A pektinbontó enzimek hatása és aktivításuk meghatározása

ZETELAKI ZOLTÁNNÉ ÉS VAS KÁROLY
Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. április 1.

A pektinbontó enzimek szubsztrátuma a növényi sejtek falában, vagy a sejtek közötti „lamellában" levő pektin, melynek feladata a sejtek szilárdítása, összetartása. A pektin 1:4-glükozid-kötésekkel kapcsolódó, részlegesen metilezett galakturonsav-polimér.

A pektinanyagok kémiai szerkezetének kutatása során megállapították, hogy azokhoz néhány homopoliszaharid, arabán, galaktán, xilán (1, 2) és egy heteroglükán, arabino-galaktán komplex kapcsolódik (3), amelyeket növényi sejtfalakból sikerült is izolálni.

A pektin lebontása a gyümölcslégyártásnál fontos feladat egyrészt a szőlő (4, 5, 6, 7, 8, 9) és egyéb gyümölcsök (10, 11) lényeredékének fokozása, másrészt a gyümölcslevek zavarosságának megszüntetése, derítése szempontjából (12).

A pektin enzimatikus lebontása a poligalakturonáz enzimkomplexum több komponensének együttes közreműködésével történik.

1. A poligalakturonáz-enzimek csoportosítása hatásuk alapján

A pektin heteropolimérek enzimatikus lebontása a poligalakturonáz enzim komplexum egyes komponenseinek közreműködésével több módon lehetséges *(1. táblázat, 1. ábra)*.

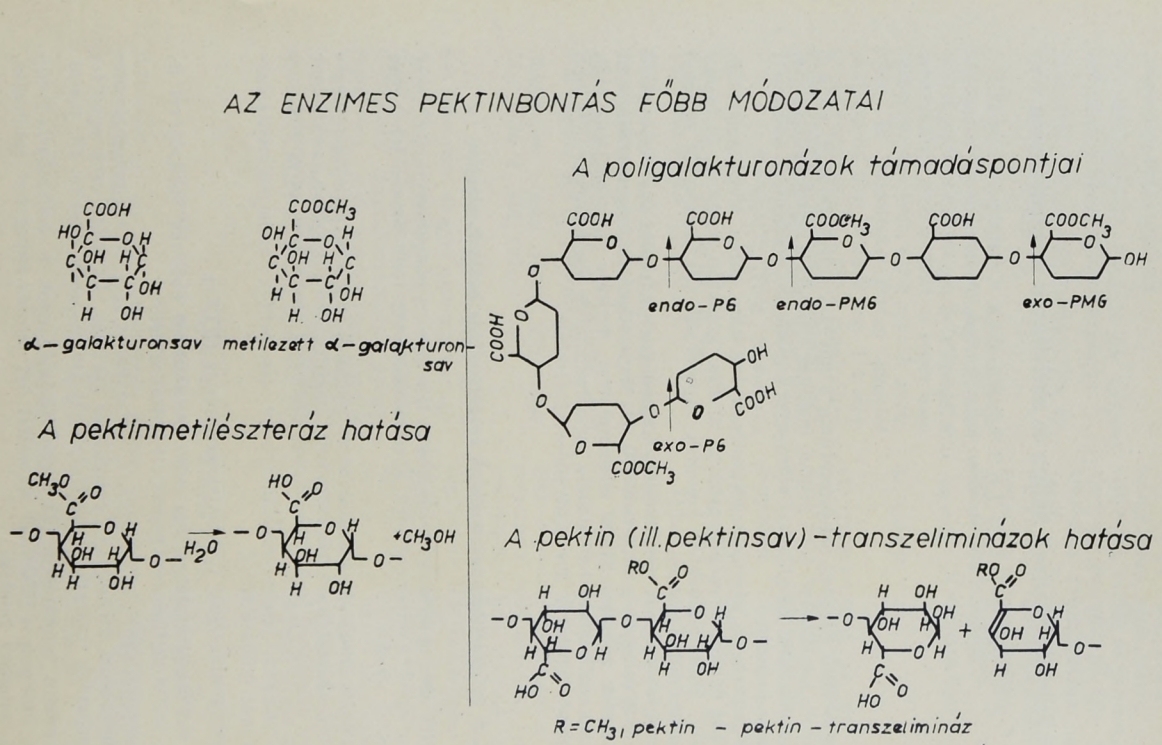
a) A pektin bontható azokkal az enzimekkel, amelyek a polimér galakturonid-vázat támadják metilezett, vagy metilezetlen állapotban a pektinlánc végén, vagy belsejében levő 1:4-glükozid-kötésének bontásával, mégpedig:

- *hidrolízissel* [endo-poligalakturonáz (endo-PG), endo-polimetilgalakturonáz (endo-PMG)];
- *transzeliminációval* [pektintranszeliminász (PTE)].

b) A pektinbontás lehetséges *pektinmetilészteráz* enzimek segítségével is, amelyek a pektin metilészter-csoportjait hidrolizálják.

c) A növényi szövetek enzimes fellazításában résztvevő enzimkomplexum fontos komponensei különböző pektinbontó enzimek. Egyelőre ezek együttes hatását, a szövetek szétesését, macerálódását tudjuk csak észlelni, ill. mérni.

d) A pektin bontásában résztvehetnek még azok a *poliszaharid*-bontó enzimek is, amelyek a pektinnel asszociált ner-uronid anyagokat (arabanáz, galaktanáz, xilanáz) bontják.



1. ábra. A pektin alkotóelemeinek, valamint a pektinbontó enzimek működésének vázlatos rajza

1. táblázat

A POLIGALAKTURONÁZ-ENZIMEK HATÁSMÓDJA

AZ ENZIM				
neve	szubsztrátum	hatása	reakcióterméke	vizsgálatánál alkalmazott pH
Exo-poligalakturonáz	pektinsav	lánc végi bontás	mono-galakturonsav	3,5–4,5
Exo-polimetil-galakturonáz	pektin			
Endo-poligalakturonáz (Endo–PC)	pektinsav (Na-pektát)	a lánc belső, véletlenszerű bontása	galakturonsav poli-, ill. oligomérek	3,5–4,5
Endo-polimetil-galakturonáz (Endo–PMG)	pektin	a lánc belső, véletlenszerű bontása	galakturonsav, ill. részben metilezett galakturonsav poli-, ill. oligomérek	3,5
Pektintranszeliminináz (exo–PTE, endo–PTE)	pektin	lánc-végi vagy belső, véletlenszerű bontás	4,5-telítetlen mono-di-, ill. oligogalakturonsav	5,2
Pektinsav transzeliminináz (exo–P_STE, endo–P_STE)	pektinsav	lánc-végi vagy belső, véletlenszerű bontás	4,5-telítetlen mono-, di-, ill. oligogalakturonsav	8,5–9,0
Maceráz	burgonyaszelet	a szövetek szétlazítása		3,5
Arabanáz	arabán		arabinóz	4,0
Galaktáz	galaktán		galaktóz	4,0
Xilanáz	xilán		xilóz	4,0

Megjegyzés: a „pektin" kifejezésen a 70 vagy ennél nagyobb %-ban metilezett poligalakturonsavat értjük.

A poligalakturonázok megtalálhatók a különféle zöldség, ill. gyümölcsféleségekben, paradicsomban, banánban, narancsban, uborkában (13, 14, 15, 16, 17).

A poligalakturozánokat számos növényi patogén mikroorganizmus (18, 19, 20, 21) és szaprofita gomba, főleg különféle *Aspergillus*-(22, 23, 24, 25, 26, 27) és *Penicillium*-törzsek (28, 29) termelik.

A poligalakturonáz enzimkomplexum egyes komponenseit már sikerült tisztán is előállítani (30, 31).

2. A poligalakturonáz enzimek aktivitásának meghatározása viszkozimetriás módszerrel

2.1. *Az endo-polimetilgalakturonáz (endo-PMG)*

Az endo-PMG enzim aktivitását 0,25%-os almapektin-oldat (Pomosin-pektinoldat, Pomosin-Werke, GmbH, NSzK; észterezettségi fok – saját meghatározás eredménye szerint – 70%; az oldat kezdeti specifikus viszkozitása

25 °C-on 2,6) 50 °C-on bekövetkező viszkozitáscsökkenésével határozzuk meg és specifikus pektolitos aktivitásban [SPA) fejezzük ki (32).

A viszkozitást a MSZ 3256 szerint módosított Osswald-féle viszkoziméterrel mérjük.

A minták poligalakturonáz-aktivitásának vizsgálatánál 2,5 ml-t (fermentlé vagy enzimoldat) 50 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettázzuk. Hozzáadunk 25 ml 0,25%-os pektinoldatot és a reakciókeveréket vízfürdőben 50 (±0,1) °C-on 1 órán át inkubáljuk.

Kontrollként 2,5 ml desztillált víz és 25 ml pektinoldat elegyét tesszük az 50 °C-os vízfürdőbe a vizsgálandó mintáknál alkalmazottal azonos időtartamra. A reakciót gyors hűtéssel állítjuk le, majd 25 °C-on megmérjük a viszkozitást.

A viszkozitásmérésnél a módosított Ostwald-féle viszkozimétert (vízérték: 10 sec. körül) 25 °C-os vízfürdőben előmelegítjük. A mérendő oldattal történő átöblítés után kb. 7 ml mintát pipettázunk a viszkoziméterbe. Amikor az anyag a kívánt hőmérsékletet átvette, lassan, buborékmentesen felszívjuk, majd mérjük a kifolyási időt másodpercben, egy tizedes pontosságig. Egy-egy minta kifolyási idejét egymásután háromszor mérjük le. (Az egyes mérések egymástól való eltérése legfeljebb 0,2 sec. lehet.)

Minden alkalommal meghatározzuk a kontroll és a víz kifolyási idejét.

A minták relatív viszkozitása a minta és a víz kifolyási idejének hányadosa:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{minta}}{\eta_{víz}}$$

A minták specifikus viszkozitása híg vizes pektinoldat esetén:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

A bontási fok (B°) a specifikus viszkozitásnak a kontrollban mutatkozó eredeti értéke ($\eta_{sp, K}$) százalékában kifejezett viszkozitáscsökkenés:

$$B° = \frac{\eta_{sp,K} - \eta_{sp,M}}{\eta_{sp,K}} \cdot 100 = 100 - \frac{100 \cdot \eta_{sp,M}}{\eta_{sp,K}}$$

ahol $\eta_{sp,M}$ a kérdéses minta specifikus viszkozitása.

A különböző enzimbemérésekhez tartozó bontási fok-értékekből grafikus interpolálással meghatározható az az enzimkoncentráció, amely adott körülmények között (adott pektinoldat, 50 °C-on 1 óra) a specifikus viszkozitás 75%-os csökkenését (B° = 75) eredményezi (e_{75},%).

