

# Niektoré výsledky z úpravy atmosféry v skladovej technológii

V. TVAROŽEK, G. PONGRÁCZ

V tomto pojednaní zaoberáme sa len problematikou regulácie ovzdušia v skladoch ovocia a zeleniny na základe našich výskumných prác v roku 1967.

Vieme, že predĺženie skladovateľnosti ovocia a zeleniny závisí od skladovacích podmienok pre určitú surovinu tak, aby sa dynamické procesy v nej odohrávajúce znížili na minimum a priblížili sa pritom k rovnovážnemu stavu.

Je známe, že v živých organizmoch sa odohráva každú sekundu boj o udržanie rovnovážneho stavu medzi jedincom a prostredím. Tento boj sa nekončí v potravinárskych surovinách ani v pozberovom štádiu, kedy sa tieto nachádzajú v tzv. stave hemibiózy, t. j. v štádiu, ktoré je na rozhraní životných procesov.

Ak sa poruší rovnováha dynamických procesov v postvegetačnom štádiu, nastáva predovšetkým dezorientácia enzymatických procesov, ktorá má za následok mnoho skrytých a zjavných zmien a v konečných fázach odumieranie buniek, tkanín a celých partií ovocia a zeleniny.

Pri výskume ovocia a zeleniny sme v roku 1967 zamerali pozornosť na 3 takéto skupiny nežiadúcich pochodov:

- Prvú skupinu tvoria už spomenuté metabolické zmeny,
- druhá skupina zahrňuje patogénne zmeny fyziologické,
- tretia skupina obsahuje patogénne zmeny mikrobiologické.

Tažiskom našej práce boli pokusy s predlžovaním úchovy ovocia a zeleniny pomocou upravenej atmosféry podľa princípov zdokonaleného chladiarenského skladovania, udržiavaním stabilného zloženia vzduchu so špeciálne upraveným pomerom jednotlivých plynných zložiek (ako sú napr. CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> alebo aj aerosoly atď.).

Tieto práce sme riešili dvojakým spôsobom:

Pokusmi v plynotesných priestoroch s regulovanou klimatizáciou, vzduchotechnikou a upravenou atmosférou, za použitia príslušných telemetrických a autoregulačných aparátúr,

pokusmi pod obalmi z plastických fólií, ktorými sa tiež upraví ovzdušie vnútri obalu.

Doterajšie výsledky experimentálneho i distribučného skladovania ovocia a zeleniny v drobnom balení v PE, ktoré sa robí už dlhší čas, sú priaznivé.

Získané poznatky sme uplatnili pri našich pokusoch s veľkými nákladovými jednotkami.

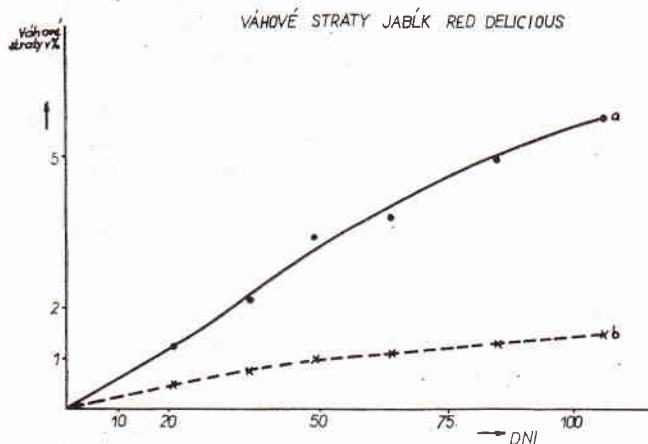
Výsledky našich pokusov s overením možností prevádzkového využitia plastických fólií na veľké nákladové jednotky ovocia a zeleniny ako prostriedku, ktorým sa reguluje respirácia, resp. transpirácia suroviny a chemické zloženie ovzdušia vnútri obalu, sú veľmi priaznivé a poskytujú spoľahlivú záruku, že sa táto technológia môže uplatniť v praxi s veľkým ekonomickým efektom už v nastávajúcej skladovacej sezóne.

Prvým predpokladom úspešného uplatnenia tejto technológie je správne načasovanie zberu. (Výber sort biologicky spôsobilých na dlhodobé skladovanie považujeme za samozrejmy predpoklad každej skladovacej technológie.)

V štádiu fyziologickej zrelosti ovocia treba denne sledovať intenzitu dýchania plodov u všetkých sort určených na dlhodobé skladovanie.

Teoreticky si môžeme intenzitu dýchania znázorniť grafom vyjadrujúcim príjem  $O_2$  a výdaj  $CO_2$ , pričom pre stanovenie správneho času zberu je práve zaujímavý dolný inflexný bod krivky  $CO_2$ , resp. charakteristická náhla zmena respiračného koeficientu.

