

Štúdium vlastností niektorých zahraničných a domácich polyfosfátových prípravkov používaných v mäsovom priemysle

GABRIELA STRMISKOVÁ — JOZEF DUBRAVICKÝ — ZUZANA BARTEKOVÁ

Súhrn. V práci sa uvádzajú výsledky experimentálneho štúdia niektorých fyzikálnych, chemických a technologických vlastností sledovaných polyfosfátových prípravkov. Pri analýze vzoriek sa autori zamerali i na porovnanie akosti a vlastností domácich dostupných prípravkov so špičkovými zahraničnými. Zistili, že pyrofosfát sodný (Poštorná), pokiaľ ide o čistotu, vyhovuje požiadavkám ČSN 57 6099, až na obsah fluóru, a po určitých opatreniach (vyčistení) by ho bolo možné aplikovať do mäsových výrobkov.

Prednosti použitia polyfosfátov ako aditív do mäsa a mäsových výrobkov z technologického hľadiska dokazujú viaceré údaje zahraničných autorov a potvrdzujú ich i naše skúsenosti. Nemenej dôležitou otázkou, ktorou sa pri používaní polyfosfátov však musíme zaoberať, je ich čistota, zloženie a zdravotná nezávadnosť.

Prídavok polyfosfátových aditív zvyšuje rozpustnosť svalových bielkovín, zlepšuje pomer medzi obsahom tuku a rozpustných svalových bielkovín a zlepšuje aj pevnosť väzby tuku a vody v diele i v hotovom výrobku. Účinok polyfosfátov závisí od ich zloženia a pH. Zo stránky chemického zloženia sú polyfosfáty zmesou sodných alebo draselných lineárnych solí v rôznom stupni kondenzovaných fosfátov. Cyklické polyfosfáty sú neprípustné. Základnou zložkou všetkých polyfosfátových aditív je pyrofosfát a tripolyfosfát, s určitým podielom vyššie kondenzovaných fosfátov a stopami nekondenzovaného ortofosfátu. V súčasnosti sa výskumníci usilujú prejsť na jednoduchšie zmesi, príp. používať iba jednotlivé chemické zlúčeniny. Táto požiadavka je dôležitá preto, lebo polyfosfáty s krátkymi reťazcami sú schopné sa absorbovať črevnými stenami a v zažívacom trakte sa rýchle hydrolyzujú na ortofosfáty. Vyššie polyfosfáty

Ing. Gabriela Strmisková, CSc., doc. Ing. Jozef Dubravický, CSc., Ing. Zuzana Barteková, Katedra sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

môže organizmus absorbovať až po rozštiepení, no schopnosť štiepenia polyfosfátov so vzrastajúcou dĺžkou reťazca sa znižuje.

Vhodnou voľbou technologického postupu pri kondenzácii polyfosfátov sa dosiahne potrebný pomer kyslých a normálnych solí a tým žiaduce pH prípravku. Alkalickejšie prípravky majú väčšinou vyššiu účinnosť ako prípravky reagujúce neutrálne alebo iba slabو alkalicky. Najnovšie požiadavky na kvalitu polyfosfátov vyžaduje však pH max. 8,5.

Aj keď sú polyfosfáty v malých koncentráciách pre organizmus neškodné, môžu byť vážnym zdrojom znečistenia inými cudzorodými látkami, a tým aj nosičmi potenciálnej škodlivosti pre zdravie spotrebiteľa. Medzi nečistotami, ktoré môžu byť v nich zastúpené, z toxikologického hľadiska sú najzávažnejšie olovo, arzén, ťažké kovy i fluór, ktoré môžu spôsobiť nákazu živého organizmu i nepostrehnuteľnú inhibíciu fyziologických procesov alebo rozklad biologicky aktívnych zložiek. Preto je nevyhnutné limitovať tieto prvky v polyfosfátových prípravkoch a určiť kritériá hygienickej nezávadnosti aditív. Maximálne prípustné hranice nečistôt, povolené komisiou FAO/WHO, sú takéto :

olovo	10 mg/kg,
arzén	5 mg/kg,
fluór	10 mg/kg,
ťažké kovy	40 mg/kg,

ortuť, tálium a cyklické polyfosfáty sa nepripúšťajú vôbec.

V ostatnom čase sa sortiment polyfosfátových prípravkov vyrábaných v zahraničí stále rozširuje a špecifikuje na rôzne účinky. Pritom vzniká problém správneho výberu pre určitý konkrétny zámer použitia v mäsovom priemysle. V našej práci sme preto sledovali a porovnali vlastnosti a účinnosť niekoľkých špičkových zahraničných polyfosfátových prípravkov a porovnali ich s domácimi prípravkami.