Ebből az értékből számítjuk a 75%-os Specifikus Pektolitos Aktivitást (SPA_{75}), mely megmutatja, hogy a szóbanforgó enzimkészítmény 1 literje, vagy 1 kg-ja hány liter 0,25%-os, 70% észterezettségi fokú Pomosin-pektinoldatot tud 1 óra alatt 50 °C-on 75%-ig lebontani. Ez koncentráció-jellegű érték:

$$SPA_{75}^{Pom} = \frac{100}{e_{75}\,(\%)} = \text{liter pektinoldat (óra) liter [vagy kg] enzim}$$

A pektolitos aktivitás egysége (E_{Pg}^{Pom}) az az enzimmennyiség, mely 1 liter 0,25%-os Pomosin-pektinoldat 75%-os viszkozitás-bontását 1 óra alatt hajtja végre.

2.2. *Az endo-poligalakturonáz-enzim aktivitásának meghatározása viszkozimetriás módszerrel*

Az endo-poligalakturonáz aktivitás viszkozimetriás meghatározása az előzőkben leírt módszer szerint történik 0,5%-os Na-pektát (Serva Entwicklungslabor, Heidelberg, NSZk) szubsztrátum alkalmazásával.

3. Az almaléderítő enzimaktivitás meghatározása

Az almaléderítő enzimaktivitást a 2.1. pontban leírt módszer szerint viszkozimetriásan határozzuk meg kb. 1,0 kezdeti specifikus viszkozitású Jonathan almalé alkalmazásával. Az almalevet az alma ledarálása után centrifugálással választjuk el a törkölytől, az almalé pH-ja: 3,8, refrakciója: 13–14%, specifikus viszkozitása: 1,00–1,04. A vizsgálatok során 25 ml almaléhez a kívánt enzimkoncentrációnak megfelelő enzim, ill. fermentlémennyiséget adagolunk. A reakciókeveréket 1 órán át 50 (±0,1) °C-os vízfürdőben inkubáljuk. Egy óra alatt a mintákat 2800 percenkénti fordulatú hűtőcentrifugával centrifugáljuk. (Zuglói Gépgyár, LZ-301 típus), majd viszkozimetriás módszerrel vizsgáljuk az enzim bontó hatását.

A minták viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméterben a 2.1. pontban leírt módszerrel határozzuk meg és a viszkozitás-értékekből az előbbi képlet alapján kiszámítjuk a minták bontási fokát.

„Vízértékként" a Pectinol R–10 (Rohm & Haas Co.) preparátummal teljesen lebontott almalé szolgál.

Az egység (*Edddd*) az az enzimmennyiség, mely 1 liter almalé lebontását 75 B°-ig 1 óra alatt képes elvégezni.

4. A pektinmetilészteráz (PME)-aktivitás meghatározási módszere

A PME-aktivitás meghatározása *Kertész* (33) módszerének *Arima* és munkatársai (29) általi módosítása alapján végezzük. A módszer lényege, hogy a PME a pektint metoxil-csoportjait hidrolizálja s így a felszabaduló karboxil-csoportok mennyisége meghatározható. A mérést 0,05 N NaOH-dal történő titrálással, önműködő impulzus titrálóval (típus: OP–504, Fővárosi Finommechanikai Vállalat, Budapest) vagy regisztráló pH-sztattal végezzük, miközben a pH-t és a hőmérsékletet az enzim számára optimális értéken tartjuk.

50 ml 1%-os Pomosin-pektinoldat (250 fokos, NSZK, Pomosin-Werke, GmbH, észterezettségi fok = 70%) pH-ját 30 (±0,1) °C hőmérsékleten az enzim számára (saját mérések szerint) optimális pH = 4,6 értékre állítjuk. Hozzáadunk 2 ml megfelelően hígított enzimoldatot. Az ultratermosztát segítségével konstans hőmérsékleten tartott és mágneses keverővel állandóan kevert reakciókeverék PME hatására csökkenő pH-értékét 0,05 N lúggal történő titrálással folyamatosan a kiindulási szintre állítjuk vissza és 3 percenként leolvassuk a lúgfogyásokat, ill. a lúgfogyást regisztrálón követjük.

A PME enzimaktivitás egysége a percenként hidrolizált észterkötések milliekvivalensben kifejezett számával jellemezhető.

5. A pektintranszeliminász (PTE), ill. pektinsavtranszeliminász enzim (PSTE) aktivitásának meghatározása

A PTE-enzim aktivitásának meghatározását *Albersheim és munkatársai* (34 módszerével végezzük. A vizsgálat során 0,2 ml enzimoldatot adunk 5 ml pektin oldathoz (Pomosin-pektin, észterezettségi fok = 70%), ill. 5%-os pektinsav-

oldathoz [házilag előállítható különféle észterezettségi fokú pektinekből *Jansen* és munkatársai módszerével (35)]. Az íly módon készített pektinsav észterezettségi foka 0 és 5% között változhat, feloldása pH 5,2 McIlvaine-pufferben történik.

A kontroll minta 30-perces forralással inaktivált enzimoldatot tartalmaz.

A mintákat 30 °C-on 2 órán át inkubáljuk, majd térfogatukat desztillált vízzel 10 ml-re egészítjük ki, ezután 235 nm-nél lemérjük fényabszorpciójukat a kontroll mintával szemben SPEKTROMOM – 203 típusú spektrofotométeren.

Az eredményeket az enzimoldat által okozott abszorpciókülönbségekke. fejezzük ki. Az aktivitás-adat értéke:

$$\frac{(OD_M - OD_K) \cdot 10000}{4600 \cdot 120} = 0{,}0181\ (OD_M - OD_K)\ \mu\text{mol/perc}$$

ahol OD_M a minta, OD_K pedig a kontroll optikai sűrűsége. 4600 a telítetlen galakturonsav moláris extinkciós koefficiense, 120 a reakcióidő percben kifejezve.

6. Az exo-poligalakturonáz-enzim kimutatása papírkromatográfiával

Az exo-poligalakturonáz aktivitásának meghatározását kvalitatív, ill. félkvantitatív módszerrel, az enzim által pektinsav szubsztrátumból lehasított reakciótermék, a monogalakturonsav papírkromatográfiás kimutatásával végezzük.

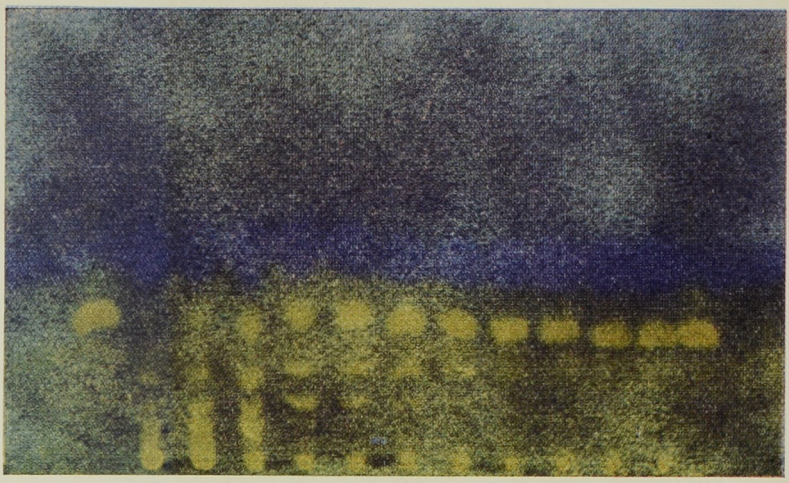
Az enzim által lebontott poligalakturonsav bomlástermékeinek papírkromatográfiás meghatározási módszere a következő:

0,05M acetát-pufferben (pH:4,2) oldott 1%-os poligalakturonsav-oldat 5 ml-éhez 0,2 ml enzimoldatot, ill. 1 ml fermentlevet adunk. A reakciókeveréket 30 °C-on termosztáljuk 5 órán át, majd 15, ill. 30 μl-t viszünk fel belőle Whatman No. 1 (33×52 cm méretű) szűrőpapírra. Kontrollként 2%-os monogalakturonsav 15 μl-e szolgál. A felszálló kromatogram futtatására alkalmazott oldószer: butanol-ecetsav-víz (5:2:3) keveréke.

Hívószerként 96%-os etanolban oldott 0,5%-os brómfenolkék-oldatot alkalmazunk.

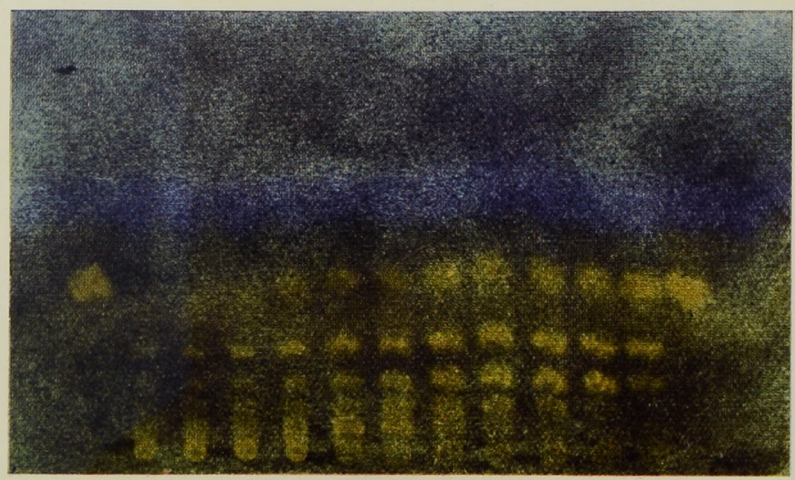
Exo-poligalakturonáz-aktivitással akkor rendelkezik a vizsgált enzimminta, ha a kromatogramra felvitt reakciókeverékből monogalakturonsav mutatható ki. Nagyobb aktivitás esetén a poligalakturonsavat közel teljesen lebontja az enzim monogalakturonsavig tehát a kromatogramon csak monogalakturonsav látható, kisebb aktivitás esetén a poligalakturonsav lebontása nem teljes, vagyis a monogalakturonsav foltja mellett di-, tri-, tetra-, ill. pentagalakturonsav foltok is kimutathatók. A galakturonsav oligomérek azonosítása Rf-értékük alapján történik. A *2. ábra* az exo-, ill. endo-poligalakturonáz enzimek poligalakturonsav-hidrolízisének módját szemlélteti. A *3. ábra* egy induktív, nagyobb exo-PG-aktivitással rendelkező, a *4. ábra* pedig egy kisebb exo-PG-aktivitású enzimkészítmény pektinsavhidrolízisének időbeli változását mutatja be papírkromatográfiás módszerrel.

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a nagyobb exo-PG-aktivitással rendelkező készítmény 5–6 óra alatt teljesen lebontotta a poligalakturonsavat monogalakturonsavig *(3. ábra)* a kisebb exo-PG-aktivitású, főleg endo-PG-t tartalmazó készítmény reakciókeveréke pedig 24-órás inkubáció után is tartalmazott di-, ill. trigalakturonsavat.