Napriek tomu, že na pokusy použitá surovina bola už v štádiu konzumnej zrelosti, rozdiely medzi voľným chladiarenským skladovaním a chladiarenským skladovaním pod PE-fóliou (rozdiely medzi kontrolou a pokusom) boli zrejmé a vyplývajú z grafu 1 v prospech druhého spôsobu. Straty pod PE boli cca 3–4-krát nižšie ako u kontroly.



Graf 1.

Uvedené hodnoty platia pre nákladové jednotky jablák odrody Red Delicious na normalizovanej palete  $1200 \times 800$  mm v normalizovaných drevených kľetkách o rozmeroch  $600 \times 400 \times 360$  mm prikrytých PE-fóliou hrúbky 0,05 mm. Ukázalo sa, že stačí jednoduché zrolovanie a zafaženie prečnievajúcej časti fólie mimo nákladovú jednotku.

Pri pokuse po predchádzajúcej aklimatizácii plodov sme teplotu samotného materiálu znížili až na  $2^\circ C$ . Po prikrytí suroviny fóliou sa zvýšila teplota na  $3^\circ C$  pod PE fóliou. Súčasne sa priaznivo zvýšila relatívna vlhkosť, a to z vonkajších 75 % až na 100 % pod fóliou.

T a b u l k a 1.  
Priepustnosť niektorých plastických fólií pre plyny

| Fólia        | Hrúbka<br>fólie<br>v mm | Priepustnosť pre                          |   |  |
|--------------|-------------------------|---|---|--|
|              |                         | H <sub>2</sub> O<br>v g/m <sup>2</sup> .d | CO <sub>2</sub><br>v ml/m <sup>2</sup> .d | O <sub>2</sub><br>v ml/m <sup>2</sup> .d |
| Polyamid     | 0,04                    | 50,0                                      | 8,1                                       | 1,3                                      |
| Polyetylén   | 0,04                    | 0,9                                       | 90,0                                      | 16,0                                     |
| Pliofilm     | 0,035                   | 1,5                                       | 6,0                                       | 1,0                                      |
| Saran        | 0,019                   | 0,8                                       | 0   | 0  |
| Etylcelulóza | 0,076                   | —   | 328,0                                     | 43,0                                     |

Jednou z hlavných funkcií plastických fólií použitých pri skladovaní ovocia je ochrana pred výparom a vädnutím. Priepustnosť fólie pre vodnú paru má byť preto malá. Druhou dôležitou funkciou je regulácia zloženia vnútornej atmosféry. Obsah kyslíka vo vzduchu pod fóliou má byť nižší, avšak nemá klesnúť pod 3 %, obsah kyslíčnika uhličitého nesmie prekračovať hranicu 12 %.

Pomocou takých plastických fólií, ktoré majú permeabilitu pre CO<sub>2</sub> vyššiu ako pre O<sub>2</sub>, možno priaznivo ovplyvňovať atmosféru vo veľkých nákladových jednotkách za predpokladu dodržania príslušných klimatotechnologických parametrov. V priebehu tohto skladovania samozrejme nesmie nastať kolísanie alebo zvrátenie ustálenej teploty.

Paralelne s týmito pokusmi sa konali skúšky úchovy potravinárskych surovín a výrobkov v hermetických priestoroch. Je známe, že tieto práce predkladajú klimatizované priestory dostatočne hermetické s príslušnou vzducho-technikou, autoregulačnými dózovacími absorpčnými a telemetrickými aparatúrami na udržiavanie stabilného chemického zloženia ovzdušia so špeciálne upraveným pomerom jednotlivých plynných zložiek.

Pretože našou úlohou je aj rozšírenie doteraz chudobného sortimentu dlhodobe skladovaných druhov ovocia a zeleniny predbežne aspoň o 2 druhy (stolové hrozno a zeleninová paprika), ktoré zvlášť silno podliehajú mikrobiálnym vplyvom, zamerali sme úpravu atmosféry v tejto fáze výskumu na aplikáciu fungicídne účinných látok vo forme aerosolov, čiže bez priameho dotyku. Tieto aplikácie sú možné len v hermetických priestoroch, za súčasnej regulácie atmosféry a preto ich aj zahrňujeme do tohto úseku. Podklady pre experimentálne práce v upravenom ovzduší nám poskytla minuloročná literárna štúdia venovaná tejto problematike (Bystrická-Tvarožek: „Automatizácia a výskum nových technologických metód skladovania potravinárskych surovín a výrobkov“).

Nepriaznivým mikrobiálnym vplyvom na surovinu počas skladovania sa môže predchádzať dvoma cestami.

Predovšetkým je potrebné zamerať pozornosť na výber vhodných sort vzduchujúcich vníkaní a šíreniu infekcie, čo je v súvislosti napr. s kvalitou voskového povlaku na šupke plodov ako aj so silou tejto šupky, s obsahom antokyanových farbív v plodoch atď.

