ale aj od podložky, tienidla,

Tabuľka 1.

B. Č.	Druh (vzorka č.)	Rozsah UV	Podložka	Efekt
1.	Paprika <i>Capsicum annum</i> L. semená č. vz. 7713	253,7	čierna biela striebristá sklenená	— známky jasnejšej farby na klíčku — — —
2.	Paprika semená č. vz. 13316		čierna biela striebristá sklenená	— miestami v obrysoch svetlejšia farba — — miestami v obrysoch svetlejšia farba — miestami v obrysoch svetlejšia farba
3.	Mrkva <i>Daucus carota</i> semená č. vz. 16330		čierna biela striebristá	— slabá bledomodrá luminiscencia klíčku — v miestach klíčka svetlejšia farba — nevýrazná zmena farby
4.	Repa šalátová (<i>Beta vulgaris</i>) semená		čierna biela striebristá sklenená	— modrofialová luminiscencia klíčku — — ako na čiernej podložke — ako na čiernej podložke
5.	Redkovka (<i>Raphanus sativus</i>) semená (odroda „Granát“)		čierna biela striebristá sklenená	— poškodené miesta sú jasnožltosfarbené — ako na čiernej podložke — ako na čiernej podložke — ako na čiernej podložke — ako na čiernej podložke
6.	semená odroda „Rampouch“		čierna biela striebristá sklenená	— na hrotoch žltá, inde modrá luminiscencia — menej výrazná luminiscencia — menej výrazná luminiscencia — menej výrazná luminiscencia
7.	Pažitka (<i>Allium schoenoprasum</i>) semená vz. č. 5104 semená vz. č. 4527		čierna biela striebristá sklenená čierna biela striebristá sklenená	— jasne fialová luminsc. (ohraničené body) — — — — niektoré semená vydávajú fialovú lumins. — — —
8.	Kaleráb (<i>Brassica oleracea</i>) var. <i>gongyloides</i> L.) semená vz. č. 8200		čierna biela striebristá sklenená	— na poškod. miestach jasne žltá luminesc. — — na poškod. miestach zmena farby (žltá) —
9.	vz. semien č. 7744		čierna biela striebristá sklenená	— na poškod. miestach intenz. žltá luminesc. — — ako na čiernej podložke — ako na čiernej podložke

Tabuľka 1 (pokračovanie)

B. Č.	Druh (vzorka č.)	Rozsah UF (nm)	Podložka	Efekt
10.	Keľ (<i>Brassica oleracea</i> var. <i>sabauda</i> L.). vz. semien č. 7748		čierna	— na poškod. miestach jasne žltá farba
			biela	—
			striebřistá	—
			sklenená	— ako na čiernej podložke
11.	Špenát (<i>Spinacia oleracea</i> L.) semená		čierna	— intenzívna naľalová fluorescencia klíčkov
			biela	— ako na čiernej podložke, ale menej intenzívna
			striebřistá	—
			sklenená	—
12.	Odroda „Matador“ semená		čierna	— modrofialová fluorescencia
			biela	—
			striebřistá	— ako na čiernej podložke, ale menej intenzívna
			sklenená	— zmena farby
13.	Hraček (<i>Pisum sativum</i> L.) semená		čierna	— zmena farby (modrá, pomarančová, fialová)
			biela	— ako na čiernej podložke
			striebřistá	— ako na čiernej podložke
			sklenená	— ako na čiernej podložke
14.	Fazuľa (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) semená		čierna	— svetlomodrá lumin. pod šupkou, na poškod. miestach intenzívne pomarančové sfarbenie
			biela	— ako na čiernej podložke
			striebřistá	— ako na čiernej podložke
			sklenená	— ako na čiernej podložke

filtru i znečistení materiálu. Tak napr. aj podložka, ktorá sama nemá luminiscenciu, môže ovplyvniť intenzitu a tón svetielkovania vzoriek (napr. odraz na bielej porcelánovej miske). Tento jav je známy a označuje sa ako „luminiscenčný paradox“.

Podobne znečistenie vzoriek môže vyvolať rozsvetovanie alebo aj zhášanie luminiscencie. Na tom sa zakladá aj aktivovanie luminiscencie cudzorodými látkami (napr. malými množstvami Cu, BaTiO₃, TiO₂ a i.).

V našich pokusoch sme uplatňovali tieto spôsoby aktivácie luminiscencie:

- osvetľovaním, pomocou Hg, Xe, H výbojok,
- ohrievaním, pod zápalnú teplotu vzorky,
- ochladzovaním, resp. zmrazením a rozmrazením,
- chemicky, už spomínaným spôsobom — účinkom cudzorodých látok,
- elektricky, pomocou Van de Graafvho generátora i Teslovho transformátora.