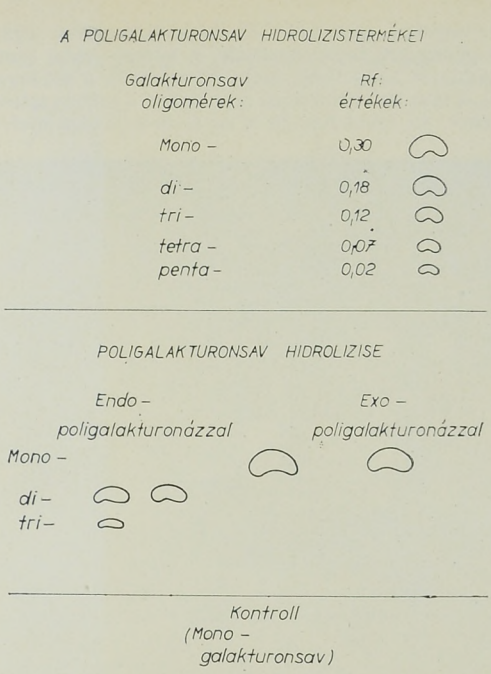
0-, 0,5-, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 10-, 24- K

3. ábra. Az induktív típusú, exo-poligalakturonáz-aktivitással rendelkező poligalakturonáz készítmény poligalakturonsav hidrolízise. A hidrolízis termékeinek papírkromatográfiás kimutatása. 0-, 0,5-, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 10- ill. 24-órás inkubáció után. A „K" jelzésű pontok a kontroll monogalakturonsav foltjai



0-, 0,5-, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 10-, 24- K

4. ábra. A konstitutív típusú, főleg endo-poligalakturonázt tartalmazó poligalakturonáz készítmény poligalakturonsav hidrolízise. A hidrolízistermékek papírkromatográfiás kimutatása 0-,0,5-, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 10- ill. 24-órás inkubáció után a „K" jelzésű pontok a kontroll monogalakturonsavat jelzik



2. ábra. A poligalakturonsav (endo-poligalakturonázos, ill. exopoligalakturonázos bontása hidrolizistermékeinek kromatográfiás kimutatása (Elvi rajz)

7. A maceráz-enzim aktivitásának meghatározása műszeres úton

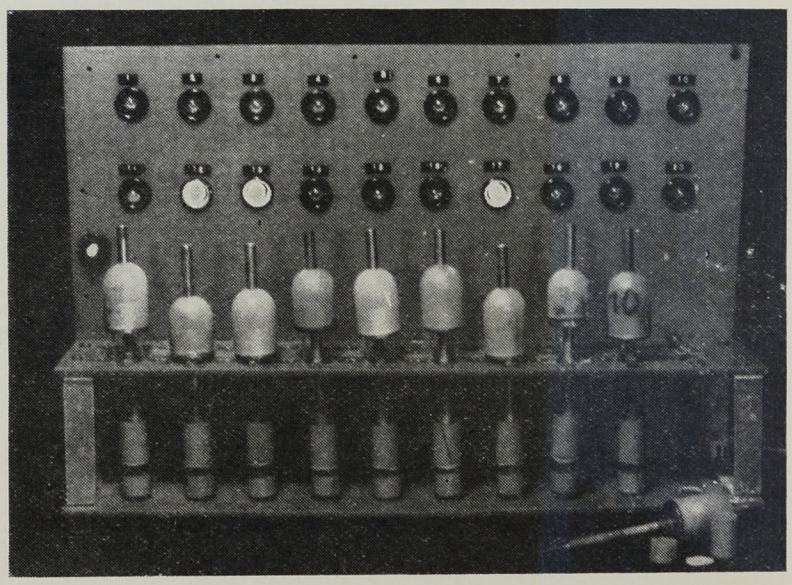
Az irodalomból (főleg japán szerzők közleményeiből) ismeretes módszer a maceráz-enzim aktivitásának meghatározása. E módszer lényege annak az időnek mérése, amely alatt az enzimoldatba áztatott növényi szövet összeroskad. A növényi szövetek rugalmasságának változását egészen az összeroskadásig üvegbottal történő préseléssel ellenőrzik. Ezek a vizsgálatok azonban meglehetősen szubjektívek, mivel azonos nagyságú nyomóerőt kézi erővel nem lehetséges biztosítani.

A fenti hiba kiküszöbölése érdekében Intézetünkben olyan egyszerű készüléket szerkesztettünk, amely lehetővé teszi a növényi szövetek, ill. sejtfalak összeroskadásának exaktabb, kevésbé szubjektív követését (36, 37).

A készülék elvi rajzát az *5. ábra,* a műszer fényképfelvételét pedig a *6. ábra* tartalmazza.

Az enzimkészítmények maceráló hatásának vizsgálatához a burgonya gumók (fajta: Gülbaba) parenchima-sejtekből álló bélszövetét alkalmazzuk. A burgonyából mikrotom és dugófúró alkalmazásával 10 mm átmérőjű és 1,0 mm vastagságú szeleteket készítünk. Az ép burgonyaszelet mikroszkópi felvétele a *7. ábrán* látható.

A szövetkorongokat ezek után 15 ml-es kémcsövek alján levő, furattal ellátott műanyaghengerek közé rögzítjük. A kémcsövekbe ezután gyors ütemben 5 ml enzimoldatot adagolunk, majd ráhelyezzük a műanyagkupakkal ellátott (80 g súlyú, 2 mm alsó átmérőjű) rézrudakat a műanyaghengerek közt levő burgonyaszeletekre. Az inkubálás 30 °C-os termosztátban történik.



5. ábra. A maceráz enzim vizsgálatához a KÉKI-ben összeállított műszer elvi rajza

Az inkubációs idő során az enzimoldat szétroncsolja a sejtfalakat, és a burgonyaszelet szilárdságának megszűnésével a standard súlyú fémrúd burgonyaszeleten áthatolva a kémcsőbe esik. Ez az időpont tekinthető a „reakcióidő" végpontjának.

A megfigyelés teljes időtartamát 3,0 órában állapítottuk meg.

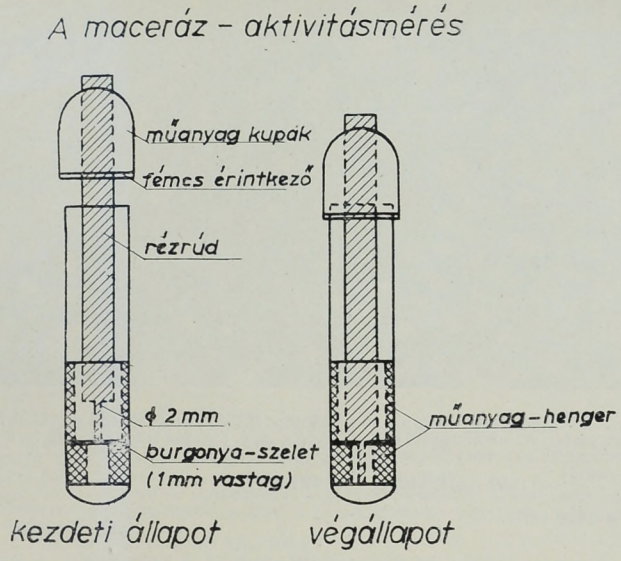
A készülék jelzőberendezéssel van ellátva.

A reakcióidő végén a műanyagkupakok alsó szélén elhelyezett rézgyűrűk az állványra esve zárnak egy-egy áramkört és kigyújtják az állvány hátlapján levő izzólámpákat.

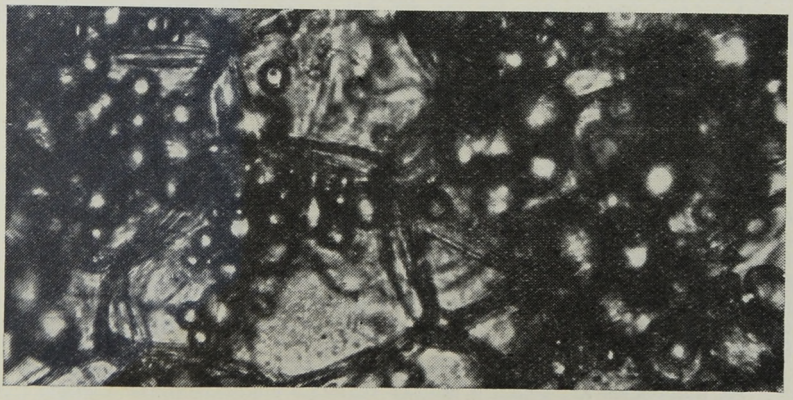
Az enzimkészítmény maceráló hatása az inkubációs idő után a *8. ábrán* látható.

A tenyészetek *maceráz-aktivitását* annak az időtartamnak a reciprokával jellemezzük, amely az 1,0 mm vastagságú burgonyaszeletek 2 mm átmérőjű felületére ható 80 g terhelés általi átszakításhoz szükséges és 100/t (perc^{-1}) értékben adjuk meg.

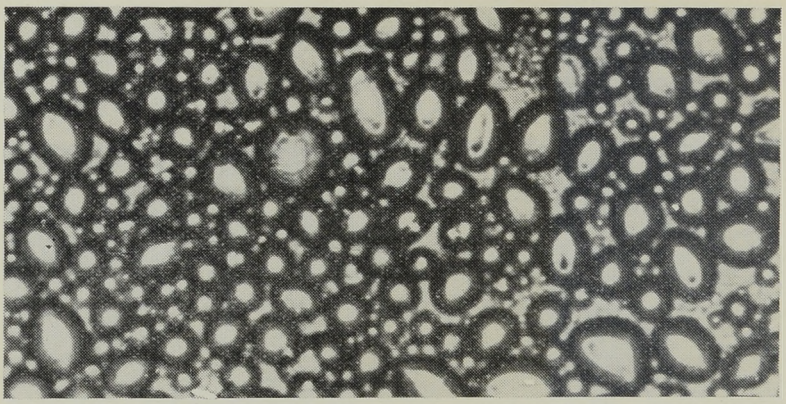
Példa: az egyik tenyész-szűrlet 2,5 óra, a másik pedig 0,5 óra alatt lazítja fel úgy a burgonyaszeleteket, hogy a rézrúd áthatolása lehetővé válik.



6. ábra. A maceráz enzim vizsgálatához a KÉKI-ben tervezett és elkészített egyszerű műszer fényképfelvétele



7. ábra. A szubsztrátumként alkalmazott burgonyaszelet mikroszkópi felvétele. (100-szoros nagyítás)



8. ábra. A burgonya-szubsztrátum maceráció utáni állapotának mikroszkópi felvétele (100-szoros nagyítás). Az alkalmazott enzim 72-órás *Asp. foetidus* tenyészet szűrlete volt, melynek enzimkoncentrációi a következők voltak:
$SPA_{75}^{Na\text{-pektát}}$ = 1600 l(h)l, SPA_{75}^{Pom} = 327 l/j/l,
SPA_{75}^{A} = 1800 l/h/l.

1. az első szűrletnél a maceráz aktivítás értéke $\frac{100}{t} = \frac{100}{150} = 0{,}66$ perc^{-1}

2. a másik szűrlet esetében $\frac{100}{t} = \frac{100}{30} = 3{,}33$ perc^{-1}

A módszer szórása 2,0–2,5-órás inkubációs idő esetén 5%, 0,5-órás bontási időknél pedig 4%-nak bizonyult.

8. A vizsgált poliszaharidbontó enzimek (arabanáz, galaktanáz, ill. xilanáz) meghatározási módszere

Az enzimek aktivitását a szubsztrátumukból lebontott arabinóz, galaktóz, ill. xilóz mennyiségével (μmol/perc) jellemezzük (60 perces inkubációs időt alkalmazva).