Súčasne je nevyhnutné hľadať možnosti úpravy prostredia i skladovanej suroviny vhodnou fungicídnu ochrannou látkou:

- potravinársky nezávadnou,
- metabolizmus nezvyšujúcou,




surovinu nepoškodzujúcou  
a na patogénne mikróby dostatočne účinnou.

Zo všadeprítomných mikroorganizmov sa na potravinárskych surovinách svojimi zhubnými účinkami uplatňujú najmä huby (Fungi), a to plesne, baktérie a kvasinky. Medzi najlepšie fungicídne látky patria nesporné izotiokyanáty (ďalej ITK). Pre ich vysokú účinnosť, lacnú výrobu, jednoduchú aplikáciu a veľkú prchavosť je pole využitia ITK skutočne široké. Vychádzajúc z poznatkov, ktoré nadobudli pracovníci katedry organickej chémie a katedry technickej mikrobiológie SVST, ktorí sa už vyše 10 rokov zaoberajú štúdiom vplyvov alifatických a aromatických ITK na rozmnožovanie, rast a metabolizmus mikroorganizmov a ktorí sa venovali syntéze známych i nových ITK, začali sme výskum možností využitia týchto látok pri úchove potravín.

Aplikácia ITK v potravinárstve však naráža na ich vedľajšie účinky a preto treba predpokladať záporné stanovisko zdravotníckych orgánov. Aj keby sa totiž dokázala neškodnosť určitých ITK pre zdravie človeka, trvalo by ešte dlho, pokiaľ by zdravotníci dali svoj súhlas. To by prakticky znamenalo, že ITK by sa v potravinárstve mohli použiť tak najskôr za 6–8 rokov.

V snahe obísť možné záporné stanovisko zdravotníckych zložiek by sa malo dokázať, že silno volatilné ITK za pomerne krátky čas aj tak vyprchajú z exponovaných potravín alebo nájsť spôsob (teplo, vetranie, podtlak, atď.) na 100-percentné odstránenie ich reziduí.

Najprv bolo potrebné vybrať z cca 300 t. č. známych ITK najvhodnejšie. Po preskúmaní ich vlastností vybrali sme pre naše výskumné práce nasledovné tri:

1. benzylizotiokyanát  $C_8H_7NS$ ,   $CH_2-N=C=S$
2. p-brómbenzylizotiokyanát  $C_8H_6NSBr$ ,  $Br$ —— $CH_2-N=C=S$
3. p-brómfenylizotiokyanát  $C_7H_4NSBr$ ,  $Br$ —— $N=C=S$

Prvý z nich — benzylizotiokyanát — sme si vybrali preto, lebo sa vyskytuje aj v prírode, napr. v semenách rastliny *Trofeolum majus*. Lin., ktorá sa v niektorých oblastiach strednej Európy konzumuje ako zelenina. Táto okolnosť by mohla podporiť schválenie uvedenej látky ako fungicídneho prostriedku v potravinárstve. Ďalšie dva a to p-brómbenzylizotiokyanát a p-brómfenylizotiokyanát majú veľmi intenzívne fungicídne účinky so širokým spektrom účinnosti.

Po sérii pokusov s týmito látkami sme si overili náš predpoklad, že dostatočne účinné koncentrácie ITK na ničenie plesní vyvolávajú nežiaduce zmeny na surovine. Pritom sme získali prekvapujúci poznatok, že kým sa vedľajšie účinky na niektorých potravinách prejavujú silne, iné druhy zostávajú nepoškodené, ba zdá sa, na prvý pohľad, ako by im ITK bolo prospešné.

Porovnanie hlavných a vedľajších účinkov ITK ukazuje tabuľka 2. Rôzne koncentrácie ITK uvedené v tabuľke sa dosiahli splynovaním. Vedľajšie účinky na potravinách sa prejavili v dôsledku permanentnej aplikácie činidla. Z tabuľky vidíme, že najstabilnejšie voči vedľajším účinkom ITK sú slivky, rajčiaky a mäsové výrobky, na ktorých sme nepozorovali žiadne morfológické, ani anatomické zmeny.

V ďalších sériách pokusov sme pre nežiaduce vedľajšie účinky vylúčili benzylizotiokyanát a p-brómbenzylizotiokyanát a v ďalších výskumných prácach sme pokračovali len s jednou látkou — s p-brómfenylizotiokyanátom.

P-brómfenylizotiokyanát (ďalej PBFI) o molekulovej váhe 214,086 a bodu topenia 60–62 °C sa vyrába bromáciou acetanilidu a kyslou hydrolyzou získaný p-brómanilínhydrochlorid sa podrobí reakcii s tiofosgénom. PBFI tvorí biele až žltasté ihličky anizovej vône. Je dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách, nerozpustný vo vode. S kyselinami a alkáliami sa rozkladá hlavne za tepla pri dlhšom pôsobení. Najstabilnejší je okolo pH 7. S alkoholmi reaguje zvlášť za tepla za tvorby príslušných tiouretánov.

