

## Sledovanie vybraných prvkov v biotechnologickej výrobe mliečnanu sodného a kyseliny mliečnej

MÁRIA KOREŇOVSKÁ

**SÚHRN.** V práci sú sledované obsahy toxických a esenciálnych prvkov v kyseline mliečnej a v surovinách na výrobu mliečnanu sodného stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s atomizáciou v plameni a v grafitovej kyvete. Zistili sa nízke obsahy olova, kadmia, ortuti, arzenu, niklu, kobaltu, mangánu, cínu a hliníka v kyseline mliečnej a relatívne vysoký obsah chrómu ( $2,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Obsahy esenciálnych prvkov (vápnika, horčíka, železa, medi, zinku, draslíka) boli tiež nízke. V surovinách používaných v biotechnologickej výrobe mliečnanu sodného sa zistili najvyššie obsahy sledovaných prvkov v kvasničnom autolyzáte, ale ich obsah neovplyvnil hladinu týchto prvkov v produkte.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** kyselina mliečna; mliečnan sodný; toxické prvky; esenciálne prvky

V poslednom období rastie záujem potravinárskeho priemyslu o využitie kyseliny mliečnej a jej solí, najmä o jej sodnú soľ. Kyselina mliečna zlepšuje emulgačnú schopnosť, esterifikuje monoacylglyceroly. Estery kyseliny mliečnej sa prevádzajú na sodné a vápenaté soli, tým sa stávajú veľmi polárnymi a účinnými emulgátormi. Všetky hydroxykyseliny sú buď látky kryštalické, alebo viskózne, vo vode dobre rozpustné kvapaliny. Di- a trikarboxylové kyseliny sú kryštalické vysokorozpustné látky, ktoré sa zahriatím na vyššiu teplotu rozkladajú a s ťažkými kovmi tvoria komplexné zlúčeniny. Väčšinou sú opticky aktívne. Kyselina mliečna je ľavotočivá a pravotočivá. Kyselina D–mliečna (kyselina 2-hydroxypropánová) je ľavotočivá a vzniká pri kvasení cukru baktériami rodu *Leuconostoc*. Kyselina L–mliečna je pravotočivá. Vyskytuje sa v mäse, vnútornostiach, kde vzniká pri telesnej námahe z glykogénu. Tvorí sa tiež pri mliečnom kvasení cukru napr. mikroorganizmami - *Lactobacillus bulgaricus*. Kyselina DL–mliečna je opticky inaktívna (racemická). Tvorí sa v priebehu kvasenia za určitých podmienok. Získava sa pôsobením mikroorganizmu - *Lactobacillus delbrueckii* [1]. Mliečnan sodný

patrí medzi prírodné konzervačné činidlá. V mierne kyslom prostredí, najmä u mäsových výrobkov, tvorí mliečnanový ión vznikajúci dôsledkom disociácie solí nedisociovanú kyselinu mliečnu. Nedisociované formy slabých kyselín sú väčšinou mnohonásobne aktívnejšie pri zabránení rastu mikroorganizmov ako disociované. Mliečnan sodný a vápenatý pôsobí mierne antioxidantne, čo sa vysvetľuje redukciou trojmocného železa na dvojmocné, možné je i to, že viaže do komplexu trojmocné železo a tým bráni oxidácii tukov. Mliečnan sodný pridaný do výrobku z hovädzieho a bravčového mäsa zlepšuje jeho chuť, vôňu, farbu výrobku a zabraňuje rastu patogénnej mikroflóry a mikroorganizmov, ktoré kazia výrobky [2].

#### *Výroba kyseliny mliečnej*

V priemyselnom rozsahu sa môže vyrábať kyselina mliečna synteticky alebo skvasovaním cukrov mnohými druhmi baktérií mliečneho kvasenia. Optimálna teplota pre väčšinu z nich je 48 až 50 °C a pH = 4,2. Kyselina v koncentrácii 4 % zastavuje rozvoj príslušných baktérií. Surovinou na kvasnú výrobu môže byť rafinovaný alebo surový cukor, škrob, srvátka, melasa, kukurica a iné produkty bohaté na sacharidy. V uvedených podmienkach vytvoria baktérie za 24 h asi 1,5 % kyseliny. Priemyselne sa kyselina mliečna vyrába napr. takto:

