

# Výskum progresívnych metód kontroly kvality surovín a výrobkov

V. TVAROŽEK A KOLEKTÍV

Z plánu a metodiky čiastkovej úlohy P 11-529-264-01 „Výskum progresívnych metód kontroly kvality surovín a výrobkov“ vyplývalo dvojaké zameranie riešenia: technologické a analytické.

V rámci vecnej etapy 01 sa v technologickej oblasti riešila problematika stabilizácie akosti vybraných potravinárskych surovín so zreteľom na obmedzenie zmien, podmieňujúcich znehodnocovanie týchto tovarov (najmä ovocia a zeleniny), a to najmä ovplyvnením respirácie a transpirácie, kinetiky enzymatických procesov a ďalších faktorov s cieľom zníženia hmotnostných a akostných úbytkov počas rezervného skladovania.

Výsledkom riešenia bol nehmotný realizačný výstup (R 01) „Metódy stabilizácie akosti surovín“, obsahujúci technologické postupy predchladzovania, chladenia, manipulácie, klimatizácie a izolácie vybraných poľnohospodárskych a potravinárskych produktov s cieľom ich bezstratovej úchovy.

Pojem suroviny v tomto realizačnom výstupe zahŕňoval najmä jadrové ovocie (jablká a hrušky), kôstkové ovocie (marhule a broskyne) a koreňovú zeleninu (podľa špecifikácie).

Pri izolácii veľkých blokov paletizovanej suroviny polypropylénovými fóliami sa požadované chemické zloženie ovzdušia vo vnútri blokov dosahuje samočinne, takže nie je vôbec potrebná žiadna zvláštna regulácia atmosféry. Optimálne klimatotechnologické a atmosferické podmienky si surovina svojou respiráciou a transpiráciou účinkom permeability fólií udržiava v chladnom priestore sama.

Pri aplikácii polypropylénovej izolácie, napr. na 100 vagónov chladiarensky skladovanej suroviny (ovocie, resp. zelenina) a predpokladu zníženia hmotnostných úbytkov len o 1 %, by úspory predstavovali čiastku 40—50 000 Kčs za skladovú sezónu. V uvedenej čiastke nie sú započítané úspory na akostných stratách.

V tejto súvislosti paralelne prebiehal výskum problematiky využitia elektroionizácie na stabilizáciu kvality potravinárskych surovín a výrobkov. Práca sa riešila v rámci 10-člennej interdisciplinárnej Komplexnej racionalizačnej brigády, zloženej zo zástupcov výskumných ústavov, centrálnych organizácií, Ústavu experimentálnej fyziky Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komen-

ského v Bratislave a výrobných organizácií. Ionizácia sa umele vytvára a udržiava v optimálnej intenzite a pri správnom pomere  $+$  a  $-$  iónov aparátami, skonštruovanými na PF UK. Je to v podstate ionizačný zdroj na riadenú ionizáciu v chladiarenských skladoch. Ionizácia sa deje účinkom elektrického poľa, ktoré vzniká v priestore bez korónového alebo iného výboja na prístroji. Prúdom vzduchu sa strhávajú anióny do skladového priestoru, avšak kationy sa odvádzajú cez uzemnenie.

Na základe vlastných experimentálnych poloprevádzkových i prevádzkových výsledkov vykonaných uplatnením rôznych typov ionizátorov konštatujeme, že trvalá ionizácia, ktorou sa dosahuje vyšší stupeň záporných iónov v skladovom ovzduší, môže byť pre stabilizáciu kvality a čerstvosti poľnohospodárskych a potravinárskych surovín užitočná, avšak vždy ako prídavná metóda ku chladiarenskej technológii. Neprejavuje sa výrazne pri jednorazovom pôsobení, ale vždy pri trvalom uplatnení počas celej doby úchovy týchto produktov.

V analytickej oblasti sme v zmysle plánu venovali pozornosť v období 1975—80 rýchlym analytickým metódam, tzv. expresmetódam. Kontrola kvality potravinárskych surovín, najmä ovocia a zeleniny, už počas vegetačného obdobia si vyžaduje rýchle metódy, ktoré s dostatočnou presnosťou a s možnosťou číselného vyjadrovania udávajú rozhodujúce kvalitatívne znaky, ktoré možno uplatniť v teréne, t. j. v sadoch, záhradách, na plantážach, na poli, v skladoch, vo výrobniach potravinárskeho priemyslu, v obchodnej sieti, atď.

Urýchlenie rozborov má umožniť zdokonalenie kontroly výroby, zasahovanie do výrobných procesov už počas samotnej výroby, resp. počas vegetácie.