Experimentálna časť

Materiál a metódy

Urobili sme analýzu 16 vzoriek zahraničných i domácich polyfosfátových aditív a posúdili ich fyzikálne a chemické vlastnosti, zdravotné a technologické parametre a porovnali sme aj vlastnosti našich prípravkov so zahraničnými. Vzorky sme získali z Výskumného ústavu mäsového priemyslu v Brne, Vývojového pracoviska MP v Bratislave a z Moravských chemických závodov, n. p., závod Poštová. Prehľad skúmaných polyfosfátových prípravkov, ich výrobcu a použitie uvádzame v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Prehľad použitých polyfosfátových aditív
Table 1. List of used polyphosphate additives

Polyfosfáty ¹	Výroba ²	Použitie ³
Tari K 4/ GP	Gebrüder Giullini, NSR ⁹	do lákov ¹⁴
Tari P 22	Gebrüder Giullini, NSR ⁹	do lákov ¹⁴
Tari CP-neu	Gebrüder Giullini, NSR ⁹	do lákov ¹⁴
Tari K 2	Gebrüder Giullini, NSR ⁹	do salám. diela ¹⁵
Pyrofosfát sodný norm. B/K ⁴	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do salám. diela ¹⁵
Tripolyfosfát sodný B/K ⁵	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do salám. diela ¹⁵
Cun-Fibrisol S	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do lákov ¹⁴
Fibrisol D 10	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do lákov ¹⁴
Brifisol 9	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do lákov ¹⁴
Curafos 700 Inst.	Benckiser Knapsack, NSR ¹⁰	do lákov ¹⁴
Hamine S	Valssen—Schoemaker, Holandsko ¹¹	do lákov ¹⁴
Accoline 104	Valssen—Schoemaker, Holandsko ¹¹	do salám. diela ¹⁵
Polital M	Tovarna kemičnych izdelkov, Hrastnik, Juhosl. ¹²	do salám. diela ¹⁵
Americký polyfosfát ⁶	USA	do lákov ¹⁴
Pyrofosfát sodný norm. ⁷	Moravské chem. závody n. p., FOSFA Poštorná ČSSR ¹³	—
Hexametafosfát sodný ⁸	Moravské chem. závody n. p., FOSFA Poštorná ČSSR ¹³	—

¹Polyphosphates; ²Producer; ³Administration into; ⁴Sodium posphate norm. B/K; ⁵Tripolyphosphate sodium B/K; ⁶American polyphosphate; ⁷Sodium pyrophosphate norm; ⁸Sodium hexametaphosphate; ⁹Gebrüder Giullini, FRG; ¹⁰Benckiser Knapsack, FRG; ¹¹Valssen—Schoemaker, The Netherlands; ¹²Work for Chemical Products, Hrastnik, Yugoslavia; ¹³Moravian Chemical Works, n.e., FOSFA Poštorná, Czechoslovakia, ¹⁴broths; ¹⁵salami stuff.

V sledovaných polyfosfátových prípravkoch sme určili ich zrnitosť, stanovili rozpustnosť v 20 % roztoku NaCl a vo vode, ďalej sme stanovili ich vlhkosť, obsah látok nerozpustných vo vode, obsah fosforu, pH, komplexotvornú účinnosť aditív, obsah síranov, ťažkých kovov, olova a ortuti, kvalitatívne zloženie polyfosfátov a väznosť.

Fyzikálne metódy

Určenie zrnitosti. Preosievaním vzoriek polyfosfátov elektrickým vibračným prístrojom na sitách priemeru otvorov 0,10, 0,12, 0,15, 0,20, 0,25, 0,40 mm 1 min pri 100 ot. .min⁻¹ [1].

Stanovenie rozpustnosti v 20 % roztoku NaCl. V 100 ml vody sa rozpustia 3 g polyfosfátu a 20 g NaCl. Nerozpustný zvyšok sa prefiltruje cez filter „žltá páska“, vysuší a odváži [2].

Nerozpustný zvyšok. Percento nerozpustného zvyšku sa vyjadrí podľa vzťahu

$$\% \text{ NZ} = \frac{(a - b)}{n} \cdot 100,$$

kde a je hmotnosť filtračného papiera s nerozpustným zvyškom, b — hmotnosť filtračného papiera a n — návažok.

Analytické metódy

Určenie vlhkosti. Vzorka sa vysuší v sušiarňi pri 140 °C do konštantného úbytku hmotnosti [3].

Stanovenie látok nerozpustných vo vode. Vzorka sa rozpustí vo vode, zahrieva sa na vodnom kúpeli, prefiltruje cez filtračný téglík typu S-3, nerozpustný zvyšok sa vysuší pri 105 °C a dováži [1].