A felhasznált szubsztrátumokat – arabán, p. a., galaktán, p.a.; (Koch-Light Laboratories, Ltd. Colnbrook, England), xilán (purum, Fluka AG., Buchs, SG., Schweiz) – 4,0 pH-értékű McIlvaine-pufferben oldottuk fel. A vizsgált minták pH-értékét H_2SO_4, ill. NaOH adagolásával műszer segítségével (Precision pH-meter, Type: OP–205, Radelkisz, Budapest) állítjuk be a kívánt (pH:4,0) értékre.

Az egyes enzimaktivitás-mérési módszereknél alkalmazott paraméterek:

Az inkubációs idő végén a minták redukáló cukortartalmát *Somogyi* (38) módszer szerint határozzuk meg. Az aktivitást mikromol arabinóz, ill. galaktóz, ill. xilóz/perc-ben fejezzük ki.

Enzim	Minta	Szubsztrátum-oldat		McIlvainepuffer		Inkubációs	
	mennyiség	konc. (%)	mennyiség (ml)	pH	mennyiség (ml)	hőmérséklet (°C)	idő/perc
Arabanáz	1	0,5	1	4	3	40	60
Galaktanáz	1	0,5	1	4	3	30	60
Xilanáz	1	1,0	1	4	3	40	60

IRODALOM

(1) *Hirst, F. L. és Jones, J. K. N.:* J. Chem. Soc. 454, 1939.
(2) *Kertesz, Z. I.:* The pectic substances. Interscience Publ. Co., New York. p. 238–242, 1951
(3) *Barrett, A. J. és Northcote, D. H.:* Biochem. J. *94*, 617, 1965.
(4) *Vas, K.:* A pektinbontó enzimkészítmények alkalmazásának néhány kérdéséről. in: Kardos *et al.*, (1953): A pektinkutatások újabb eredményei. Élelmiszeripari- és Begyűjtési Könyv- és Lapkiadó Vállalat, Budapest, p. 165, 1953.
(5) *Vas, K.:* Konzerv- és Paprikaipar, 281, 1959.
(6) *Ásvány, Á. és Nyeste, L.:* Borgazdaság, *4*, 74, 1959.
(7) *Cruess, W. V., Quacchia, R. és Ericson, K.:* Food Technol., *9*, 601, 1955.
(8) *Ferenczi, S. és Érchegyi, L.:* Borgazdaság (sajtó alatt), 1971.
(9) *Nanyitasvili, T. S.:* Személyes közlés. Tbiliszi, 1971.
(10) *Fábri, I. és Pándi, I.:* Konzerv- és Paprikaipar, *3*, 107, 1967.
(11) *Mikeladze, G. G.:* Asznovü primenyenyija pektolityicseszkih fermentnüh preparatov v proizvodsztve plodojagodnüh szokov i bezalkogolnüh napitkov. Avtoref. Dokt. Dissz., Moszkva, 1969.
(12) *Endo, A.:* Agr. Biol. Chem., *29*, 129, 1965.
(13) *McColloch, R. J. és Kertesz, Z. I.:* Arch. Biochem., *17*, 197, 1948.
(14) *McDonnel, L. R., Jang, R., Jansen, E. F. és Lineweaver, H.:* Arch. Biochem., *28*, 260, 1950.
(15) *Solms, J. és Deuel, H.:* Helv. Chim. Acta, *38*, 321, 1955.
(16) *Hultin, H. O., Sun, B. és Bulger, J.:* J. Food Sci., *31*, 320, 1966.
(17) *Vas, K., Kovács-Proszt, G. és Scheffer, H.:* Int. J. Appl. Radiations Isotopes, *19*, 273, 1968.
(18) *Brown, W.:* Annals, Botany, *29*, 313, 1915.
(19) *Smingh, R. K. és Wood, R. K. S.:* Annals of Botany N. S., *20*, 89, 1956.
(20) *Lapwood, D. H.:* Ann. Botany (London) *21*, 167, 1967.
(21) *Tweedy, B. G. és Powell, D.:* Contrib. Boyce Thompson Inst. *22*, 9, 1963.
(22) *Saito, H.:* J. Gen. Appl. Microbiol., *1*, 38, 1955.
(23) *Mill, P. J. és Tuttobello, R.:* Biochem. J. *79*, 57, 1961.
(24) *Brooks, J. és Reid, W. W.:* Chem. Ind. 325, 1955.
(25) *Balkay, A. és Vas, K.:* Élelmiszertudomány, *1*, 1, 1967.
(26) *Zetelaki, Z. K. és Csiba, A.:* Pektinbontó enzimkészítmények előállítása szubmersz eljárással. KÉKI Kutatási Beszámoló, Budapest, 1–188. old. 1971.
(27) *Zetelaki-Horváth, K. és Dobra-Seres, I.:* Acta Alimentaria (megjelenés alatt).
(28) *Endo, A. és Miura, Y.:* Agr. Biol. Chem., *25*, 382, 1961.
(29) *Arima, K., Yamasaki, M. és Yasui, T.:* Agr. Biol. Chem., *28*, 248, 1964.
(30) *Anyas-Weisz, L.:* Experientia, *9*, 1, 1953.
(31) *Kaji, A., Tagawa, K. és Matsubara, K.:* Agr. Biol. Chem., *31*, 1023, 1967.
(32) *Vas, K.:* Agrokémia és Talajtan, *2*, 125, 1952.
(33) *Kertesz, Z. I.:* Pectic enzymes. A pectinesterase. in: *Colowick, S. P. & Kaplan, N. O.:* Methods in enzymology. Acad. Press Inc. New York, *1.*, 159, 1955.
(34) *Albersheim, P., Neukom, H. és Duel, H.:* Helv. Chim. Acta, *43*, 1422, 1960.
(35) *Jansen: E. F., McDonnel, L. R. és Ward, W. H.:* Arch. Biochem., *21*, 149, 1949.
(36) *Zetelaki, Z. K.:* Maceráz enzim aktivitásának meghatározása műszeres úton. Előadás. KGST AÉB. 1.5 (Enzim) témájának szakértői konzultációja. Metodikai szeminárium, Balatonfüred, 1971 szeptember (a)
(37) *Zetelaki, Z. K.:* A maceráz enzim aktivitásának meghatározása súlyveszteség alapján. Előadás KGST ÁÉB 1.5 (Enzim)-témájának szakértői konzultációja. Metodikai szeminárium, Balatonfüred, 1971 szeptember (b).
(38) *Somogyi, M.:* J. Biol. Chem. 195, 19, 1952.

ДЕЙСТВИЕ ПЕКТОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ АКТИВНОСТИ

З. Зетелаки д-р. и Д-р. К. Ваш

В статье дается описание метода определения активности отдельных, принимающих участие в разложении пектина, ферментов. Эндо-полигалактуроназная и эндо-полиметилгалактуроназная активность определяется вискозиметрическим; экзо-полигалактуроназная активность хроматографическим, а пектинтрансэлиминазная активность спектрофотометрическим методом. Измерение активности мацеразы осуществляется методом, разработанным и изготовленным в Центральном Исследовательском Институте Пищевой Промышленности.

Кроме вышесказанных статья занимается еще и методом определения активности ферментов, расщепляющих связанных молекулами полисахаридов (арабиноз, галактоназ и ксилоз).

WIRKUNG VON PEKTINSPALTENDEN ENZYMEN UND BESTIMMUNG IHRER AKTIVITÄT

Z. Zetelaki und *K. Vas*

Die Arbeit bespricht die Bestimmungsmethoden der Aktivität der einzelnen pektinspaltenden Enzyme. Die Aktivität von Endo-polygalakturonase und Endo-Polymethylgalakturonase kann mit der viskosimetrischen, diejenige der Exopolygalakturonase mit der chromatographischen und diejenige der Pektintranseliminase mit der spektrophotometrischen Methode bestimmt werden; die Messung der Macerasen-Aktivität erfolgte vermittels des in dem Centralen Forschungsinstitut für Lebensmittelindustrie erdachten bzw. verfertigten Apparates und dortselbst ausgearbeiteten Verfahrens.

In der Arbeit werden ausser den obenerwähnten auch noch die Bestimmungsmethoden der Aktivität von den an das Pektinmolekül gebundenen Polysaccharide spaltenden Enzymen (Arabanase, Galaktanase und Xilanase) besprochen.

EFFECT OF PECTOLYTIC ENZYMES AND DETERMINATION OF THEIR ACTIVITY

Z. Zetelaki and *K. Vas*

Methods for the determination of the activity of certain enzymes participating in pectolysis are described. Endo-polygalacturonase activity and endo-polymethylgalacturonase activity can be determined with the use of a viscosimetric method, exo-polygalacturonase activity with the use of a chromatographic method, pectin-trans-eliminase activity with the use of a spectrophotometric method whereas macerase activity can be measured with the use of an apparatus and a method developed and constructed in the Central Research Institute for Food Industry. In addition to these, methods suitable for the determination of the activity of enzymes (such as arabanase, galactanase and xylanase) capable of degrading polysaccharides linked to the pectin molecule are discussed.

A fehérje táplálkozási értékének változása hőkezelt tejporokban*

DWORSCHÁK ERNŐ ÉS HEGEDÜS MIHÁLY
Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. március 15.

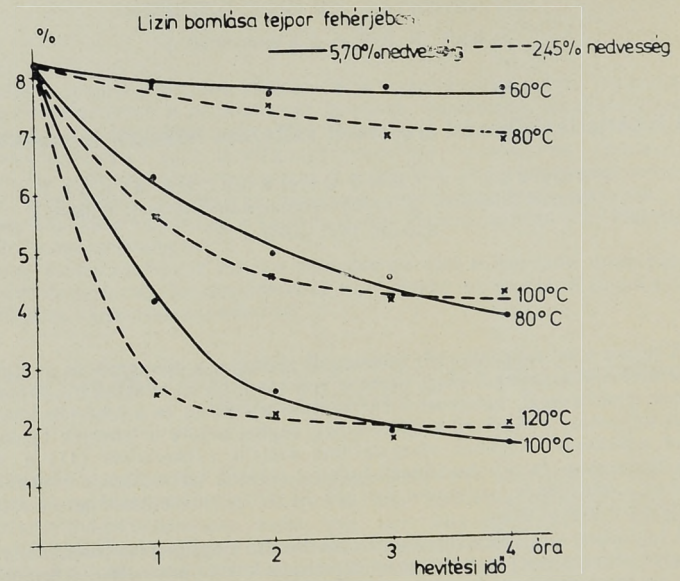
A tejpor a tej leggyakoribb konzervált formája, a csecsemő- és gyermektápszerek fontos alapanyaga. Nagy szerepe van továbbá az állattakarmányozásban. A tejpor gyártásánál, valamint a tárolásánál a cukrok és a fehérjék között egy kémiai folyamat, a Maillard-reakció megy végbe, amely a fehérjék táplálkozási értékét csökkenti. Régebbi vizsgálataink szerint *(Dworschák* (1)*)* a sovány tejpor nedvesség- és 5-hidroximetil-furfurol (HMF) tartalmának növekedésével csökkent a fehérjének papainnal történő in vitro emészthetősége és a felhasználható lizin mennyisége.