K týmto účelom boli vypracované tri metodiky expresanalýz na kvalitatívne hodnotenie vybraných plodín v teréne, a to metodika terénnej penetrometrie, luminiscenčnej analýzy a elektrobiotestov. Paralelne s metodikami bol na VÚP v Bratislave zostrojený prototyp terénneho penetrometra na princípe dynamometra, vyznačujúceho sa novým dvojitém meracím a ukazovacím systémom, ktorý súčasne ukazuje namerané hodnoty konzistencie na normálnej stupničke (údaje v kg) a na reciprokej stupničke (údaje v °Pn). Prístroj bol ociahovaný automatickým penetrometrom AP 4/2 VEB a vyhovuje ČSN i zahraničným normám, je ľahko prenosný (vreckového formátu), nezávislý na elektrickej sieti a môže byť teda použiteľný v každých podmienkach pre kvalitatívne hodnotenie a stanovenie niektorých ukazovateľov akosti s číselným vyjadrovaním hodnôt. Prototyp príručného penetrometra, zostrojený na VÚP, bol vystavovaný na AX 78 v Nitre. Overovacia séria príručných penetrometrov bola odovzdaná v r. 1979 25 organizáciám v ČSSR.

V expresanalýzach sa pokračovalo s konštrukciou prototypu tovaroznalcského luminoskopu. Prototyp tovaroznalcského luminoskopu, zostrojený na VÚP, bol vystavovaný na AX 79 v Nitre. Overovacia séria prístrojov je určená zainteresovaným organizáciám v ČSSR na vyskúšanie a využitie. Je to trojzrakový polychromatický UV-žiarič, miniaturizovaný a prispôbenny pre pohodlnú manipuláciu aj na málo prístupných miestach prevádzky, prenosný a ľahko ovládateľný, nezávislý na elektrickej sieti.

Uplatnenie prístroja možno charakterizovať najmä na určovanie optimálnych vlastností vybraných poľnohospodárskych surovín a potravinárskych výrobkov, zberových termínov, vybraných druhov a odrôd, zisťovanie skry-

tých vád tovarov, určovanie skrytej kontaminácie ingrediencií v potravinách, atď.

Veená etapa 02 mala za cieľ vypracovanie progresívnych rýchlych metód kontroly kvality potravinárskych výrobkov. Tento cieľ plnila v postupných časových etapách. V prvej etape sa vypracovala analýza stavu sledovania akosti vo výrobe, v ďalších etapách sa prišlo k vypracovaniu konkrétnych metód na stanovenie hlavných zložiek potravín.

Často vykonávanou analýzou v potravinárskych laboratóriách je stanovenie redukujúcich cukrov. V rámci riešenia vyskúšali sme dve metódy stanovenia redukujúcich cukrov a výsledky sme štatisticky porovnali s oficiálnymi metódami. Stanovenie redukujúcich cukrov podľa Lane-Eynona (1—3) spočíva v titrovaní Fehlingovho roztoku priamo roztokom skúmanej vzorky. Metódu sme vyskúšali na veľkom súbore pekárskeho výrobku (chlieb, pečivo, múka). Ako kontrolnú metódu sme použili Schoorlovu (4). Výsledky získané oboma metódami dobre súhlasili. Prednosťou navrhovanej metódy bolo skrátenie času asi o polovicu, čo má význam hlavne pri sériových analýzach vo výrobných laboratóriách.

Druhá metóda, ktorú sme preskúšali, je kolorimetrické stanovenie redukujúcich cukrov podľa Nelson-Somogyiho (1). Táto metóda je vhodná pre stanovenie nízkych koncentrácií cukrov, napr. hladiny glykogénu v mäse. Metóda je rýchla, stanovenie netrvá dlhšie ako 1 hodinu. Vyžaduje však precízne dodržiavanie doby ohrevu, pričom je potrebné súbežne vykonať aj stanovenie so štandardnými roztokmi cukru.

Pre delenie zmesi cukrov sme preskúšali ako tenkovrstvovú, tak i papierovú chromatografiu. Výsledky delenia na papieri boli lepšie ako na tenkej vrstve, pričom pri nami použitej modifikácii delenie na papieri trvá len 4—6 hodín.

Stanovenie organických kyselín je v potravinárskej analytickej chémii pomerne dobre rozpracované. Vzhľadom na potenciálnych užívateľov zamerali sme sa na vypracovanie skrátenej metódy na stanovenie kyseliny mliečnej v mäsoch. Stanovenie podľa pôvodného predpisu Barker-Sumersona (5, 6) trvá 3 hodiny. Zdĺhavé je najmä odstraňovanie rušivých prímiesí. Zistili sme, že prítomné cukry, ak náhodou neboli výrobky umele prísadzované, len nepatrne ovplyvňujú presnosť stanovenia (100 mg prítomnej glukózy dáva ekvivalentné zafarbenie ako 1 mg kyseliny mliečnej). Modifikovaná metóda poskytovala zhodné výsledky so štandardnou verziou metódy, dosiahlo sa však skrátenie stanovenia na 45—60 minút, teda na tretinu pôvodne potrebného času.