Celkový obsah fosforu. Vo vode rozpustená vzorka sa hydrolyzuje konc. HNO_3 (alebo HCl) 30 min pod spätným chladičom. Vzniknuté fosforečnany sa stanovujú spektrofotometricky meraním intenzity zafarbenia fosfomolybdénovej modrej [1].

pH. Meria sa pH 1 % vodného roztoku polyfosfátov. Použili sme pH-meter Precision, typ OP 205, pričom sme ho nastavili na fosfátové pufre $\text{pH} = 4$ a $\text{pH} = 7$. Hodnoty pH sme stanovili pri $t = 20$ °C [2].

Komplexotvorná účinnosť. Skúšaná vzorka polyfosfátu sa rozpustí v destilovanej vode. K roztoku sa pridajú v prebytku Ca^{2+} ióny. Po reakcii sa prebytočné vápenaté ióny stanovujú titráciou chelatónom I [4].

Sírany. Vzorka polyfosfátu sa hydrolyzuje varom konc. HCl pod spätným chladičom, potom sa sírany vyzrážajú vriacim roztokom BaCl_2 , zrazenina sa prefiltruje, spopolní a žiha v elektrickej peci pri 700 °C. Napokon sa odváži [3].

Ťažké kovy. Pôsobením H_2S na roztok vzorky polyfosfátu okyslený kyselinou octovou vznikne za prítomnosti ťažkých kovov zafarbenie, ktoré sa porovnáva so štandardom. Vzorka vyhovuje norme, keď zafarbenie nie je intenzívnejšie ako zafarbenie porovnávacieho roztoku, ktorý v rovnakom objeme obsahuje to isté množstvo sírovodíkovej vody, kyseliny octovej a 2 ml roztoku octanu olovnatého [5].

Olovo a ortuť. Obsah olova sa stanovil atómovou absorpčnou spektrofotometriou na prístroji Perkin—Elmer, model 306, bezplameňovou technikou. Pracovalo sa na zariadení HGA-72 pri $\lambda = 283$ μm , použitím bezelektrodovej výbojky EDL s programovaním:

sušenie pri	100 °C — 30 s,
termický rozklad pri	550 °C — 30 s,
atomizácia pri	2040 °C — 15 s.

Ortuť sa stanovila použitím zariadenia MHS-1, ako redukčné činidlo sa použil NaHB_4 . Meralo sa pri $\lambda = 253,6 \text{ nm}$, použitím bezelektrodovej výbojky EDL pri 250°C .

Fluór. Zo vzorky polyfosfátu sa vydestiluje fluór a destilát sa titruje roztokom dusičnanu toričitého [6].

Kvalitatívne rozdelenie polyfosfátov. Na stanovenie sme použili vzostupnú papierovú chromatografiu. 1 % roztok polyfosfátov sme delili na chromatografickom papieri Whatman č. 2. Ako vyvíjaciú sústavu sme použili zmes izopropanolu—20 % kyseliny trichlóroctovej—destilovanej vody—koncentrovaného amoniaku (70 : 20 : 10 : 0,3), na detekciu fosfátov roztok molybdenanu amónneho a postrek benzidínovým činidlom. Ako štandardy sme použili NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a Tari normál. Jednotlivé zložky polyfosfátov sa určili porovnávaním so štandardmi a pomocou R_f hodnôt [7].

Technologické stanovenie

Väznosť vody. 66,6 g karé a 33,3 g slaniny sme zhomogenizovali v mixéri so 150 ml vody, 0,77 g polyfosfátového prípravku a 6,25 g NaCl. Homogenát sme navážili do saturačných skúmaviek a zahrievali 30 min vo vodnom kúpeli pri 75°C . Neviazanú vodu sme zliali, homogenát odvážili a vypočítali percento pridanej viazanej vody [8].

Výsledky a diskusia

V tabuľkách 2—7 uvádzame výsledky experimentálneho štúdia niektorých fyzikálnych, chemických a technologických vlastností sledovaných polyfosfátových aditív. Fyzikálne vlastnosti polyfosfátových prípravkov sú charakterizované ich zrnitosťou a rozpustnosťou v 20 % roztoku NaCl. Zrnitosť polyfosfátových aditív uvádza tabuľka 2. Pre nedostatočné množstvo prípravkov Accoline 104, Politalu M a Hamine S sme ich zrnitosť nemohli určiť. Z uvedených výsledkov vidieť, že najväčší podiel vo všetkých vzorkách tvoria častice priemeru 0,15—0,25 mm, azda s výnimkou Tari CP-neu, ktorý má väčšiu zrnitosť a Tari P 22 a Curafos 700 Inst., ktoré sú zasa veľmi jemnej zrnitosti. Zrnitosť je dôležitá pre rozpustnosť v solnom roztoku, častice väčšieho priemeru rozpustnosť zhoršujú. Menšie častice zasa spôsobujú vo výrobných priestoroch nadmernú prašnosť, čo nepriaznivo pôsobí na zdravotný stav zamestnancov, pretože polyfosfátový prach dráždi a vysušuje sliznice, ktoré ľahko praskajú a krvácajú.