Čistá kultúra *Lactobacillus delbrueckii* sa rozmnoží v malom aparáte, po 20 h sa pretlačí do stredného aparátu s objemom 700 l a potom do niektorého z troch aparátov s objemom 2000 l. Všetky aparáty majú miešadlo a reguláciu teploty na 50 °C. Čistá kultúra sa pretlačí do niektorej vopred vysterilizovanej kvasnej kade, v ktorej je pripravený asi 7% roztok cukru a 300 kg kriedy. Krieda neutralizuje vznikajúcu kyselinu, aby jej koncentrácia nebola vyššia ako 0,2 %. Ďalšie množstvá cukru sa pridávajú na druhý a tretí deň fermentácie. Po dodaní celého množstva cukru má byť jeho koncentrácia 12 až 14 %. Krieda sa pridáva v množstve 30 % a živiny v množstve asi 10 % na množstvo cukru. Kvasenie trvá asi 7 dní, pričom sa obsah cukru zníži na 0,4 %. Vykvasená zápara sa precdí cez sito a prečerpá do rozkladných nádob, kde sa za stáleho miešania pridáva kyselina sírová. Pritom prebehne reakcia:



Teplota nemá prekročiť 50 °C. Po skončení reakcie, čo sa zistí podľa pH, sa pridá aktívne uhlie. Sádra a adsorbované látky sa odstránia rotačným vákuovým filtrom. Surová kyselina mliečna sa zahusťuje v jednočlennej vákuovej odparke pri teplote 45 °C na koncentráciu asi 54 %. Pridaním kriedy

sa odstráni zvyšok voľnej kyseliny sírovej, hexakynoželeznanom draselným ťažké kovy a aktívnym uhlím farba. Suspenzia sa pretlačí do rámového kalolisu. Hotová kyselina zostáva v zásobníkoch najmenej 14 dní. Potom sa ešte raz filtruje kalolisom, riedi na 50% sušinu a plní do balónov. V potravinárskych produktoch je racemická kyselina [3].

V Biomartech, a. s. Uničov bol postup výroby kyseliny mliečnej modifikovaný. V postupe bola využitá elektrodialýza na odstránenie solí a proteínov a iónomeničové kolóny na odstránenie katiónov kovov.

Mliečnany sa vo všeobecnosti vyrábajú z kyseliny mliečnej neutralizáciou. Na pracovisku Výskumného ústavu potravinárskeho v Modre bol modifikovaný postup výroby mliečnanu sodného v poloprevádzke.

V našom laboratóriu sme sledovali obsahy kontaminujúcich a esenciálnych prvkov v kyseline mliečnej z prevádzky Biomartech, a. s. Uničov a v mliečnane sodnom z poloprevádzky v Modre s cieľom zistiť možné zdroje kontaminácie a hladinu esenciálnych prvkov a toxických prvkov.

## **Materiál a metódy**

Vo vzorkách z pracoviska v Modre sme stanovili obsah esenciálnych prvkov metódou atómovej absorpčnej spektrometrie v plameni a obsah kontaminujúcich prvkov metódou AAS v grafitovej kvete. Ortuť sme stanovili na jednoúčelovom ortuťovom analyzátore AMA 254.

Na meranie sme použili atómový absorpčný spektrometer Perkin Elmer 4100 s horákom a grafitovou pieckou HGA 700. Vzorky sme rozkladali v mikrovlnnom rozkladnom systéme MEGA 1200 Milleston. Metódu na stanovenie kontaminujúcich prvkov kadmia, olova, arzenu, chrómu, niklu, hliníka, kobaltu a ortuti sme už publikovali [4].

### *Metóda na stanovenie esenciálnych prvkov*

#### **Chemikálie**

- slovenský referenčný materiál č. 10-2-10 - jednoprvkové roztoky certifikovaného obsahu - vápnik, horčík, meď, zinok, sodík, draslík, železo, mangán, ortuť, kadmium, olovo, arzén, chróm, nikel, hliník, kobalt,
- ionizačný tlmivý roztok pre AAS, č. 10.8. M10, 20,0 g.dm<sup>-3</sup> CsCl,
- ionizačný tlmivý roztok pre AAS, č. 10.8. M12, 50,0 g.dm<sup>-3</sup> LaCl<sub>3</sub> v 2 % HCl,
- koncentrovaná kyselina dusičná p. a., fy Merck,
- peroxid vodíka p. a., fy Merck,

- certifikovaný referenčný materiál BCR 189 - wholemeal flour,  
GBW 08502 - rice flour, ČSRM č. 12-2-01 - hovädzia pečť.