- Táto látka má okrem svojej vysokej účinnosti na plesne ešte ďalšie výhody:
- je látkou silne volatilnou,
  - má celkom príjemnú vôňu,
  - používa sa ako liečivo (pod označením Trychogitocit Spofa),
  - jej toxicita je dôkladne preskúmaná.

Po ukončení výberu najvhodnejšieho ITK z hľadiska využitia pri úchove potravín sme sa pokúsili vyskúšať vplyv PBFI na aktivitu niektorých vybraných enzýmov. Jablká Red Delicious sme uložili do dvoch hermetických skri-

Tabuľka 2.  
Porovnanie hlavných a vedľajších účinkov ITK

| Surovina                                  | Vedľajšie účinky ITK – koncentrácia 23 mg/m <sup>3</sup> |                              |                              |
|---|--|------------------------------|------------------------------|
|   | p-brómfenyl ITK  | p-brómbenzyl ITK             | benzyl ITK                   |
| jablká                                    | zhnednutie, váh. straty                                  | zhnednutie, váh. straty      | zhodnotenie                  |
| slivky                                    | žiadne zmeny   | žiadne zmeny                 | zhoršená chuť                |
| jahody                                    | zhodnotenie  | zhodnotenie                  | zhodnotenie                  |
| citróny                                   | farba, konzist. zhoršená                                 | farba, konzist. zhoršená     | celkové zhoršenie kvality    |
| pomaranče                                 | farba zhoršená   | farba zhoršená               | farba, chuť zhoršená         |
| rajčiaky                                  | žiadne   | žiadne                       | žiadne                       |
| paprika                                   | sčervenanie  | prezrievanie                 | prezrievanie                 |
| mäkké mäsové výrobky                      | žiadne   | žiadne                       | žiadne                       |
| Účinné koncentrácie ITK na ničenie plesní |  |                              |                              |
| Botrytis cin.                             | 100 mg/m <sup>3</sup> .4hod.                             | 250 mg/m <sup>3</sup> .4hod. | 500 mg/m <sup>3</sup> .4hod. |
| Plesen prepar. z povrchu jablka           | 50 mg/m <sup>3</sup> .4hod.                              | 150 mg/m <sup>3</sup> .4hod. | 300 mg/m <sup>3</sup> .4hod. |

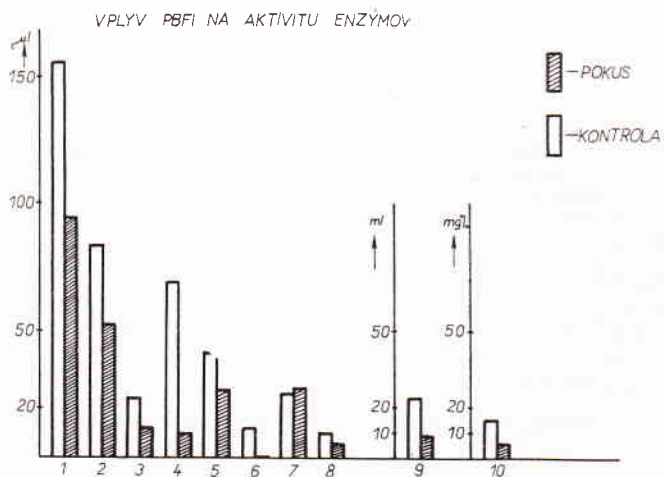
niek (pokus a kontrola) vytemperovaných na 5 °C. Koncentrácia PBFI v pokusnej skrinke bola 25 mg/m<sup>3</sup>. Po 40 dňoch sme odmerali aktivitu enzýmov v jablkách pokusnej i kontrolnej vzorky (tab. č. 3 a graf č. 2).

Aktivita enzýmov 1–8 je vyjadrená v spotrebe resp. výdaja O<sub>2</sub> v mikrolitroch za 30 minút — Q<sub>0<sub>2</sub></sub><sup>30</sup>, (Warburgovým prístrojom), enzým 9 v ml spotreby 0,01 N roztoku NaOH (titračná metóda) a enzým 10 v mg % Ph na 100 mg sušiny (kolorimetrická metóda).

Označenie enzýmov na grafe 2 (1–10) je zhodné s označením enzýmov v tab. 3.