Pre stanovenie mastných kyselín pomocou plynovej chromatografie sme preskúšali esterifikáciu pomocou diazometánu. Pokiaľ je diazometán k dispozícii, skráti sa podstatne čas potrebný na prípravu metylesterov. Pri delení nižších mastných kyselín sme však dosiahli len oddelenie píku kyseliny adipovej, použiteľ ako vnútorný štandard a kyseliny mliečnej. Metylestery kyseliny vínnej a citrónovej sa nepodarilo oddeliť. Metylestery vyšších mastných kyselín, pripravené touto metódou, ktoré sme stanovovali v oddelení v rámci servisných služieb ostatným riešiteľom, sa však delili normálne.

Ďalšou skupinou látok, ktoré pútajú záujem potravinárskych chemikov, sú aminokyseliny a bielkoviny. Aminokyseliny sa stanovujú po kyslej hydrolyze na automatickom analyzátore aminokyselín. Z aminokyselín veľkú pozornosť púta lyzin, pretože najskôr podlieha rozličným deštruktívnym zmenám

vplyvom skladovania, resp. následkom technologických operácií. Klasickou metódou je použitie 1-fluór-2,4-dinitrobenzénu na stanovenie využiteľného alebo správnejšie reaktívneho lyzínu, ako navrhol Carpenter (7). Táto metóda je však zdĺhavá, pretože sa vzorka musí hydrolyzovať a pracuje sa pritom s jedovatými, zdraviu škodlivými chemikáliami. Jednoduchšou a rýchlejšou metódou je reakcia s farbivom oranž-12, pri ktorej sa pracuje priamo s pevnou vzorkou potraviny, resp. krmiva. Stanovenia spočíva na reakcii oranže-12 s bázičými aminokyselinami histidínom, arginínom a lyzínom, pričom v paralelnej vzorke sa lyzín blokuje propionovým anhydridom. Z rozdielu oboch stanovení sa vypočíta reaktívny lyzín. Metódou sa zistí hlavne lyzín, poškodený vyššou teplotou. Reakciou s oranžou-12 možno rýchlo stanoviť aj obsah proteínu. Obidve metódy sú automatizované, potrebné prístroje sú však z dovozu. Prepracovali sme preto obidve metódy tak, aby sa mohli používať aj v menej vybavených laboratóriách. Potrebný je len spektrofotometer, napr. Spekol. O obidve metódy prejavili záujem aj pracovníci z poľnohospodárskych výskumných ústavov, pretože metódy sú vhodné pre sériové analýzy.

Stanovenie bielkovín pomocou oranže-12 je rýchle, trvá asi 20—30 minút. Je vhodná hlavne pre sériové analýzy, pretože pre každý druh je potrebné stanoviť faktor. Jej prednosťou oproti klasickej Kjeldahlovej metóde je, že nestanovuje proteíny na základe celkového obsahu amoniakálneho dusíka, ale na základe obsahu aminokyselín, ktoré sú stavebnými kameňmi bielkovín.

Mimo makroživín podstatnou súčasťou nutričnej hodnoty potravín sú vitamíny. Metódy na stanovenie vitamínov sú v odbornej literatúre veľmi početné, často sú však zdĺhavé, vyžadujú veľa pomocných operácií. Venovali sme sa preto v poslednej časovej etape vypracovaniu metód na stanovenie lipofilných vitamínov A a E, hlavne pre stanovenie týchto vitamínov vo výrobkoch tukového priemyslu, menovite n. p. Palmy. Jednou z posledných novínok v analytickej chémii je kvapalinová chromatografia. Je to v podstate stĺpcová chromatografia, avšak používa zvlášť jemné zrnenie náplne koloniek a bezpulzné pumpy, ktoré umožňujú pracovať pri vysokých tlakoch. Tým sa skrátili časy, potrebné na pôvodnú stĺpcovú chromatografiu z dní a hodín na minúty.

Vypracovali sme metódy na stanovenie retinolu — vitamínu A<sub>1</sub> a tokoferolov pomocou kvapalinovej chromatografie. Stanovenie trvá 20 minút, vzorku však treba pripraviť zmydlením a extrakciou nezmydelniteľných látok. Výhodou stanovenia pomocou kvapalinovej chromatografie je, že v jednej vzorke možno stanoviť súčasne obidva vitamíny. Pre jednoduchosť stanovuje sa pri 295 nm, v oblasti, kde majú význačnú absorbanciu obidva vitamíny. Pri sólovom stanovení vitamínu A je vhodnejšia detekcia pri 325 nm.