#### *Príprava vzorky na analýzu*

Zo zhomogenizovanej vzorky sme navážili 0,5–2,0 g do teflónovej nádoby, pridali 4 ml kyseliny dusičnej a 0,5 ml peroxidu vodíka. Nádobu sme uzavreli, vložili do rotora a do mikrovlnnej piecky. Zvolili sme rozkladný program:

1. stupeň	2. stupeň	3. stupeň	4. stupeň	5. stupeň
250 W	0 W	250 W	400 W	650 W
1 min	1 min	5 min	5 min	5 min

Mineralizát sme kvantitatívne preniesli do 10 ml (50 ml) odmernej banky, pridali ionizačný tlmivý roztok, ak bol potrebný, a doplnili redestilovanou vodou po značku. Pri každej vzorke sme robili tri paralelné stanovenia.

Na stanovenie obsahu vápnika a horčíka bolo potrebné pridať tlmivý ionizačný roztok 5 %  $\text{LaCl}_3$  do odmerných baniek tak, aby výsledná koncentrácia bola 0,1 %  $\text{LaCl}_3$ .

Na stanovenie obsahu sodíka a draslíka sme do odmerných baniek pridávali 2 %  $\text{CsCl}$  v takom množstve, aby výsledná koncentrácia v banke bola 0,5 %  $\text{CsCl}$ . Podmienky merania v plameni „vzduch - acetylén“ a parametre metódy sú v tabuľke 1.

TAB. 1. Podmienky merania v plameni „vzduch - acetylén“ a parametre metódy.  
TAB. 1. Conditions of flame „air- acetylene“ measurements and parameters of the method.

	Mn	Zn	Fe	Ca	Mg	Cu	Na		K	
Vlnová dĺžka <sup>1</sup> [nm]	279,5	213,9	248,3	422,7	285,2	324,7	589,0	330,2	766,5	769,9
Prúd na výbojke <sup>2</sup> [mA]	20	15	25	15	15	15	15	15	15	15
Štrbina <sup>3</sup> [nm]	0,2	0,7	0,2	0,7	0,7	0,7	0,2	0,7	0,7	0,7
Korekcia pozadia <sup>4</sup>	áno	áno	áno	nie	áno	áno	nie	áno	nie	nie
Ionizačný tlmivý roztok <sup>5</sup>	nie	nie	nie	áno	áno	nie	áno	áno	áno	áno
Lineárna do <sup>6</sup> [mg.dm <sup>-3</sup> ]	4,0	4,0	10,0	8,0	1,0	10,0	0,2	200	2,5	15
Detekčný limit <sup>7</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	0,01	0,06	0,8	0,1	0,03	0,05	0,02	6,0	0,07	0,8
Limit kvantifikácie <sup>8</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	0,04	0,2	2,5	0,3	0,1	0,15	0,06	19,0	0,2	2,5
uc	3,37	14,1	11,4	14,2	3,54	5,33	16,4	18,4	9,64	9,0

uc - relatívna kombinovaná neistota merania.

uc - relative combined lack of reliability.

1 - wavelength, 2 - lamp current, 3 - slit, 4 - correction of background, 5 - buffer solution, 6 - linear to, 7 - limit of detection, 8 - limit of quantification.

TAB. 2. Porovnanie obsahov sledovaných prvkov v certifikovaných materiáloch.  
 TAB. 2. Comparison of contents of essential elements in certified reference materials.

	BCR 189	GBW rice	Hovädzia pečeň
Mn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	9,8 ± 0,4* 9,7 ± 2,2	–
Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	14,1 ± 1,0* 15,1 ± 1,5	–
Ca [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	55 ± 5* 54,3 ± 4,8	–
Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]	68,3 ± 1,9* 70,1 ± 3,4	–	–
Mg [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	120 ± 10* 121 ± 1,7	–
Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	–	26,3 ± 1,6* 27,5 ± 0,16
Na [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	–	2185 ± 398* 2244 ± 195
K [mg.kg <sup>-1</sup> ]	–	656 ± 30* 653 ± 25	–

\* - certifikovaný obsah daného prvku.