Tabuľka 2. Zrornosť polyfosfátových aditív
Table 2. Fineness of polyphosphate additives

Polyfosfát, prípravok ¹	Veľkosť ok ² [mm]						
	Zrornosť ³ [%]						
	0,40	0,25	0,20	0,15	0,12	0,10	Zvyšok ⁴
Tari K 4 / GP	21,6	9,2	15,1	28,3	10,8	6,4	8,6
Tari P 22	9,6	7,9	12,5	25,5	13,0	17,7	13,8
Tari CP-neu	39,0	10,4	6,7	7,9	13,5	7,5	15,0
Tari K 2	11,2	6,0	12,2	24,4	26,5	15,2	4,5
Pyrofosfát sodný B/K ⁴	1,8	15,7	35,9	33,5	8,9	1,9	2,2
Cun-Fibrisol S	19,0	42,0	28,0	8,8	1,0	0,6	0,6
Fibrisol D 10	22,2	25,4	19,7	12,9	5,2	5,0	9,6
Brifisol 9	6,5	20,9	15,5	24,1	15,5	7,1	10,4
Tripolyfosfát sodný B/K ⁵	24,5	24,9	22,5	20,8	4,3	1,7	1,3
Curafos 700 Inst.	4,4	8,0	10,4	21,5	15,0	26,0	14,7
Americký polyfosfát ⁶	0,8	14,5	11,0	30,0	21,2	12,2	10,2
Pyrofosfát sodný ⁷ (Poštorná)	6,7	14,8	14,0	26,4	13,6	15,8	8,7
Hexafosfát sodný ⁸ (Poštorná)	11,2	8,1	8,7	26,9	21,0	15,0	9,1

¹Polyphosphate preparation; ²Size of meshes; ³Fineness; ⁴Sodium pyrophosphate B/K; ⁵Sodium tripolyphosphate B/K; ⁶American polyphosphate; ⁷Sodium pyrophosphate; ⁸Sodium hexaphosphate; ⁹Residue.

Rozpustnosť v roztoku NaCl má vplyv na rovnomerné rozloženie prípravkov v láku alebo salámovom diele. Ako vyplýva z výsledkov uvedených v tabuľke 3, najlepšie sa rozpúšťajú prípravky Tari P 22, Hamine S, Tari K 2, Tari CP-neu a Curafos 700 Inst., najmenej rozpustný je pyrofosfát sodný (B/K i domáci). Ako z tabuľky 3 ďalej vidieť, najnižšiu vlhkosť majú domáce prípravky — hexafosfát sodný a pyrofosfát sodný, zo zahraničných Tari P 22, najvyššiu Polital M. Percento nerozpustného zvyšku vo vode je pri väčšine vzoriek minimálne (0—0,01 %), azda iba s výnimkou domáceho pyrofosfátu sodného, ktorého nerozpustný zvyšok vo vode tvorí 1,46 %.

Z chemických vlastností je pre polyfosfáty dôležitá hodnota pH, pretože predovšetkým od nej závisí účinnosť jednotlivých prípravkov. Zreteľne vyššiu účinnosť majú prípravky, bez ohľadu na ich zloženie, ktoré majú pH vyššie ako 9,5. Najnovšie požiadavky na kvalitu polyfosfátov vyžadujú pH najviac 8,5 a väčšina špičkových polyfosfátov má pH v rozsahu 7,1—7,6. Je tu obava, že prípravky s vysokým pH dávajú výrobkom mydlovú chuť a znižujú mikrobiálnu údržnosť (zlepšujú podmienky pre činnosť hnilobných baktérií). Avšak normou povolený 0,3 % prídavok polyfosfátov k výrobkom zvyšuje ich pH asi o 0,3, posúva ho k neutrálnej hodnote (od izoelektrického bodu), čím priaznivo ovplyvňuje väznosť vody. V prípravkoch, ktoré sme analyzovali, hodnoty pH (tab. 4) sa pohybovali od 3,23 (hexametafosfát sodný — Poštorná) do 10,14 (Fibrisol D 10). Zo zahraničných prípravkov majú pH vyššie ako 9,5 Fribisol

Tabuľka 3. Výsledky experimentálneho štúdia rozpustnosti polyfosfátových aditív v 20 % NaCl a vo vode nerozpustného zvyšku a vlhkosti
Table 3. Results of an experimental study on the solubility of polyphosphate additives in 20% NaCl and in water unsoluble residues and moisture content