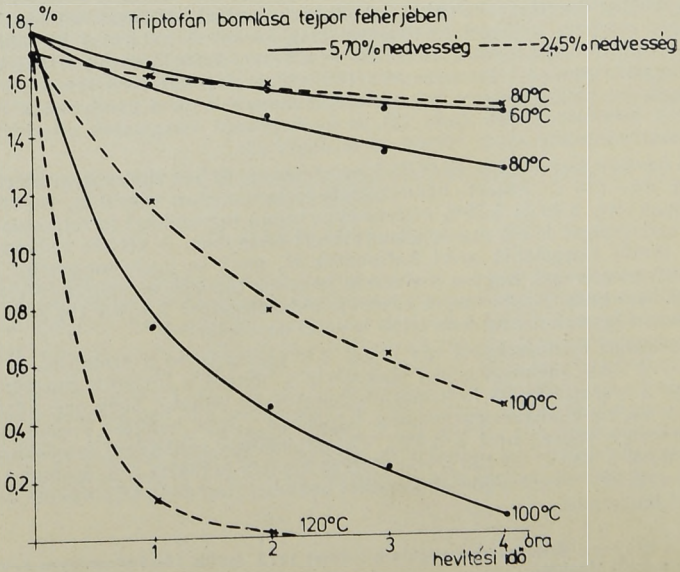
A tejporban lejátszódó folyamatok pontosabb megismerése érdekében modellkísérletet végeztünk: jól definiált körülmények között hőkezeltük a tejport, mégpedig olyan mértékben, hogy nem kellett figyelembe vennünk a tejporban az addig bekövetkezett reakciókból (előállítás, tárolás) származó károsodásokat. A tejpor intenzív utólagos hevítésével meg kívántuk határozni az adott tejfehérje-laktóz rendszerben a hőkezelés és a fehérjék táplálkozási értéke közötti összefüggést, amelyből bizonyos következtetéseket próbáltunk levonni a tárolhatóságra is. Hasonló nagy hőkezelést alkalmaznak pl. a gyógyszerek lejárati idejének megállapítására *Zajta* (2), de ilyen jellegű vizsgálatok elterjedtek az élelmiszertudomány egyes területein is *Zukál* (3).

A hevítési kísérleteket KUTESZ gyártmányú, 615-ös típusú kémcsőtermosztátban, 60–120 C° közötti hőmérsékleti tartományban végeztük, Berettyóújfalun gyártott, 2,45 és 5,70% nedvességtartalmú tejporokkal (a tejporszabvány 5,0% nedvességet ír elő maximálisan) lezárt edényben. A kétféle nedvességtartalmú minta vizsgálatát azért határoztuk el, mert az irodalom szerint ugyan több helyen szerepel, hogy a nedvesség növelése fokozza az aminosav-veszteségeket *Erbersdobler* (4), és rontja a fehérje oldékonyságot *Lindner* (5), de kvantitatív összefüggéseket még nem írtak le ezzel kapcsolatban.

Vizsgálati eredményeink egy részét a következőkben ismertetjük. A fehérjében levő lizin- mennyiségének alakulását a hőkezelés idejének függvényében az 1. ábra mutatja be. A folyamat-diagramból jól látható, hogy egy adott hőfokon a nagyobb nedvességtartalmú tejporban a lizin bomlása sokkal intenzívebben megy végbe, mint a 2,45% víztartalommal rendelkező mintákban. Az utóbbiaknál a 100 C° és 120 C°-on történt hevítés hatására a 4. órában a görbe ellaposodik, egyébként a görbék mindkét nedvességtartalmú tejporoknál hasonló lefutást mutatnak.

* A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet 1972. április 14-i tudományos kollokviumán elhangzott előadás.


Lizin bomlása tejpor fehérjében
%
5,70% nedvesség
2,45% nedvesség
8
7
6
5
4
3
2
1
60°C
80°C
100°C
80°C
120°C
100°C
1
2
3
4 óra
hevítési idő


1,8 %
Triptofán bomlása tejpor fehérjében
5,70% nedvesség
2,45% nedvesség
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
80°C
60°C
80°C
100°C
100°C
120°C
1
2
3
4 óra
hevítési idő

A triptofán bomlásának időfüggvényét a 2. ábrán láthatjuk. A bomlási sebességnek a nedvességtartalomtól való függése kvalitatív jelleggel itt is megfigyelhető. A görbék lefutása azonban lényegesen eltér a lizinnél tapasztaltaktól.

Még egy esszenciális aminosavnál, a metionnál figyeltünk meg kisebb, 5–20%-os csökkenést a vizsgált hőkezelési feltételek mellett. Eredményeink megfelelnek az irodalmi adatoknak *Erbersdobler* (6), azzal a különbséggel, hogy triptofánra az egyes szerzők tejporokban nem vizsgáltak, vagy nem találtak változásokat a hőkezelés hatására. Hal- *Pelroy* (7) és szójafehérje *Badenhop* (8) hevítéskor viszont a triptofán bomlását nagyobbnak találták a lizinénél.

A lizin és triptofán előbb bemutatott bomlási görbéinek grafikus differenciálása alapján formálkinetikai egyenleteket állítottunk föl, ezen belül reakciórészrendeket állapítottunk meg. Bruttó-reakciórendet meghatározni nem lehetett, mert nem tudhattuk, hogy a laktóz milyen mértékben reagál az egyes aminosavakkal. A 3. ábrán látható, hogy a lizin bomlására negyedrendű, a triptofánéra elsőrendű reakció jellemző. A negyedik hatvány a lizinnél azt jelenti, hogy a tejporban a triptofánnál négyszer nagyobb gyakorisággal ütközik más molekulákkal, valószínűleg a laktózéval. Szerepel az ábrán a HMF képződési egyenlete is. A vizsgálatokból létrehozott egyenlet alapján mint az ún. szabad, mind az összes HMF *Keeney* (9) az idővel egyenes arányban keletkezett. Az egyenletben szereplő fehérje és laktóz a kísérleti feltételek mellett konstansnak számítanak, a HMF ugyanis nem közvetlenül belőlük, hanem többlépcsős, egymást követő reakciók végtermékeként keletkeznek *Reynolds* (10); a kiindulási anyagok koncentrációinak csökkenése a vizsgált időszak alatt még nem befolyásolta a reakciósor utolsó tagjának keletkezését.

A bemutatott egyenletek sebességi állandóit meghatároztuk és azok logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet reciprokának függvényében. Amennyiben a kapott pontokon át egyenes volt húzható, úgy a vizsgált hőmérsékleti tartományra kiszámoltuk a reakciók aktivitási energiáit. Példa erre a lizin bomlási reakciója (4. ábra). Jól megfigyelhető, hogy a kisebb nedvességtartalmú tejporban az egyenes meredeksége, tehát a bomlás aktiválási energiája nagyobb, mint a másik mintában.

LIZIN

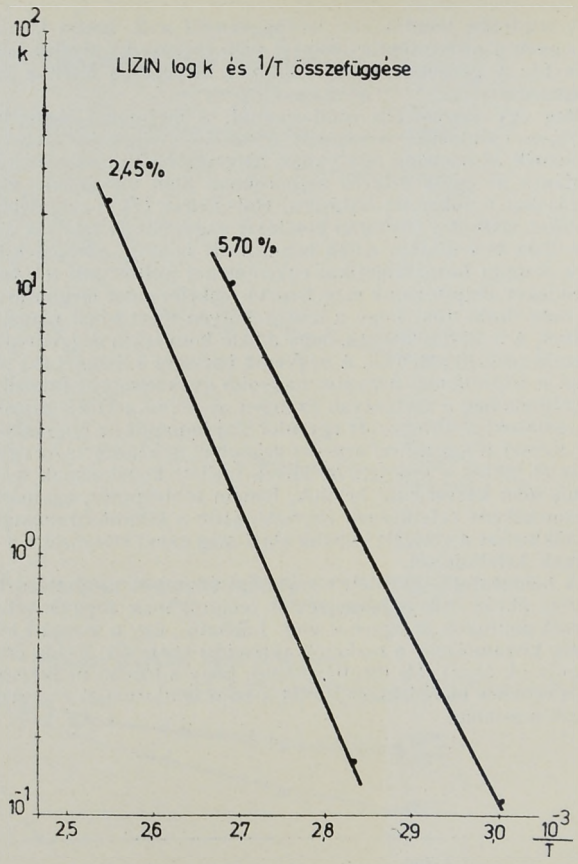
$$\frac{d[Lys]}{dt} = -k.[Lys]^4$$

TRIPTOFÁN

$$\frac{d[Try]}{dt} = -k.[Try]$$

5-HIDROXIMETIL-FURFUROL (HMF)

$$\frac{[HMF]}{t} = \underbrace{k.[\text{Laktóz}]^x.[\text{Fehérje}]^y}_{\text{konst.}}$$



Az egyes reakciók aktiválási energiái az 1. táblázatban szerepelnek. A kisebb nedvességtartalmú mintákban az energiaértékek nagyobbak, tehát a reakció beindításához nagyobb külső aktiválás szükséges. Jelzik azt is, hogy a 2,45% nedvességet tartalmazó tejporban alacsonyabb hőmérsékleten a reakció sebességek kisebbek, mint az 5,70%-osban. Hasonló jelenséget találtak változó nedvességtartalmú burgonyában *Hendel* (1). 5,70% nedvességtartalmú tejporban a HMF képződése közel azonos aktiválási energiát igényel, mint a cukrok oldatában *Örsi* (12), *Dworschák* (13). A Maillard-reakció különböző komponenseinél mért képződési folyamatok aktiválási energiái nagyjából megegyeznek a lizinre és triptofánra kapott eredményeinkkel *Song* (14), *Reynolds* (10), *Lea* (15), amely a reakciók rokonságára utal.

1. táblázat

Reakciók aktiválási energiái

$\left(\frac{\text{K kal}}{\text{mol}}\right)$

	Reakció jellege	5,70% nedvesség	2,45% nedvesség
HMF (szabad)	képződés	34,8	43,6
HMF (összes)	képződés	28,8	38,4
Telítetlen karbonil vegyületek Ext. 278 nm	képződés		30,9
LIZIN	bomlás	28,6	33,2
TRIPTOFÁN	bomlás		28,3

Az aktiválási energiák egy adott hőmérsékleti tartományban való ismerete csak bizonyos feltételek mellett teszi lehetővé az ettől eltérő hőmérsékletre való extrapolálást, különösen nem szokásos ez szilárd fázisú reakcióknál. Mégis, ha a lizin bomlási sebességét megpróbáljuk a szobahőmérsékleten való tárolásra kiszámítani, akkor az irodalmi adatokkal nagyságrendileg egyező eredményekhez jutunk, amelyek lehetővé teszik a kvalitatív orientálódást a tejporok tárolási körülményeinél.

A reakció-sebességek összefüggését a nedvességtartalom változásával a kétféle minták sebességi állandóinak hányadosával jellemeztük. A 2. táblázatból láthatjuk, hogy míg a tejpor nedvessége 2,45%-ról 5,70%-ra nő, addig a lizin bomlási sebessége 6—7-szeresre, ezzel szemben a triptofáné csak 2,5-szörösére növekszik. Ez a megállapítás megint aláhúzza a lizin és triptofán bomlási reakciójának eltérő mechanizmusát.