\* - certified contents of the element.

### *Potvrdenie správnosti metódy*

Správnosť metódy sme potvrdili na certifikovaných referenčných materiáloch: Rice Flour GBW 08502, BCR No. 189 wholemeal flour (múka), ČSRM č. 12-2-01 - hovädzia pečeň. Namerané hodnoty sú v tabuľke 2.

## **Výsledky a diskusia**

Na stanovenie obsahu vybraných prvkov sme použili produkty výroby kyseliny mliečnej z Biomartech, a. s. Uničov, ktoré boli zahusťované na vakuovej odparke v poloprevádzke Výskumného ústavu potravinárskeho v Modre. Namerané obsahy sledovaných prvkov sú v tabuľke 3.

Zistili sme nedetegované alebo veľmi malé množstvá ortuti, kadmia, arzénu, cínu a kobaltu v 60% a 88,3% kyseline mliečnej. Namerali sme o niečo väčšie množstvá olova, niklu, medi a mangánu, ktoré ak by sme hodnotili z hľadiska hygienických limitov v kategórii „ostatné potraviny“, by boli výrazne nižšie ako najvyššie prípustné množstvá. Chróm v 88,3% kyseline mliečnej by bol nadlimitný, nakoľko prekročil štvornásobne najvyššie povolené množstvo. Sledované esenciálne prvky boli namerané v relatívne malých množstvách.

TAB. 3. Obsahy toxických a esenciálnych prvkov v kyseline mliečnej.

TAB. 3. Contents of toxic and essential elements in lactic acid.

Prvok <sup>1</sup>	60% kyselina mliečna <sup>2</sup>	80% kyselina mliečna	88,3% kyselina mliečna	Hygienický limit „ostatné potraviny“ <sup>3</sup>
	[mg.kg <sup>-1</sup> ]			
Hg	0,0023	0,0008	0,0003	0,05
Cd	ND	ND	0,016	0,1
Pb	0,073	0,084	0,140	1,0
Cr	0,490	0,464	2,11	0,5
Ni	0,198	0,179	0,519	2,0
As	0,040	ND	0,040	1,0
Zn	5,54	3,49	8,57	80,0
Cu	0,395	0,150	6,23	25,0
Al	9,98	10,0	2,71	100,0
Sn	0,030	ND	0,144	100,0
Co	0,002	0,002	0,041	–
Mn	0,212	0,231	0,551	–
Fe	8,04	5,17	5,97	25,0
Ca	13,25	11,97	21,14	–
Na	1394	1468	1102	–
Mg	5,34	2,22	5,59	–
K	171,5	43,9	41,02	–

ND - nedetegované množstvo.

ND - no detectable level.

1 - element, 2 - lactic acid, 3 - hygienic limit „other foods“.

Z poloprevádzky Biocentra v Modre sme dostali vzorky vstupných surovín (okrem nevýznamných chemických prímiesí vzhľadom k pridávanému množstvu) a konečného výrobku (mliečnanu sodného), ktoré sme analyzovali na obsah minerálnych a stopových prvkov. Naším cieľom bolo zistiť, či obsah prvkov vo vstupných surovinách ovplyvňuje kvalitu výsledného produktu biotechnologickej výroby mliečnanu sodného z hľadiska obsahu toxických prvkov. Namerané obsahy sú v tabuľke 4. Zistili sme, že zo vstupných surovín kvasničný autolyzát obsahoval najväčšie množstvo toxických aj esenciálnych prvkov. V cukre boli všetky sledované prvky v relatívne malých množstvách (olovo, kadmium, nikel, mangán boli nedetegované) a spĺňali hygienické požiadavky na najvyššie prípustné množstvá chemických prvkov v cukre [5]. V hydroxide sodnom sme namerali tiež veľmi nízke koncentrácie sledovaných prvkov. Vo výrobku, mliečnane sodnom zahustenom na 50 %, sme namerali tiež malé množstvá toxických prvkov Hg, Pb, Cd, Ni, As, Sn,

TAB. 4. Obsahy toxických a esenciálnych prvkov v biotechnologickej výrobe mliečnanu sodného.