Polyfosfátový prípravok ¹	Rozpustnosť v 20% NaCl ²	Nerozpustný zvyšok v 20% NaCl ³ [%]	Vlhkosť ⁴ [%]	Nerozpustný zvyšok vo vode ⁵ [%]
Tari K 4/ GP	rozpustný po dlhšom čase ¹¹	12,0	3,46	0,011
Tari P 22	veľmi dobre rozpustný ¹²	0	0,27	0,009
Tari CP-neu	veľmi dobre rozpustný ¹²	0	2,07	0,011
Tari K 2	veľmi dobre rozpustný ¹²	1,6	1,07	0
Aecoline 104	dobre rozpustný ¹³	3,3	2,09	0,003
Pyrofosfát sodný B/K ⁶	veľmi ťažko rozpustný ¹⁴	96,7	0,31	0
Cun-Fibrisol S	ťažko rozpustný ¹⁵	47,8	2,99	0,078
Fibrisol D 10	ťažšie rozpust. ¹⁶	30,3	1,36	0,017
Brifisol 9	dobre rozpustný ¹³	15,2	2,00	0,034
Tripolyfosfát sodný B/K ⁷	ťažko rozpustný ¹⁵	55,9	0,32	0
Curafos 700 Inst.	veľmi dobre rozpustný ¹²	0	0,87	0,003
Polital M	rozpustný po dlhšom čase ¹¹	1,1	5,73	0,116
Hamine S	veľmi dobre rozpustný ¹²	0	3,63	0
Americký polyfosf. ⁸	rozpustný po dlhšom čase ¹¹	8,4	0,24	0
Pyrofosfát sodný ⁹				
(Poštorná)	veľmi ťažko rozpustný ¹⁴	99,0	0,09	1,460
Hexafosfát sodný ¹⁰	dobre rozpustný	0	0,05	0,117
(Poštorná)	roztok je kaľný ¹⁷			

¹Polyphosphate preparation; ²Solubility in 20% NaCl; ³Unsoluble residues in 20% NaCl; ⁴Moisture content; ⁵Unsoluble residues in water; ⁶Sodium pyrophosphate B/K; ⁷Sodium tripolyphosphate B/K; ⁸American polyphosphate; ⁹Sodium pyrophosphate; ¹⁰hexaphosphate ¹¹soluble after a longer time; ¹²of very good solubility; ¹³of good solubility; ¹⁴of very bad solubility; ¹⁵of bad solubility; ¹⁶of worse solubility; ¹⁷of good solubility, the solution being turbid.

D 10, pyrofosfát sodný B/K a tripolyfosfát sodný B/K, z domácich pyrofosfát sodný. Ich účinnosť je teda vzhľadom na pH rovnaká, v porovnaní s ostatnými polyfosfátmi o niečo vyššia, avšak nespĺňajú požiadavku na kvalitu výrobkov. Hexametafosfát sodný (domáci) má veľmi nízke pH, preto nie je vhodný ako prídavok do mäsa na zlepšenie jeho väznosti.

V tabuľke 4 uvádzame aj komplexotvornú účinnosť polyfosfátových aditív a obsah fosforu. Najvyššiu komplexotvornú účinnosť vykazoval pyrofosfát sodný B/K (86,9 mg CaO/g), potom naše prípravky, najnižšiu má Tari CP-neu a Tari K 4/GP (23,8—28,1 mg CaO/g). Ostatné prípravky sú z tohto hľadiska približne na rovnakej úrovni — komplexotvorná účinnosť 40 mg CaO/g. Pri 0,3 % prídavku polyfosfátu do diela výrobkov a pri ich čiastočnom odbúrání počas technologického procesu množstvo vyviazaného vápnika z výrobku účinkom polyfosfátov je malé. Obsah fosforu v jednotlivých prípravkoch je pomerne vyrovnaný a pohybuje sa v priemere okolo 25 %, resp. vyjadrený ako P₂O₅

Tabuľka 4. Výsledky experimentálneho štúdia komplexotvornej účinnosti, pH a obsahu fosforu polyfosfátových aditív
Table 4. Results of an experimental study on the complex efficiency, pH and phosphor content of polyphosphate additives

Polyfosfátový prípravok ¹	pH	Komple- xotvorná účinnosť ² [mg CaO/ /g]	Fosfor ³ [%]	P ₂ O ₅ [%]
Tari K 4/ GP	7,28	28,1	24,8	56,85
Tari P 22	8,81	44,8	28,0	64,18
Tari CP-neu	7,90	23,8	24,8	56,85
Tari K 2	6,97	32,4	23,5	53,90
Accoline 104	7,05	36,4	26,8	61,43
Pyrofosfát sodný B/K ⁴	9,93	86,9	23,6	54,10
Cun-Fibrisol S	9,43	30,8	25,4	58,23
Fibrisol D 10	10,14	39,2	25,2	57,77
Brifisol 9	8,77	40,6	25,4	58,23
Tripolyfosfát sodný B/K ⁵	9,53	40,6	24,9	57,08
Curafos 700 Inst.	9,18	43,4	26,2	60,06
Polital M	8,44	30,8	24,0	55,02
Hamine S	8,42	35,0	22,0	50,40
Americký polyfosfát ⁶	9,46	63,2	24,3	55,80
Pyrofosfát sodný ⁷	9,80	77,1	22,5	51,58
(Poštorná)				
Hexametafosfát sodný ⁸	3,23	84,1	28,7	65,80
(Poštorná)				