2. táblázat

A sebességi állandók aránya a különböző nedvességtartalmú mintákban

	$\frac{k_{5,7\,\%}}{k_{2,45\,\%}}$	
	80 °C	100 °C
HMF (szabad)	15,8	7,32
HMF (összes)	7,80	2,88
LIZIN	6,95	6,30
TRIPTOFÁN	2,47	2,10
Barnulás (Ext. 465 nm)	1,53	3,16

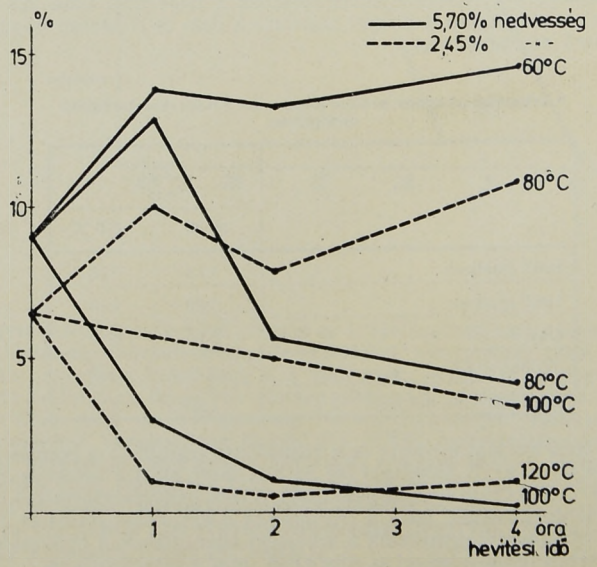
A hőkezelés hatását a lizinre és a triptofánra legjobban a bomlási reakciók felezési ideje fejezi ki (3. táblázat) (az az idő, mely alatt a kérdéses anyag fele elbomlik). 80 és 100 C°-on történt hevítésnél, 5,70% nedvességtartalmú tejporban a lizin gyorsabban bomlik, mint a triptofán, a 2,45%-osnál fordított a helyzet. Ennek a jelenségnek magyarázata a sebességi állandóknak a nedvességtől való eltérő függésében rejlik, amelyet az előzőkben már megtárgyaltunk.

3. táblázat

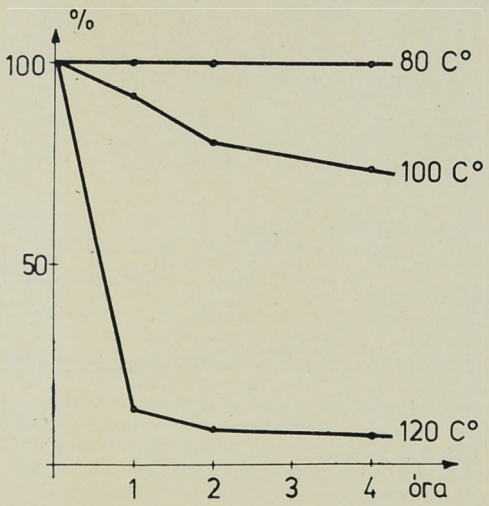
Lizin és Triptofán bomlások felezési ideje
(perc)

	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
LIZIN					
tejpor (5,70 % nedvesség)	2820	289	29		
tejpor (2,45 % nedvesség)		2010	182	14	
tojáspor (2,8 % nedvesség)					356
TRIPTOFÁN					
tejpor (5,70 % nedvesség)	691	450	57		
tejpor (2,45 % nedvesség)		1110	118	18	
tojáspor (2,8 % nedvesség)				227	

Tejpor fehérje papainos emészthetősége „in vitro"



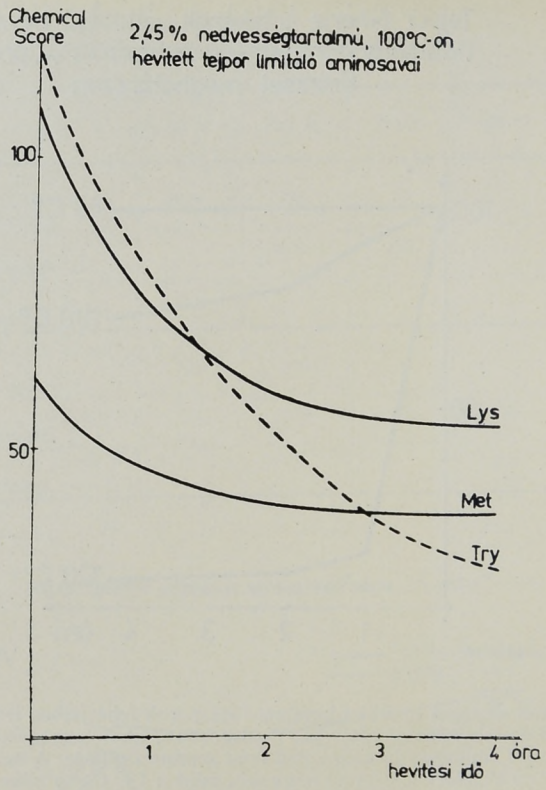
Tejpor fehérje értékének változása hevítés hatására, Tetrahymena pyriformis W. protozoa törzzsel meghatározva



Az ábrán szerepel továbbá hevített tojásporok fehérjéiben levő lizin és triptofán bomlásának felezési ideje is. Tojásporban, ahol lényegében cukor nincs jelen, mindkét aminosav bomlása első rend szerint zajlik le. A lizin felezési ideje még 140 C°-os hevítéskor is jóval nagyobb, mint a 120 C°-on hőkezelt triptofáné. Ez a tény arra utal, hogy a lizin bomlását a cukor jelenléte sokkal jobban elősegíti, mint a triptofánét, mint ahogy erre a tejporban levő reakciók részrendjei is rámutattak.

A papainnal történő in vitro emészthetőség az eddigi eredményekkel analóg módon változik, beleértve a tejpor nedvességtartalmától való függést is (5. ábra). Az alacsonyabb hőfokon (60–80 C°) történő emészthetőség növekedést valószínűleg a fehérje denaturálódása okozza, összhangban egyes szerzők eredményeivel *Freimuth* (16).

A fehérje táplálkozási értékét a maga egészében a Tetrahymena pyriformis W protozoon törzzsel mértük meg 2,45%-os nedvességtartalmú hevített tejporban (6. ábra). Míg 80 C°-on a fehérje értéke nem változott, 100 C°-on jelentős, 120 C°-on nagymértékű csökkenés következett be; az utóbbi esetben a vonaldiagram emlékeztet a triptofán és a lizin bomlási görbéire. A jelenség összefüggésbe hozható a limitáló aminosavak alakulásával hevített tejporokban. Kisebb hőkezelésnél, így 80 C°-on a metionin a limitáló aminosav, és mivel ennek a bomlása csekély, a fehérjeérték nem változik. Viszont 120 C°-os hőkezelésnél már az igen bomlékony triptofán a limitáló. A triptofán a metionintól 100 C°-on történő hevítéskor veszi át a limitáló szerepét, ezt mutatja be a 7. ábra, ahol az



ordinátán a tojásfehérjéhez százalékosan viszonyított aminosavak vannak feltüntetve (Chemical score). A Tetrahymena pyriformissal felmért hőkezelés okozta fehérjeérték változások tehát nagyjából megfelelnek a klasszikus limitáló aminosav elvnek.

Munkánkat tovább kívánjuk fejleszteni, elsősorban a tárgyalt aminosavak bomlási kinetikájának részletesebb megismerésével mind szilárd, mind folyadék fázisban. Eddigi eredményeink aláhúzták a tejporban a kevéssé vizsgált triptofán termolabilitását, bomlásának eltérő mechanizmusát a lizinétől. Végül, de nem utolsósorban eredményeink felhívják a figyelmet arra, hogy tárolásnál főleg a lizin megvédése érdekében a tejpor és a belőle készült csecsemőtápszerek nedvességtartalmát minél alacsonyabb szinten kell tartani.

Köszönetet mondunk Csendes Jánosné és Gadó Veronika szorgalmas és lelkiismeretes technikai közreműködéséért.

IRODALOM

(1) *Dworschák, E. és Erdélyi, E.:* Ernährungsf., *12*, 417, 1967.
(2) *Zajta, E.:* Acta Pharm. Hung., *32*, 129, 1962.
(3) *Zukál, E.:* A hús miofibrilláris fehérjéinek változása intenzív hőkezelés hatására. Előadás a KÉKI Tudományos Kollokviumán, 1971. márc. 26.
(4) *Erbersdobler, H.:* Milchwissenschaft, *25*, 280, 1970.
(5) *Lindner, K.:* Élelmezési Ipar, *5*, 196, 1951.
(6) *Erbersdobler, H. és Dümmer, H.:* Z. Tierernähr. Futtermittelkde, *28*, 224, 1971.
(7) *Pelroy, G. A. és Spinelli, J.:* J. Food, Sci., *36*, 144, 1971.
(8) *Badenhop, A. F. és Hackler, L. R.:* J. Food Sci., *36*, 1, 1971.
(9) *Keeney, M. és Basette, R.:* J. Dairy Sci., *42*, 945, 1959.
(10) *Reynolds, T. M.:* Adv. Food Res., *14*, 167, 1965.
(11) *Hendel, C. E., Silveira, V. G. és Harrington, W. O.:* Food Technol., *9*, 433, 1955.
(12) *Örsi, F.:* Nahrung, *15*, 43, 1971.
(13) *Dworschák, E.:* Nahrung, *15*, 263, 1971.
(14) *Pill-Soon Song, Chichester, C. O. és Stadtman, F. H.:* J. Food Sci, *31*, 906, 1966.
(15) *Lea C. H. és Hannan, R. S.:* Biochem. et Biophys. Acta, *3*, 313, 1949.
16) *Freimuth, U.:* Előadás a BME Jubileumi Tudományos Ülésszakán 1971. október 8.

ИЗМЕНЕНИЕ ПИТАТЕЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ БЕЛКОВ В ТЕРМООБРАБОТАННОМ СУХОМ МОЛОКЕ

Э. Дворшак и М. Хегедюш

Авторы в качестве модельных опытов обезжиренное сухое молоко с содержанием 2,45 и 5,70% влаги нагревали в интервале температуры 60–120°С и разные продолжительности времени. На основании проведенных испытаний установили формалкинетические зависимости реакции образующихся при нагреве. На расщепление лизина в белках характерным является четвертьстепенная, а на триптофан первостепенная реакция. В связи с этим сахары более эффективно способствуют расщеплению лизина, чем триптофана. Энергия активности изучаемых процессов в сухом молоке с низким влагосодержанием (образование 5-гидроксиметилфурфурола, расщепление лизина, триптофана) были высше чем в сухом молоке с высшим влагосодержанием.

Расщепление лизина более всего зависит от влагосодержания сухого молока, по сравнению с триптофаном; кроме расхождения имеющихся в порядке реакции этот факт тоже удостоверяет другой механизм расщепления. В сухом молоке с влагосодержанием 5,70% период полураспада характеризующее расщепление триптофана прибл. на два раза превышала величину периода полураспада лизина.