Tabuľka 3.  
Vplyv PBFI na enzymatickú aktivitu jabĺk

| En z ý m y                          | Aktivita enzýmov |          | Substrát       | Účel sledovania                                       |
|-------------------------------------|------------------|----------|----------------|---|
|                                     | Pokus            | Kontrola |                |   |
| 1. Cytochrómoxi-<br>dáza            | 95               | 156      | Kys. askorbová | Dýchanie jabĺk  |
| 2. Askorbáza                        | 53               | 84       | Kys. askorbová | Úbytok vitamínu C                                     |
| 3. Lakkáza                          | 12               | 24       | Hydrochinón    | Chuťové zmeny,<br>zhnednutie                          |
| 4. Krezoláza                        | 10               | 70       | Krezol         | Chuťové zmeny,<br>zhnednutie                          |
| 5. Tyrozináza                       | 27               | 42       | Pyrokatechin   | Chuťové zmeny,<br>zhnednutie                          |
| 6. Lipooxidáza                      | 0                | 12       | Kys. linolová  | Chuťové a farebné<br>zmeny, kvalita<br>voskovej blany |
| 7. Kataláza                         | 28               | 26       | Peroxid vodíka | Oxidačné pochody                                      |
| 8. Dehydrogenáza<br>kys. jantárovej | 6                | 10       | Jantaran sodný | Cyklus kys. citrón.                                   |
| 9. Hexokináza                       | 9                | 24       | Glukóza        | Odbúravanie glukózy                                   |
| 10. ATP-áza                         | 6                | 15       | ATP            | Energetické zmeny                                     |



Graf 2.

Z tabuľky 3 a grafu 2 vidieť, že aj pomerne nízka koncentrácia PBFI vyvoláva značné zníženie aktivity väčšiny enzýmov v jablkách.

Mohlo by sa zdať, že PBFI je veľmi toxický, ale v skutočnosti to nie je tak. Napr. pokusy uskutočnené na SVŠT v Bratislave dokazujú, že až jednogramové dávky PBFI podávané myšiam per os na 1 kg telesnej váhy vyvolávajú usmrtenie na 50 %. To by sa rovnalo 70–80 gramom PBFI pre dospelého človeka (pre porovnanie LD-50 kuchynskej soli je len cca 5-krát vyššia).

Najvhodnejšia aplikácia ITK pri úchove potravín je taká, pri ktorej ich



kladné vlastnosti t. j., fungicidny účinok, spomalenie metabolických procesov atď. silne dominujú nad prípadnými nežiadúcimi vedľajšími účinkami (zhnednutie, vysušenie, váhové straty atď.). Princiipiálne poznáme tieto spôsoby aplikácie ITK:

- priamym dotykom (natieranie, zmáčanie),
- bez priameho dotyku (splynovaním, voľným vyprchávaním),
- permanentne,
- nárazove.

Formu dotykovej aplikácie PBFI sme rýchle vylúčili ako nevhodnú. Pre vyskúšanie sme pripravili jeho olejový roztok. Po nanesení tohto roztoku na povrch a rez jablka sme konštatovali, že za určitý čas nastanú na miestach dotyku ireverzibilné degeneratívne zmeny. Po vyskúšaní rôznych koncentrácií sme dospeli k záveru, že niet takej koncentrácie PBFI aplikovanej priamym dotykom, ktorá by plesne usmrtila a ovocie, resp. zeleninu pritom nepoškodila.

Ďalej sme sa zaoberali len s bezdotykovými aplikáciami PBFI, a to najprv permanentným spôsobom. Fungicidnu látku sme rozpustili v rastlinnom oleji, ako v indiferentnom rozpúšťadle a nechali sme ju voľne odparovať. Toto sme naniesli na filtračný papier. Olej sme zvolili ako rozpúšťadlo z toho dôvodu, aby sa čas vyparovania z filtračného papiera predĺžil. Tento spôsob voľného odparovania z filtračného papiera sa neosvedčil pre nedostatočné fungicidné účinky takto aplikovaného PBFI.

Bolo teda potrebné zistiť fungicidné účinky PBFI v olejových roztokoch, a to v uzavretom systéme a v otvorenom systéme, v menších a väčších objemoch, v rôznych koncentráciách a s rôznymi odparovacími plochami činidla. Vzhľadom na to, že 100 % -ný účinok kryštallického PBFI na usmrtenie plesni sa dosahoval bez dotyku len v objemoch do 20 litrov uzatvoreného systému, sme pozorovanie účinkov rôznych koncentrácií PBFI uskutočnili v 25 litrových sklenených vaničkách.