Pri pracovných postupoch pozorujeme slabo svetielkujúce látky iba v úplnej tme a silno svetielkujúce vzorky stačí skúmať pri voľnom osvetlení. Citlivosť pozorovania ľudským okom je až neuveriteľne vysoká (možno pozorovať dopad 1 častice na tienidlo, teda výnimočne aj 10⁻²¹ g, bežne však 10⁻⁷ g).

Kontrola kvality na predpestovateľskom stupni

Po overení funkcie prenosných aparátúr na rozličných potravinárskych surovinách a výrobkoch a po zhodnotení luminiscenčných efektov pri rozličných materiáloch sme pristúpili k systematickému určovaniu možnosti kontroly kvality niektorých surovín (vymedzených našou úlohou), začínajúc kontrolou na predpestovateľskom stupni.

V danom prípade ide o hodnotenie zeleninových semien, podľa ktorého by sa dalo určiť, do akej miery sa dá rýchla metóda využiť na:

- určovanie mechanického poškodenia,
- rozlišovanie klíčivosti niektorých druhov,
- rozlišovanie niektorých sort,
- zisťovanie proveniencie.

Materiál na tieto pokusy dodal UKSUP v Bratislave a výsledky sú spracované v tabuľkách, z ktorých v skrátenej forme uvádzame niektoré údaje.

Kvôli zvýšeniu úrovne surovinovej základne potravinárskeho priemyslu treba prejsť na kontrolu už v predpestovateľských fázach sledovaním identity, kvality, odrodovej čistoty a klíčivosti zeleninových semien, a to priamo na mieste, resp. v teréne.

Uvedené výsledky ukazujú, že luminiscenčná analýza ako rýchla metóda sa pre uvedené účely zdá byť perspektívnou metódou, najmä preto, že ju možno využiť na vyhodnocovanie spomenutých ukazovateľov, ale aj preto, že miniaturizácia prístrojov umožňuje ich ľahký prenos, pričom nezávislosť od siete umožňuje využiť ich v teréne.

Podrobnejšie výsledky o luminiscenčnej analýze rozličných plodín, najmä ovocia a zeleniny, uverejníme v ďalších číslach Bulletinu VÚP.

Literatúra

1. DANCKWORTT, P. W.: Lumineszenzanalyse. Leipzig 1949.
2. HOLZBECHER, Z.: Luminiscenční analyza. Praha 1967.
3. JANÍČEK, G.: Sborník ČSAV, 1955, č. 11.
4. PRÍBELA, A.: Analýza cudzorodých látok v požívatinách. Bratislava 1974.
5. WHITE, CH. E.: Fluorescence Analysis. New York 1976.
6. Sďelovací technika, 1955, č. 9.
7. Firemná literatúra: Originál Hanau, 1977.
8. ČSN 46 0610, Praha 1968.

Súhrn

Autor uvádza čiastkové výsledky luminiscenčnej analýzy pri kvalitatívnom hodnotení zeleniny a ovocia na všetkých pestovateľských stupňoch. Popisuje spôsoby a príslušenstvo na vykonávanie rýchlych analýz v teréne, resp. vo výrobe, čo umožňuje miniaturizácia prístrojov a ich nezávislosť na elektrickej sieti.

Podrobné charakteristiky luminiscenčných efektov sú spracované systematicky tabulkovou formou a majú prispieť k zdokonaleniu riadenia výroby už počas samotného výrobného procesu.

Люминисцентный анализ продовольственного сырья и изделий

Выводы

Автор приводит парциальные результаты люминисцентного анализа при качественной оценке овощей и фруктов на всех ступенях разведения. Описывает способы и принадлежности для проведения быстрых анализов в местности, или же в производстве, что делает возможной миниатюризацию приборов и их независимость от электросети.

Подробные характеристики люминисцентных эффектов обработаны систематически в форме таблиц, и должны способствовать усовершенствованию управления производством уже в течение самого производственного процесса.

The luminiscent analysis of food-raw materials and products

Summary

In the study the partial results of luminiscent analysis in qualitative evaluation of vegetables and fruit on every production levels are stated. The methods and accessories for exerting quick analysisses in terrain respectively in production — what enables the miniaturization of instruments and their independence of electrical network are described.

Detailed characteristics of luminiscent effects are systematically tabulated and have to contribute for improvement of production management already during production process itself.