Переваримость „ин витро" с папаином, помимо термообработки чувствительно реагирует на изменение влагосодержания образцов. Изменение белковой ценности определённой штаммом Tetrachymena pyriformis W protozoa в сновном происходит одновременно с расщеплением лимитирующих аминокислот. При более низких термообработках лимитирующая аминокислота довольно стабильная; при высших температурах триптофан выполняет лимитирующую роль и соответственно этому белковая ценность в большой степени уменьшается.

ÄNDERUNG DES EIWEISS-NÄHRWERTES IN HITZEBEHANDELTEN MILCHPULVERN

E. Dworschák und *M. Hegedüs*

Die Verfasser erhitzten magere Milchpulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 2,45 und 5,70% im Temperaturintervallum 60–120 C verschiedene Zeiten lang zum Modellversuch. Aufgrund der Versuche konstruierten sie für einzelne, bei der Erhitzung eintretende Reaktionen formalkinetische Zusammenhänge.

Im Eiweiss ist für die Zersetzung des Lysins eine Reaktion vierter Ordnung für diejenige des Tryptophans eine solche erster Ordnung charakteristisch. Im Zusammenhang damit fördern die Zucker die Zersetzung des Lysins mehr, als diejenige des Tryptophans.

In dem Milchpulver mit geringerem Feuchtigkeitsgehalt waren die Aktivierungsenergien der untersuchten Vorgänge (Entstehung von 5-Hydroximethylfurfurol, Zersetzung von Lysin, Tryptophan) grösser, als in demjenigen mit mehr Feuchtigkeitsgehalt.

Die Zersetzung des Lysins hängt in höherem Masse von dem Feuchtigkeitsgehalt des Milchpulvers ab, als die des Tryptophans; Ausser dem Unterschied der Reaktionsordnung besteht auch deshalb die Wahrscheinlichkeit eines anderen Zersetzungmechanismus. In dem Milchpulver mit Feuchtigkeitsgehalt 5,70% ist z. B. die für die Zersetzung charakteristische Halbierungszeit beim Tryptophan etwa zweimal so lang, als beim Lysin.

Die Verdaulichkeit in vitro mit Papain, reagiert bei der Hitzebehandlung auf die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes der Proben ebenfalls empfindlich.

Die Änderung der mit dem Protozoon-Stamm Tetrahymena pyriformis W bestimmten Eiweisswerte verläuft mit der Zersetzung der limitierenden Aminosäuren ungefähr parallel. Bei einer geringeren Hitzebehandlung ist das limitierende Methionin ziemlich stabil; bei einer höheren Temperatur übernimmt das Tryptophan die limitierende Rolle und dem entsprechend sinkt der Eiweisswert erheblich.

CHANGES IN THE NUTRITIONAL VALUE OF PROTEINS IN HEATTREATED POWDERED MILK

E. Dworschák and *M. Hegedüs*

As a model experiment, samples of powdered skim milk of a moisture content of 2.45 and 5.70 per cent were exposed to heat in the temperature interval 50 to 120°C for various periods. On the basis of the experimental results, certain formal kinetical correlations were established for some reactions occurring during heating. In milk protein the degradation of lysine is characterized by a reaction of fourth order as a partial reaction whereas that of tryptophane by a reaction of first order. In this relation the degradation of lysine is promoted by sugars to an extent greater than the degradation of tryptophane.

In powdered milk of lower moisture content the energies of activation of the examined processes (formation of 5-hydroxymethyl furfurol, degradation of lysine and tryptophane) exceeded the values obtained with powdered milk of higher moisture content.

The degradation of lysine depends on the moisture content of powdered milk to an extent greater than that of tryptophane. Besides the difference in the orders of the reaction this points also to differences in the mechanism of decomposition. In the powdered milk of a moisture content of 5.70 per cent, the halving time characterizing the degradation was about twice as high with tryptophane than that observed with lysine.

The in vitro digestibility with papain under heat treatment is also very sensitive to changes in the moisture content of the samples.

Changes in the protein values established by the protozoa strain Tetrahymena pyriformis W proved to be approximately parallel to the degradation of the limiting aminoacids. At a milder heat treatment, the limiting methionine is rather stable whereas at a higher temperature the limiting role is taken over by tryptophane, and the protein value accordingly decreases to a great extent.

Gyors módszer koffein tájékoztató meghatározására pörköltkávéban

GÁL ILONA ÉS BÉKÉS IMRE
Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. április 20.

Bevezetés

Koffeinnak, a pörkölt kávé fiziológiailag leghatékonyabb alkotórészének kvantitatív meghatározására számos – gravimetriás, titrimetriás, refraktometriás, potenciometriás, biológiai, szublimáción alapuló, papírkromatográfiás (1) és vékonyrétegkromatográfiás módszert (2, 3) dolgoztak ki, ezeket a módszereket részben egymással is kombinálták; összesen mintegy 200 eljárást közöltek a szakirodalomban. Ezek mindegyike többé-kevésbé hosszadalmas, minthogy először a kávéból, különböző módon, feltárással, illetve extrakcióval nyerskoffeint vonnak ki, majd ennek koffeintartalmát határozzák meg. Különösen nehéz a koffeinmeghatározás a koffeinmentes, illetve koffeinszegény kávéban a nagyon csekély (legfeljebb 0,08%, illetve 0,2%) engedélyezett koffeintartalom miatt (4). Ráadásul a rendkívül körülményes munkamenet végén kapott érték nem jó, vagy egyenesen használhatatlan.

Pörkölt kávé koffeintartalmának tájékoztató meghatározására szolgáló gyorsmódszereket tudomásunk szerint még nem írták le, holott ilyenek – csekélyebb pontosságuk ellenére is – többféle előnnyel rendelkeznének: mindenekelőtt a koffeintartalomban mutatkozó nagyobb különbségek kimutatására volnának alkalmasak, pl. hamisítások, elcserélések esetében, annak eldöntésére, hogy a vizsgálandó kávé extrahálatlan, vagy koffeinmentesített-e, ami íz alapján biztonsággal nem állapítható meg. Továbbá esetleg alkalmazhatók volnának elővizsgálatként babkávé-tételek beszerzésekor, vagy – deklarált koffeintartalommal rendelkező – kávékeverékek összeállításánál; elvileg ugyanis nincs kizárva, hogy az ipar „koffeinben gazdag" kávékeverékeket is előállít, pl. alacsony vérnyomásúak számára és így biztosítja a részükre szükséges napi koffeinadag fogyasztását a kávé olyan egyéb tartalmi anyagai, pl. klorogénsav kisebb mennyisége mellett, amelyek esetleg egészségkárosító hatásúak.

Valentin már 1939-ben közölt olyan egyszerű koffeinreakciót, amely gyorsmódszer alapjául szolgálhatna. (5). Ez a koffeinnek jóddal való kicsapásán alapszik koffeinperjodid ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HJ \cdot J_4$) alakjában; a csapadék ásványi savakban oldhatatlan. A szerző a reakciót közvetlen koffeinmeghatározásra a kávéfőzetben nem tartotta alkalmasnak, mert a mindig jelenlevő klorogénsav jódfelvevő képességgel rendelkezik, a zavaró anyagok előzetes eltávolítása pedig nem látszott rentábilisnak. – Ezt a reakciót később ugyan sokszor alkalmazták,

* Szerzőknek a Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und – Forschungban (*147* 10, 1971) megjelent közleménye.

de mindig csak hosszadalmas munkamenet egyik láncszemeként olymódon,hogy a kivont nyerskoffein vizes oldatában előállították a perjodidcsapadékot, ezt – elbontás mellett – feloldották és a sárga oldatot fotometrálták (6, 7).

A mi célkitűzésünk annak megvizsgálása volt, hogy a kávéfőzetben jelenlevő klorogénsavak mennyire zavarják a perjodidreakciót, továbbá, hogy nem volna-e lehetséges a jóddal kapott csapadékot korrekcióba venni, vagyis a kávéfőzetben jelenlevő „összes koffeinérték"-ből levonni és így a kávéfőzetben, illetve a pörkölt kávéban egy gyorsan tájékoztató koffeintartalmat meghatározni

Ebben a vonatkozásban mindenekelőtt a klorogénsav perjodidcsapadékát a koffeinétől elkülönítve kellett megvizsgálnunk; ez könnyen kivitelezhető, mert a klorogénsavak kloroformban oldhatatlanok és ezért a kloroformmal kivont kávéőrleményben visszamaradnak. Továbbá szükséges volt, hogy a koffeinmentesített, valamint a kezeletlen kávémintákból jól definiált körülmények között főzeteket készítsünk és ezek perjodid-csapadékait tiszta koffein standardoldatéival hasonlítsuk össze. Kiegészítő vizsgálatokat is kellett végeznünk a minták tényleges koffein- és klorogénsavtartalmának meghatározására.

Kísérleti rész

Kiindulási anyagok: Kereskedelmi forgalomban levő pörkölt kávékeverékek ismert összetétellel, illetve keverési arányokkal. Pörkölési szín „sötét". A koffeinmentes kávéból két különböző származású tétel mintáit vizsgáltuk (Mikado cég, Ausztria és Blumenfrucht cég, NSZK). Ezeket a forgalombahozó vállalat (Compack) nyerskávé alakjában importálta és saját maga pörkölte.

A koffein extrahálása Gorter szerint (8)

Valamennyi mintát – beleértve a kereskedelmi koffeinmenteset is – finomra őrölték (50–100 μ) és kloroformmal, szekunder változások elkerülése céljából kíméletesen extraháltuk: 11 g őrleményt 3 ml vízzel megnedvesítettünk és félórás állás után Soxhlet készülékben 3 órán át vontuk ki kloroformmal Ilymódon a klorogénsavas kálium-koffeinből a teljes koffeintartalom kivonható. Az extrahált őrleményt szobahőmérsékleten megszárítottuk. A kivont koffeint az előírás szerint forró vízzel kezeltük, szűrtük és kontrollkísérletekhez használtuk fel.

Főzetkészítés. Mindegyik vizsgált kávéőrleményből kétféle főzetet készítettünk, mégpedig *a)* kezeletlen állapotban és *b)* extrahálás után: 5 g-okat mértünk be, a *b)* őrleményből az extraháláskor előállított súlyveszteség figyelembevételével arányosan kevesebbet. A bemért mennyiséget főzőpohárban 75 ml hideg vízzel öntöttük le, többszöri kevergetés mellett felforraltuk és pontosan 5 percig tartottuk forrásban. A főzetet ezután 100 ml-es mérőlombikba vittük át, lehűlés után jelig feltöltöttünk és összerázás után szűrtünk.

Összehasonlító koffein standardoldat készítése. Standardoldatunk 0,01%-os tiszta koffein(só) oldat volt. Használat előtt frissen hígítottuk egy 0,05%-os koffeintörzsoldatból és vizes cikória-főzettel a vizsgálandó kávéfőzet színével megközelítően megegyező színárnyalatúra állítottuk be.

A perjodid reakcióhoz szükséges oldatok

I. törzsoldat (HCl cc. fs. 1,19 vízzel 1:1 arányban hígítva),

II. törzsoldat (0,2 n jódoldat).

Magát a kémszert ezeknek a törzsoldatoknak 1:1 arányú elegyítésével használat előtt frissen készítjük.