Tabuľka 4.  
Vplyv PBFI na rýchlosť rastu plesní

| Koncentr. PBFI<br>(olej. roztok) | 48-hod. inkubácia      |     | 24-hod. inkubácia      |     | 0-hod. inkubácia       |     |
|----------------------------------|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|
|                                  | doba oneskor.<br>rastu |     | doba oneskor.<br>rastu |     | doba oneskor.<br>rastu |     |
|                                  | dní                    | dní | dní                    | dní | dní                    | dní |
| 0 %                              | 1,5                    | 0   | 2,5                    | 0   | 4,0                    | 0   |
| 2,5 %                            | 2,0                    | 0,5 | 3,0                    | 0,5 | 4,5                    | 0,5 |
| 5,0 %                            | 3,0                    | 1,5 | 4,0                    | 1,5 | 6,0                    | 2,0 |
| 7,5 %                            | 3,0                    | 1,5 | 4,5                    | 2,0 | 6,0                    | 2,0 |
| 10,0 %                           | 3,0                    | 1,5 | 4,5                    | 2,0 | 6,0                    | 2,0 |
| 12,5 %                           | 3,0                    | 1,5 | 5,0                    | 2,5 | 7,0                    | 3,0 |
| 15,0 %                           | 3,0                    | 1,5 | 5,0                    | 2,5 | 7,0                    | 3,0 |
| 17,5 %                           | 4,0                    | 2,5 | 5,0                    | 2,5 | 7,0                    | 3,0 |
| 20,0 %                           | 5,0                    | 3,5 | 6,0                    | 3,5 | 7,5                    | 3,5 |
| 23,0 %                           | 5,5                    | 4,0 | 6,5                    | 4,0 | 8,0                    | 4,0 |
| Kryšt. PBFI                      | 5,5                    | 4,0 | 7,0                    | 4,5 | 9,0                    | 5,0 |

V tab. 4 vidieť dobu a oneskorenie rastu plesní následkom fungicidných účinkov PBFI v konc. 0–23 % (nasýtený roztok), resp. kryšt. PBFI (bez olej.

rozpúšťadla). Plesne boli preparované z povrchu jablka, naočkované na Sabouraudový agar a inkubované v termostate pri 24 °C 0, 24 a 48 hodín.

Olejový roztok v množstve 10 ml sa voľne odparoval z misiek s voľným povrchom 80 cm<sup>2</sup>. Z tabuľky vidíme, že 100 %-ný účinok sa nedosiahol, avšak zvyšujúcimi sa dávkami PBFI sa spomalil rast plesní dvoj- až štvornásobne oproti kontrole. Pretože ani po zvýšení množstva olejového roztoku PBFI a po zväčšení odparovacej plochy sme nedosiahli 100 %-ný účinok, t. j. inhibovanie, resp. usmrtenie plesní, dospeli sme k záveru, že olejový roztok, resp. kryštalický PBFI účinkuje bez priameho dotyku voľným vyprchávaním len v objemoch do 20 litrov.

S kryštalickým PBFI sme potom vyskúšali v tomto objeme vedľajšie nežiadúce účinky na rôzne druhy ovocia a zeleniny ako aj na mäkké mäsové výrobky.

Pre zaujímavosť ešte uvádzame výsledky mikrobiologických rozborov mäkkých mäsových výrobkov po pôsobení kryštalického PBFI v uzavretom 25-litrovom objeme pri 1 °C.

Tabuľka 5.  
Predĺženie účovy mäkkých mäsových výrobkov pomocou PBFI

| Rozbory                | 7 dní    |       | 14 dní   |       | 21 dní                  |         |
|------------------------|----------|-------|----------|-------|-------------------------|---------|
|                        | kontrola | PBFI  | kontrola | PBFI  | kontrola                | PBFI    |
| Celkový počet zárodkov | 27.000   | 1.300 | 80.000   | 3.400 | 35.000.000              | 500.000 |
| Koliformné zárodky     | 0        | 0     | 0        | 0     | 0                       | 0       |
| Plesne                 | 10       | 0     | 200      | 0     | makroskop.<br>viditeľné | 0       |
| Konzumovateľnosť       | áno      | áno   | nie      | áno   | nie                     | nie     |

Z tabuľky 5 vidieť, že mäkké mäsové výrobky následkom fungicídneho účinku PBFI sa udržali v konzumovateľnom stave až 14 dní, t. j. skladovateľnosť sa predĺžila na dvoj- až trojnásobok.

Ďalej sme vyskúšali permanentnú aplikáciu PBFI s inými rozpúšťadlami, z ktorých ako veľmi účinný sa ukázal etanol v 70 %-nej koncentrácii. Tu vlastne už išlo o interakciu dvoch zúčastnených činidiel: PBFI a etanolu. Žiaľ, toto činidlo (etanolový roztok PBFI) urýchľuje zrenie ovocia a má aj iné záporné vlastnosti (výbušnosť, horľavina).

Zaujímavé výsledky sme získali pri súčasnej aplikácii dvoch kryštalických fungicídnych látok. Pomocou interakcie kryštalického PBFI a thymolu sme dosiahli usmrtenie plesní aplikáciou bez priameho dotyku aj v 25-litrovom objeme. Pritom samostatne účinkujúci PBFI zastavil rast plesní do výšky (do šírky len spomalil), THYMOL naopak zastavil ich rast do šírky. Ich spoločný účinok bol 100 %-ný – avšak vedľajšie účinky sa surovinu boli nepriaznivé.