Ako porovnávaciu metódu pre vitamíny sme použili stanovenia podľa príslušných ČSN (8, 9). Dosiahli sme dobrý súhlas medzi výsledkami získanými klasickou metódou a kvapalinovou chromatografiou. Klasická metóda pre stanovenie vitamínu A spočíva vo farebnej reakcii retinolu s chloridom antimonitým. Práca s chloridom antimonitým je však nepríjemná, pretože vyžaduje absolútne suché rozpúšťadlá a reakčné nádoby a získané zafarbenie je nestále. Vyskúšali sme preto aj nové činidlo p-toluénsulfonovú kyselinu. Práca s týmto činidlom je pohodlnejšia, pretože nie je také citlivé voči stopám vlhkosti a zafarbenie je stálejšie. Nevýhodou je menšia citlivosť.

Pre stanovenie vitamínu A sme vyskúšali Carpenterovu metódu (10), pri

ktorej sa tuková vzorka priamo rozpustí v hexane a nastrekne na kolonku. Odpadá pritom hydrolýza vzorky a hlavne extrakcia, ktorá sa obyčajne robí etyléterom. Pokusy vyšli pozitívne, pre malý počet stanovení sme nezistili, či prítomné tukové zložky nebudú nepriaznivo ovplyvňovať životnosť náplne kolonky.

Vyvinuté metódy sa spracovali ako nehmotné realizačné výstupy a odovzdali príslušným realizátorom (GRT mlynský a pekársky priemysel, GRT mäsový priemysel a Palma, n. p.). Záujemcom z poľnohospodárskych výskumných ústavov a staníc sa poskytli odborné konzultácie, prípadne vykonali porovnávacie rozborly vzoriek.

## Literatúra

1. LANE, J. H., EYNON, L.: J. Soc. Chem. Ind. 42, T 32, 1923.
2. SOUTHGATE, D. A. T.: Determination of Food Carbohydrates. Applied Science Publishers, London 1976.
3. AOAC: Official Methods of Analysis, 12 th ed. AOAC, Washington, D. C. 1975.
4. SCHOORL, N.: Chem. Weekbl. 22, 132, 1925.
5. BARKER, S. B.: Summerson, W. M.: J. Biol. Chem.: 138, 535, 1941.
6. PRYCE, J. D.: Analyst 94, 1151, 1969.
7. CARPENTER, K. J.: Biochemical Journal 77, 604, 1960.
8. ČSN 56 0053: Stanovení vitamínu A a jeho provitaminů, 7. 5. 1970.
9. ČSN 56 0055: Stanovení tokoferolů, 13. 6. 1973.
10. CARPENTER Jr., A. P.: J. Am. Oil Chem. Soc. 56, 668, 1979.

## Súhrn

V článku sú zhrnuté výsledky, dosiahnuté pri riešení č. ú. V prvej časti sú opísané metódy stabilizácie akosti surovín vytvorením mikroklimy pomocou polypropylénových fólií, ďalej využitie elektroionizácie na predĺženie životnosti skladovaných produktov. V rámci vývoja expresmetód je popísaný terénny penetrometer a tovaroznačkový luminoskop.

V druhej časti sú uvedené analytické metódy na stanovenie cukrov, mastných kyselín, využiteľného lýzínu a spektrofotometrické stanovenie bielkovín. Uvedená je aj aplikácia kvapalnej chromatografie pre stanovenie lipofilných vitamínov v tukových výrobkoch.

## Исследование прогрессивных методов контроля качества сырья и продуктов

### Выводы

В статье резюмированы результаты, полученные при решении парциальных задач. В первой части описаны методы стабилизации качества сырья созданием микроклимата с помощью полипропиленовых пленок, далее использование электроионизации для продления срока хранения храненных продуктов. В рамках развития экспресс-методов описан полевой penetrometer и товароведенный люминископ.

В второй части приведены аналитические методы для определения сахаров, жирных кислот, полезного лизина как и спектрофотометрическое определение белков. Также приведено применение жидкостной хроматографии для определения липофильных витаминов в жирных продуктах.

## The progressive methods research of quality control of raw materials and products

### Summary

In the article are summarized the results achieved at solution of partial theme. In the first part are described the stabilization methods of raw materials quality through creating of microclimate by means of polypropylene sheets, further the utilization of electro-ionization for shelf life prolongation of stored products. Within the evolution framework of express methods the terrain penetrometer and technological luminoscope are described.

In the second part are demonstrated analytical methods for statement of sugars, fat acids, profitable lysine and the spectro photometric statement of proteins. Also is demonstrated the application of liquid chromatography for statement of lipophile vitamins in fat products.