¹Polyphosphate additive; ²Complex efficiency; ³Phosphor; ⁴Sodium pyrophosphate B/K; ⁵Sodium tripolyphosphate B/K; ⁶American polyphosphate; ⁷Sodium pyrophosphate; ⁸Sodium hexametaphosphate.

okolo 57 %. Od priemeru sa odchyľujú Tari P 22 a hexametafosfát sodný a na druhej strane Hamine S a domáci pyrofosfát sodný. V obsahu fosforu medzi našimi a zahraničnými prípravkami nie sú veľké rozdiely.

Na posúdenie vlastností polyfosfátových aditív je dôležité poznať ich približné zloženie. Kvalitatívne rozdelenie polyfosfátových prípravkov, stanovené vzostupnou papierovou chromatografiou, uvádza tabuľka 5. Jednotlivé zložky polyfosfátových aditív sme určili porovnávaním so štandardmi a pomocou R_f hodnôt. Zistili sme, že skúmané prípravky obsahovali tieto zložky:

ortofosfáty ($R_f = 0,65$),
pyrofosfáty ($R_f = 0,33$),
tripolyfosfáty ($R_f = 0,23$),
vyššie polyfosfáty ($R_f = 0$).

Hlavnými zložkami vo väčšine prípravkov sú pyrofosfát sodný a tripolyfosfát sodný. V súčasnosti sa v zahraničí snažia, aby polyfosfátové prípravky tvorili jednoduchšie zmesi, príp. aby to boli iba jednotlivé chemické zlúčeniny. V NSR je povolený napr. iba prídavok pyrofosfátu sodného.

Tabuľka 5. Výsledky experimentálneho štúdia kvalitatívneho zloženia polyfosfátových aditív
Table 5. Results of an experimental study on the qualitative composition of polyphosphate additions

Polyfosfátový prípravok ¹	Ortofosfát ²	Pyrofosfát ³	Tripolyfosfát ⁴	Vyššie kondenz. fosfáty ⁵
Tari K 4/ GP	+	+	—	—
Tari P 22	+	+	+	+
Tari CP-neu	+	+	+	+
Tari K 2	+	+	+	+
Accoline 104	+	+	+	+
Pyrofosfát sodný B/K ⁶	+	+	—	—
Cun-Fibrisol S	—	+	+	—
Fibrisol D 10	—	+	—	—
Brifisol 9	—	+	+	—
Tripolyfosfát sodný B/K ⁷	—	+	+	—
Curafos 700 Inst.	+	+	+	+
Polital M	+	+	+	—
Hamine S	+	+	+	+
Americký polyfosfát ⁸	+	+	+	—
Pyrofosfát sodný ⁹ (Poštorná)	+	+	—	—
Hexametafosfát sodný ¹⁰ (Poštorná)	+	+	+	+

¹Polyphosphate preparation; ²Orthophosphate; ³Pyrophosphate; ⁴Tripolyphosphate; ⁵More condensed phosphates; ⁶Sodium pyrophosphate B/K; ⁷Sodium tripolyphosphate B/K; ⁸American polyphosphate; ⁹Sodium pyrophosphate; ¹⁰Sodium hexametaphosphate.

V tabuľke 6 uvádzame výsledky stanovenia obsahu síranov, olova, ortuti a výskyt ťažkých kovov. Síraný sa vo väčšej miere zistili iba v našich prípravkoch. Ich výskyt sa zdôrazňuje tým, že kyselina fosforečná sa v Moravských chemických závodoch, n. p., závod Poštorná, vyrába vytesňovaním zo svojej soli — fosforečnanu vápenatého — kyselinou sírovou, pričom vzniká síran vápenatý. Pyrofosfát sodný obsahoval 2,32 % síranov, hexametafosfát sodný 2,06 % síranov. Pokiaľ ide o obsah olova, všetky prípravky vyhovujú norme, ktorá povoľuje obsah 10 mg Pb/kg vzorky. Najvyšší obsah olova sme stanovili v prípravku Cun-Fibrisol S, ďalej v Polital M a tripolyfosfáte sodnom B/K. Je zaujímavé, že naše prípravky majú nižší obsah olova ako väčšina zahraničných prípravkov. S výnimkou piatich vzoriek sa ortuť stanovila vo všetkých aditívach, hoci jej obsah v polyfosfátoch podľa normy nie je povolený. Domnievame sa, že je potrebné hľadať určitý nedostatok v norme, ktorá neuvádza metódu stanovenia Hg ani citlivosť. Keď sa použije moderná, vysoko citlivá metóda, získajú sa pozitívne výsledky skoro v každom prípade. V tabuľke 6 uvádzame aj vyhodnotenie stanovenia obsahu ťažkých kovov. Metóda stanovenia je málo presná, pretože intenzita zafarbenia vzorky a štandardu sa voľ-