TAB. 4. Contents of toxic and essential elements in the biotechnological production of sodium lactate.

Prvok <sup>1</sup>	Cukor <sup>2</sup>	50% NaOH	65% kvasničný autolýzát <sup>3</sup>	18% mliečnan sodný <sup>4</sup>	50% mliečnan sodný	Hygienický limit „cukor“ <sup>5</sup>
	[mg.kg <sup>-1</sup> ]					
Hg	0,0007	0,0002	0,0011	0,0018	0,0006	0,05
Pb	ND	ND	0,077	0,027	0,059	1,0
Cd	ND	0,015	0,030	0,004	0,011	0,02
Cr	0,025	0,081	0,198	0,315	0,972	–
Ni	ND	0,080	0,277	0,009	0,032	–
As	0,014	0,003	ND	ND	0,004	1,0
Zn	0,263	ND	67,7	0,245	0,355	3,0
Cu	0,133	0,081	1,51	0,028	0,230	2,0
Al	0,567	3,40	4,63	2,72	1,51	–
Sn	0,005	0,057	1,77	0,092	0,194	–
Co	ND	0,011	0,959	ND	ND	–
Mn	ND	-	0,630	0,148	0,296	–
Fe	0,912	0,244	50,0	1,10	1,83	–
Ca	8,76	ND	15,0	6,11	8,20	–
Na	1,46	-	29,4	45009	99227	–
Mg	3,06	ND	225,1	5,91	9,18	–
K	23,86	-	2206,1	589,4	1734,0	–

ND - nedetegované množstvo.

ND - no detectable level.

1 - element, 2 - sugar, 3 - yeast autolysate, 4 - sodium lactate, 5 - hygienic limit „sugar“.

Mn a Co. Množstvo esenciálnych prvkov Zn, Cu, Fe, Mg bolo veľké v kvasničnom autolýzáte, ale v procese výroby sa minimalizovalo a vo výrobku bolo nevýznamné. Nameraný obsah sodíka približne zodpovedal teoretickému obsahu.

## Záver

Na záver môžeme konštatovať, že hladina toxických prvkov v kyseline mliečnej je veľmi nízka a vstupné suroviny na výrobu mliečnanu sodného (cukor) spĺňajú hygienické limity na prípustné množstvo chemických prvkov. Produkt biotechnologickej výroby - mliečnan sodný obsahuje nízke hladiny sledovaných prvkov a preto sa môže používať v potravinárskom priemysle.

## Literatúra

1. DAVÍDEK, J. - JANÍČEK, G. - POKORNÝ, J.: Chemie potravin. Praha: SNTL/ALFA, 1983. 630 s.
2. KORZENIOWSKI, W.: Technologizne mozliwosci wykorzystania mleczanu sodu. Gospodarka Miesna, 51, 1999, č. 4, s. 40-43.
3. DRDÁK, M. - STUDNICKÝ, J. - MÓROVÁ, E. - KAROVIČ, J.: Základy potravinárskych technológií. Bratislava : Malé centrum, 1996. 495 s.
4. KOREŇOVSKÁ, M. - POLÁČEKOVÁ, O.: Stopové prvky vo výrobe slnečnicového oleja lisovaného za studena. Czech Journal of Food Sciences, 18, 2000, č. 2, s. 61-65.
5. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 981/1996 z 20.5.1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu SR. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 113-117.

Do redakcie došlo 28.9.2000.

### **Observation of selected elements in a biotechnology production of sodium lactate and lactic acid**

KOREŇOVSKÁ, M.: Bull. potrav. Výsk., 40, 2001, p. 55-62.

SUMMARY. Contents of toxic and essential elements in lactic acid and in the stock of a sodium lactate production were studied by GF-AAS and AAS on flame. Low contents of lead, cadmium, mercury, arsenic, nickel, cobalt, manganese, tin and aluminium in lactic acid, and a relatively high content of chromium (2.11 mg.kg<sup>-1</sup>) were determined. Contents of essential elements (calcium, magnesia, potassium, iron, zinc, copper) were low, too. In a stock of sodium lactate production, highest levels of the followed elements were determined in the yeast autolysate, but they did not affect the level of these elements in the product.

KEYWORDS: lactic acid; sodium lactate; toxic elements; essential elements