Ako najvhodnejší spôsob aplikácie PBFI pre naše účely sa ukázalo splynovanie tohto činidla v uzavretom systéme. Plesne boli inhibované alebo usmrtené už pomerne malými dávkami, resp. nízkymi koncentráciami PBFI. Splynovanie PBFI sme praktizovali pomocou metaldehydu (tzv. tuhého liehu), ktorý zhorí bez zvyšku na CO<sub>2</sub> a vodnú paru. Tento spôsob sa zdal byť aj



Tabuľka 6.

Vplyv rôznych koncentrácií PBFI na rast vybraných plesní

| Koncentrácia PBFI      |                              | 20mg/m <sup>3</sup> |     | 50mg/m <sup>3</sup> |     | 100mg/m <sup>3</sup> |     | 250mg/m <sup>3</sup> |     | 500mg/m <sup>3</sup> |    | 750mg/m <sup>3</sup> |   | 1000mg/m <sup>3</sup> |   |
|------------------------|------------------------------|---------------------|-----|---------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|----|----------------------|---|-----------------------|---|
| Plesne                 | Čas expo-<br>zície<br>v hod. | 2                   | 4   | 2                   | 4   | 2                    | 4   | 2                    | 4   | 2                    | 4  | 2                    | 4 | 2                     | 4 |
|                        |                              |                     |     |                     |     |                      |     |                      |     |                      |    |                      |   |                       |   |
| Aspergillus niger      |                              | ***                 | *** | **                  | *   | *                    | —   | *                    | —   | *                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Aspergillus oryzae     |                              | ***                 | *** | **                  | *   | *                    | —   | *                    | —   | *                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Botrytis cinerea       |                              | ***                 | *** | **                  | *   | *                    | —   | —                    | —   | —                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Fusarium sambucinum    |                              | ***                 | *** | *                   | *   | *                    | —   | —                    | —   | —                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Monilia laxa           |                              | ***                 | *** | **                  | **  | **                   | *   | **                   | *   | *                    | *  | —                    | — | —                     | — |
| Neurospora sitophila   |                              | ***                 | *** | **                  | **  | **                   | *   | **                   | *   | *                    | *  | —                    | — | —                     | — |
| Paecilomyces           |                              | ***                 | *** | ***                 | **  | **                   | **  | *                    | *   | *                    | *  | —                    | — | —                     | — |
| Penicillium roqueforti |                              | ***                 | *** | **                  | *   | *                    | —   | *                    | —   | *                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Rizophus oryzae        |                              | ***                 | *** | **                  | *   | **                   | —   | *                    | —   | *                    | —  | —                    | — | —                     | — |
| Trichoderma koningii   |                              | ***                 | *** | ***                 | *** | ***                  | *** | ***                  | *** | ***                  | ** | **                   | * | *                     | — |

\*\*\* normálny rast,

\*\* oslabený rast,

\* veľmi slabý rast,

— žiadny rast

z toho dôvodu dobrý, že sa ním zvyšovala vlhkosť v uzavretom priestore, ako aj obsah  $\text{CO}_2$  v atmosfére. Pretože však permanentné aplikácie splynovaného PBFI vyvolávali na ovocí a zelenine nežiadúce vedľajšie účinky, aplikáciu tohto spôsobu sme vyhradili pre mäkké mäsové výrobky.

Na základe záporných dôsledkov permanentnej aplikácie PBFI na ovocie a zeleninu, vytýčili sme si pre ďalší výskum iný smer: nárazovú bezdotykovú aplikáciu.

Predovšetkým bolo potrebné nájsť účinnú koncentráciu PBFI v závislosti od času nárazu tak, aby plesne boli usmrtené, ale potraviny ešte nepoškodené.

Postup bol plánovaný takto: Šokovať materiál 2–4-hodinovou nárazovou expozíciou PBFI (bez dotyku) v účinnej koncentrácii, potom ho presunúť do vopred vysterylizovaného priestoru.

Optimálne koncentrácie PBFI sme vyskúšali na 10 druhoch presne identifikovaných plesní a stanovili sme účinné koncentrácie PBFI pre tieto naočkovaním na Sabouraudový agar pri 2 a 4 hodinových expozíciách (tab. 6).

Z tabuľky 6 vidieť, že následkom splynovaného PBFI, koncentrácie  $1000 \text{ mg/m}^3$  za 4 hodiny bola usmrtená aj najodolnejšia z použitých plesní — *Trichoderma koningii*. Ďalej veľmi odolná pleseň *Paecilomyces*, ktorá vydrží 60 minút zahrievania pri teplote  $75^\circ\text{C}$  a minútu pri  $85^\circ\text{C}$ , už pri koncentrácii PBFI  $750 \text{ mg/m}^3$  neprežila 4 hodiny.