Tabuľka 6. Výsledky experimentálneho štúdia obsahu síranov, ťažkých kovov, olova a ortuti v polyfosfátových aditívach
Table 6. Results of an experimental study on the content of sulphates, heavy metals, lead and mercury in polyphosphate additives

Polyfosfátový prípravok ¹	Sírany ² [%]	Ťažké kovy ³	Olovo ⁴ [mg/kg]	Ortut ⁵ [mg/kg]
Tari K 4/GP	0,108	—	0,2	0,166
Tari P 22	0,120	+	0,9—1,0	—
Tari CP-neu	0,054	+	0,2—0,3	0,277
Tari K 2	—	+	0,2	—
Accoline 104	0,033	+	0,2—0,3	0,166
Pyrofosfát sodný B/K ⁶	0,135	+	1,4	0,277
Cun-Fibrisol S	0,050	+	2,5	0,222
Fibrisol D 10	0,140	+	1,4	0,495
Brifisol 9	0,018	+	1,4	3,778
Tripolyfosfát sodný B/K ⁷	0,069	+	2,0	0,277
Curafos 700 Inst.	0,047	+	0,9—1,0	—
Polital M	0,175	+	2,0	0,444
Hamine S	—	+	—	—
Americký polyfosfát ⁸	—	+	—	—
Pyrofosfát sodný ⁹ (Poštorná)	2,32	+	0,2—0,3	1,067
Hexametafosfát sodný ¹⁰ (Poštorná)	2,06	+	0,2	0,278

Ťažké kovy vyhovujú norme, ak sú označené znamienkom +, nevyhovujú norme, ak sú označené znamienkom —.¹¹

¹Polyphosphate preparation; ²Sulphates; ³Heavy metals; ⁴Lead; ⁵Mercury; ⁶Sodium pyrophosphate; ⁷Sodium tripolyphosphate; ⁸American polyphosphate; ⁹Sodium pyrophosphate; ¹⁰Sodium hexametafosphate; ¹¹Sign + holds for heavy metals that meet the standard, sign — for those that don't meet the standard.

ným okom ťažko rozlišuje a nedá sa určiť presný obsah ťažkých kovov. Podľa výsledkov všetky vzorky vyhovujú ČSN 57 6099.

V skúmaných vzorkách sme stanovovali aj obsah fluóru. Metóda, ktorú sme použili, je na stanovenie malých množstiev fluóru zrejme nevhodná, pretože sme nezískali reprodukovateľné výsledky, a preto ich ani neuvádzame. Zistili sme však, že obsah fluóru v našich vzorkách je podstatne — 10—20-násobne — vyšší ako vo väčšine zahraničných aditív a vyšší, ako dovoľuje norma. Obsah arzénu sme v našej práci nesledovali. Porovnanie technologickéj účinnosti jednotlivých polyfosfátových prípravkov sme uskutočnili stanovením väznosti bravčového karé prídavkom soli, vody a polyfosfátov. Pokiaľ ide o väznosť mäsa, značným problémom je jeho konštantná akosť. Nie je preto možné stanoviť absolútnu hodnotu účinnosti polyfosfátových aditív, ale iba hodnotu relatívnu, porovnaním s inými prípravkami a kontrolou bez prídavku polyfosfátov. Vo výrobkoch, ktoré sme sledovali, najvyššiu väznosť vody mali výrobky, pri ktorých sme použili pyrofosfát sodný (Poštorná) — 95,3 %, Hamine S — 94,2 %, pyrofosfát sodný B/K — 93,7 % a tripolyfosfát sodný B/K — 92,6 %. Z obchodných prípravkov to ďalej bol Curafos 700 Inst., Polital M

a Fibrisol D 10 — 88 %. Sú to všetko prípravky s vysokou hodnotou pH. Veľmi nízku väznosť vody mal druhý domáci polyfosfát — hexametafosfát sodný — 47,4 %. Túto nízku väznosť spôsobuje veľmi nízka hodnota pH, takže vplyv pH prevláda nad pozitívnym špecifickým účinkom fosfátových iónov. Kontrolná vzorka bez prídavku polyfosfátov vykazovala 67,3 % väznosť (tab. 7).