Za účelom zistenia vedľajších nepriaznivých výsledkov pri krátkych expozíciách PBFI na ovocí a zelenine, sme exponovali 6 druhov ovocia a zeleniny (jablká, slivky, marhule, maliny, rajčiaky, paprika). Vzorky sme vložili do chladnej miestnosti (pri  $2^\circ\text{C}$ ), a to jednu časť voľne a druhú časť do upravenej atmosféry ( $2\%$   $\text{CO}_2$ ) s relatívnou vlhkosťou nad  $95\%$ . Po piatich týždňoch sme pokus ukončili s nasledovnými výsledkami:

**Maliny** — splesnivené následkom sekund. infekcie (skladový priestor nebol sterilizovaný), avšak oproti kontrole sa znehodnotili cca o 14 dní neskôršie. Po piatich týždňoch neboli už súčasťou konzumu.

**Marhule** — udržali si svoju konzistenciu prekvapujúco až do konca pokusu, avšak znehodnotili sa následkom silného zhnednutia pokožky.

**Jablká** — zhnedli, ale inak neboli poškodené.

Pre tieto 3 druhy sa teda aplikácia PBFI ukázala ako nevhodná.

**Slivky** — zostali nepoškodené.

**Paprika** — v atmosfére  $\text{CO}_2$  pri vysokej vlhkosti zostala veľmi pekná.

**Rajčiaky** — sa tiež nepoškodili.

Pre tieto tri druhy nárazové aplikácie splynovaného PBFI neboli škodlivé.

V tomto pojednaní sme v stručnosti načrtli niektoré naše tohoročné výsledky na úseku výskumu upravenej atmosféry v potravinárskych skladoch.

Výsledky našich skúšok s upravovaním atmosféry pomocou plastických fólií vo veľkých nákladových jednotkách sa už v tohoročnej skladovacej sezóne uplatnia v praxi.

Výskum ITK bude pokračovať v experimentálnom rozsahu so zameraním na sledovanie rezídua PBFI v surovine pomocou rádioizotopov S-35, ich prirodzeného vyprchávania, pričom sa budú robiť zásahy na ich úplné odstránenie.

Uskutočnil sa úspešný pokus poloprevádzkového skladovania jabĺk pod PE-fóliou metódou, ktorá sa môže uplatniť v praxi s veľkým ekonomickým efektom. Ďalej sa konal výber najvhodnejšej fungicídnej látky zo skupiny izotio- kyanátov (ITK): z 300 látok ITK sa vybral jeden, a to p-brómfenylizotio kyanát (PBFI). Zistil sa aj najlepší spôsob aplikácie, a to splynovaním PBFI. Účinok ITK na ovocie a zeleninu je veľmi rozdielny podľa druhu plodov. Použitie ITK pri skladovaní ovocia a zeleniny je v dôsledku ich vedľajších účinkov problematické. Využitie fungicídnych účinkov PBFI na predĺženie účovy mä- sových výrobkov je perspektívne. Zostáva ešte zistiť, či PBFI vyprchá z expo- novanej potraviny, keď nie, nájsť spôsob na jeho odstránenie.

## Некоторые результаты с регулировкой атмосферы в складовой технологии

### Выводы

Авторы провели удачный опыт полупромышленного складирования яблок под PE — фольгой методом, который с успехом можно применить в практике с большим экономическим эффектом. В дальнейшем авторы из группы изотиоцианатов (ITK). Из 300m веществ ITK выбрали авторы одно вещество а именно p-бромфенилизотиокианат (PBFI). Они определили самый подходящий способ применения а то карбюрированием PBFI. Действие ITK на фрукты и овощи очень различное а то в зависимости от разного рода плодов. Применение ITK при складировании фруктов и овощей в последствии их второстепенных действий очень проблематично. Использование фунгицидных действий PBFI на продолжение складирования мясных продуктов перспективно. Остается еще обнаружить насколько PBFI улетучивает из пищевых продуктов подвергнутых опыту. Если не улетучивает, тогда нужно найти способ на его устранение.

## Some results in controlled atmosphere storage technology

### Summary

The successful experiment of pilot storage of apples under PE-foil was carried out by the method which could be used in practice with great economic effect. The most suitable fungicide material has also been chosen from isothiocyanates (ITC); from 300 ITC substances one has been chosen, namely p-bromophenylisothiocyanate (PBFI). The best method of its application was also found out by PBFI gasification. The effects of ITC on fruit and vegetables differ greatly with the kind of products. The use of ITC in the fruit and vegetables storage has not been fully investigated due to their additional effects. The exploitation of PBFI fungicide effects on the prolongation of meat products preservation is prospective. It is to be found out whether PBFI volatilizes from exposed foods and if not, to find the proper method for its removal.