Tabuľka 7. Výsledky experimentálneho štúdia väznosti vody jednotlivých polyfosfátových aditív

Table 7. Results of an experimental study on water binding capability of the respective polyphosphate additives

Polyfosfátový prípravok ¹	Väznosť vody ² %
Tari K 4/GP	79,6
Tari P 22	80,4
Tari CP-neu	83,1
Tari K 2	89,9
Accoline 104	80,5
Pyrofosfát sodný B/K ³	93,7
Cun-Fibrisol S	79,4
Fibrisol D 10	87,9
Brifisol 9	85,4
Tripolyfosfát sodný B/K ⁴	92,6
Curafos 700 Inst.	88,8
Polital M	88,0
Hamine S	94,2
Americký polyfosfát ⁵	84,5
Pyrofosfát sodný ⁶ (Poštorná)	95,3
Hexametafosfát sodný ⁷ (Poštorná)	47,4
Kontrola ⁸	67,3

¹Polyphosphate preparation; ²Water binding capability; ³Sodium pyrophosphate B/K; ⁴Sodium tripolyphosphate B/K; ⁵American polyphosphate; ⁶Sodium pyrophosphate; ⁷Sodium hexametafosphate; ⁸Control.

Pri analýze vzoriek uvedených polyfosfátových prípravkov sme sa orientovali i na porovnanie akosti a vlastností domácich prípravkov so zahraničnými. Prítom sme zistili:

1. Zrnitosťou sa domáce a zahraničné prípravky nelíšia. Pokiaľ ide o rozpustnosť, domáci pyrofosfát sodný je menej rozpustný ako väčšina zahraničných prípravkov, roztok hexametafosfátu sodného je značne zakalený.

2. Hodnotou pH vyhovuje technologickým požiadavkám z domácich prípravkov iba pyrofosfát sodný, kým hexametafosfát sodný má veľmi nízke pH (3,23), a preto nie je vhodný ako prídavok do mäsa na zlepšenie jeho schopnosti viazať vodu.

3. Komplexotvorná účinnosť domácich prípravkov je vyššia ako zahraničných.

4. Kvalitatívne zloženie a obsah fosforu sú v našich i zahraničných prípravkoch podobné.

5. Z technologického hľadiska (zvýšenie väznosti vody) vyhovuje z našich prípravkov iba pyrofosfát sodný, ktorý touto vlastnosťou prevyšuje aj väčšinu zahraničných prípravkov.

6. Dosť značné rozdiely medzi našimi a zahraničnými prípravkami sú v obsahu nečistôt. Obsah olova, ortuti a ťažkých kovov je podobný, dokonca v niektorých prípadoch i nižší ako v zahraničných prípravkoch, ale množstvo síranov je v našich prípravkoch dosť vysoké a predovšetkým obsah fluóru je podstatne vyšší ako v zahraničných prípravkoch. Preto naše preparáty pred používaním ako aditíva do výrobkov by bolo potrebné zbaviť uvedených látok.

Literatúra

1. Technické podmínky TPD-16-405-60 — Pyrofosforečnan sodný normálny technický. Moravské chemické závody, n. p., závod Poštorná.
2. DUBRAVICKÝ, J. — STRMISKOVÁ, G. — BARTEKOVÁ, Z. a kol.: Fortifikačné aditíva. II. Výskumná správa — P/1977-43. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1977, 108 s.
3. BABEJ, J.: Metódy vyšetrovania vlastností polyfosfátov pre výrobu mäsových výrobkov. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1978, s. 49.
4. Technické podmínky TPD-16-402-60 — Hexafosfát sodný technický. Moravské chemické závody, n. p., závod Poštorná.
5. Technické podmínky TPD-16-403-60 — Pyrofosforečnan sodný stredný, technický. Moravské chemické závody, n. p., závod Poštorná.
6. DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977.
7. BYSTRÁ, K.: Kvalitativní průkaz cizorodých a přirozených fosfátů v mase a masných výrobcích. Brno, VÚMP 1975.
8. KLÍMA, D. — VESELÁ, V.: Prům. Potravin, 24, 1973 s. 108.

Изучение свойств некоторых зарубежных и отечественных полифосфатных препаратов, используемых в мясной промышленности

Резюме

В предлагаемой вниманию читателя работе мы приводим результаты экспериментального изучения некоторых физических, химических и технологических свойств рассматриваемых полифосфатных препаратов. При анализе образцов мы ориентировались и на сравнение качества и свойств доступных отечественных препаратов с лучшими зарубежными образцами. Мы выявили, что пирофосфат натрия (Пошторна, в.п.) по своей чистоте удовлетворяет требованиям ЧСН 57 6099, за исключением содержания флуора, так что после соответствующей очистки он мог бы быть использован в мясных продуктах.

The study of properties of some made abroad and domestic polyphosphate preparations used in meet industry

Summary

In this contribution there are presented results of an experimental study of some physical, chemical, as well as technological properties of polyphosphate preparations. In analysing the samples we have also compared the quality and properties of domestic available preparations with top-quality preparations made abroad. We have found that, as far as purity is concerned, sodium pyrophosphate (Poštorná, n. e.) meets the requirements of the Czechoslovak Standard 57 6099, except its content of fluor, and that after its purification it could be administered into meet products.