A kémszer beállítása. Az összehasonlító koffein standard oldatból 10 m térfogatú, tizedes osztályzattal ellátott becsiszolt üvegdugós, egyező átmérőjű kémcsövekbe (szükség esetén beosztás nélküli kisebb kémcsövekbe) sorban 2, 1,5, 1,0 és 0,5 ml-t pipettázunk, mindegyik térfogatát vízzel 2 ml-re egészítjük ki, majd a perjodid-kémszerből á 2 mlt-t adunk mindegyikhez és összerázunk. A keletkezett zavarosodás mértékét kb. 1 perc múlva megfigyeljük és célszerűen +++, ++, + és – jelekkel jelöljük. Általában a sorozat harmadik tagja (1,0 ml betöltésű) még éppen észrevehető zavarosodást ad, a negyedik tag (0,5 ml betöltésű) pedig kristálytiszta marad. Ha ez valamilyen oknál fogva nem következik be, pl. mert a szobahőmérséklet a szokványos 20 C° körülitől nagyobb mértékben eltér, akkor a kémszer készítéséhez használt törzsoldatok arányát megváltoztatjuk: Ha túl erős volt a zavarosodás, több savat használunk, ha túl csekély, több jódoldatot és a beállítást új összehasonlító standard sorral megismételjük.

A vizsgálat kivitelezése: Az összehasonlító standard oldatból és a vizsgálandó főzetből gyors egymásutánban elkészítjük a 4 tagú hígítási sorokat (2,0, 1,5 1,0 és 0,5 ml-ek bepipettázása és térfogatuk kiegészítése vízzel 2 ml-re), gondosan ügyelve arra, hogy az összes oldatok hőmérséklete megegyezzék egymással, mert a perjodid csapadék hőérzékeny, a melegben oldódik, mindegyikhez hozzáadunk a beállított kémszerből 2 ml-t, összerázunk és a vizsgálandó oldatban keletkezett zavarosságot 1 perc elteltével összehasonlítjuk a standard sor megfelelő tagjaiban keletkezett zavarossággal (vizsgálat célszerűen áteső fényben is). Ha a vizsgálandó sornál nagyobb csapadékot kapunk, mint a standard sornál, akkor a vizsgálandó főzet (egy alikvot részét) vízzel addig hígítjuk, míg a zavarosodások mértéke megegyező. A szükséges hígítás mértékét (h) feljegyezzük.

Összes koffeintartalom kiszámítása

Minthogy a standardoldat koffeintartalma (0,01%) egy 0,2%-os koffeint tartalmazó babkávéőrlemény előírásosan készült főzetének koffeintartalmával egyezik meg (100:0,2 = 5: 0,01).

$$K = 0{,}2 \cdot h$$

képlet alapján számolunk, ahol

0,2 = átszámítási tényező,
h = a szükséges hígítás mértéke.

Példa: Ha a vizsgálandó kávé előírásosan készült főzetét 1,5-szörösére kellett hígítanunk ahhoz, hogy a perjodid-kémszertől keletkezett zavarosodása a 4 tagú sorban megegyezzék az összehasonlító standard soréval, akkor becsült koffeintartalma $K = 0{,}2 \cdot 1{,}5 = 0{,}3\%$.

Megjegyezzük, hogy a főzetbe a kávéőrleménynek nem teljes koffeintartalma, hanem annak mintegy 90%-a megy csak át, ez a pontatlanság azonban kísérleti eredményeink alapján elhanyagolható.

A *Gorter* szerint extrahált (8) kávéőrleménynek *tisztított kloroformos kivonatából* is végeztünk *ellenőrző vizsgálatok*at a fent leírthoz hasonlóan, megfelelő hígítás után perjodid-reakcióval és a szükséges hígítás mértékének figyelembevételével számítottuk ki a koffeintartalmat.

Klasszikus módszerekkel is végeztünk összehasonlító vizsgálatokat a babkávé tényleges *koffeintartalmának* meghatározására, mégpedig a kezeletlen kávé lúgos feltárásával és extrahálásával *(Bailey – Andrew)* (1) szerint, majd csatlakozó tisztítással és méréssel hazai szabványelőírások útján. A koffeinmentesen forgalmazott kávénál *Gorter* szerint tisztított kloroformos extrak-

tokat állítottunk elő (8), majd *Hadorn és Suter* (6) előírása szerint fotometráltunk.

A tényleges *klorogénsav*tartalmat a kezeletlen és koffeinmentesített mintáinkból spektrofotometriásan határoztuk meg (9).

Vizsgálati eredmények

A kísérleti eredményeinket az 1. és 2. táblázatokban foglaltuk össze.

1. táblázat

Klorogénsavtartalom és klorogénsavak koffein-korrekciója a koffeintartalom perjodid-reakcióval történő meghatározásánál. (Középértékek, illetve minimum-maximum értékek 3 meghatározásból)

Kávéfajták (pörkölve)	Klorogénsavtartalom % szárazanyagban koffeinmentesítés		Koffein-korrekció „Coffein %" száraz-anyagban
	előtt	után	
Koffeinmentes	2,54	2,66	0,2–0,3
„Brasil" keverék (C. arabica)	2,93	2,72	0,2–0,3
„Extra" keverék (C. arabica)	2,24	2,25	0,2–0,3
C. robusta	3,74	3,40	0,3

2. táblázat

Koffeintartalom pörköltkávékban

Kávéfajták (pörkölve)	Koffeintartalom % szárazanyagban		Perjodiddal	
	gravimetriásan	fotometriásan	kávéfőzetből	kloroformos extraktból kiindulva
Koffeinmentes		0,077	0,1 – 0,2	0,2
„Brasil" keverék (C. arabica)	1,34		1,40	1,30
„Extra" keverék (C. arabica)	1,18		1,20	1,20
C. robusta	1,86		2,0	2,0

Az 1. táblázatból látható, hogy koffeinmentesített kávéőrleményeinkben foglalt klorogénsavak jódmegkötése 0,2–0,3%-kal nagyobb látszólagos koffein tartalmat eredményez a pörkölt kávéban, ha annak főzetéből perjodid-reakcióval végezzük a vizsgálatot. Ezt az értéket kell tehát mint „koffein" (illetve „klorogénsav") korrekciót levonni a talált összkoffeintartalomból.

A spektrofotometriásan meghatározott tényleges klorogénsavtartalom mintáinknál 2,3–3,7% körül ingadozott, a korrekció ennek az értéknek mintegy tizedrésze. Az Európában (általában) használatos koffeinextrahálási módszerekkel (1) készült kereskedelmi koffeinmentes kávékeverékek és laboratóriumunkban kloroformmal extrahált pörkölt kávékeverékek mintáinak klorogénalapú koffeinkorrekciója egymással jól egyezett.

Szignifikáns különbségeket klorogénsavtartalomban kloroformos extrakció után nem tudtunk kimutatni, vagyis a kloroform nem extrahálta a klorogénsavakat. Az általunk extrahált koffein ellenőrző mintáiban sem voltak kimutathatók klorogénsavak.

A 2. táblázatban megadott 0,1 – 0,2%-os koffeinértékeket úgy határoztuk meg, hogy a „koffein"-korrekciót a forgalmazott koffeinmentes kávé összes koffeintartalmából (2·0,2 = 0,4%) levontuk. Így biztosan megállapíthattuk, hogy valóban koffeinmentesek.

Annak eldöntésére, hogy a korrekciót kezeletlen, normál koffeintartalmú kávék vizsgálatánál is tekintetbe kell-e venni, laboratóriumunkban koffeinmentesített őrleményeik főzeteit többszörösére hígítottuk. Megállapítottuk, hogy a főzet ötszörös hígítása esetén a hígítási sor első tagjánál sem lép fel zavarosodás, úgyhogy a normál pörköltkávénál már nem kell tekintetbe venni a koffeinkorrekciót.

Perjodiddal meghatározott koffeintartalmak a normál, kezeletlen pörköltkávéknál kielégítő egyezést mutatnak az egyéb módszerek eredményeivel. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezeket az eredményeket a hígítási sornak csupán 3. és 4. tagjában keletkezett zavarosodások figyelembevételével kaptuk. A sor első és második tagjában (2 és 1,5 ml) keletkezett csapadékok általában jóval nagyobbak voltak, mint a standard sorban, erősebben kellett hígítani, hogy annak feleljenek meg és ezért egészen 40%-ig nagyobb koffeintartalom hibás látszatát keltették. Ilymódon „Brasil" keverékekben 1,8%, „Extra" keverékekben 1,7% és Coffea Robusta-ban 2,8%-ig terjedő koffeintartalmat kaptunk. Tekintettel arra, hogy (fenti) megállapításunk szerint a klorogénsav a főzetek ilyen nagy hígításainál (9-szer, 8,5-ször és 14-szer) már nem hat zavarólag, fel kell tételeznünk, hogy más, ismeretlen, a perjodid-reakciót zavaró anyagokról van szó, mégpedig – minthogy ezeket ellenőrzési kísérsérleteinknél a kloroformos extraktokban is észleltük – a koffein kloroformban oldható kísérő anyagairól.

Köszönetünket fejezzük ki Vitálisné Andréka Ágnesnek a kísérletekben való lelkiismeretes közreműködéséért és Rajky Antalnénak a spektrofotometriás ellenőrző mérésekért.

IRODALOM

(1) *Schormüller, J.:* Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI. Berlin – Heidelberg – New York, Springer, 1970.
(2) *Washüttl, J., Bander, E., Riederer, P.:* ZUL *143*, 253, 1970.
(3) *Baltes, W.:* ZUL, *145*, 34, 1970.
(4) Österreichisches Lebensmittelbuch III. Aufl. Lieferung B 12, Blatt 3. Wien, Brüder Hollinek, 1964.
(5) *Valentin, H.:* ZUL *77*, 248, 1939.
(6) *Hadorn, H., Suter, H.:* Mitt. Gebiete Lebensmitt. Hyg. *48*, 63, 1957.
(7) *Hase, K.:* ZUL *110*, 127, 1959.
(8) *Grafe, V.:* Grafes Handbuch der organischen Warenkunde, Bd. IV/1, p. 197, Stuttgart, C. E. Poeschel, 1930.
(9) *Hausermann, M., Brandenberger, H.* :ZUL, *115*, 516, 1961, Kivitelezés 1. szerint p. 80.

БЫСТРЫЙ МЕТОД ДЛЯ ИНФОРМАТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОФФЕИНА В ЖАРЕНОМ КОФЕ

И. Гал и И. Бэкеш

Метод основывается на реакции коффеинпериодида Валентина. Авторы из испытуемого коффейного помола стандартизованным методом изготовили заварку. Из этой заварки приготовили серию разжижений, измеряли мутность образующегося влиянием подсодержащего реагента, что сравнивали со степенью мутности образующегося подобным образом в одной серии 0,01%-ым разведением стандартного раствора коффеина. Влияние помех возникающих потреблением иода сопутствующими хлорогеновыми кислотами подвергли коррекции и отсчитали из всего содержания коффеина.

Метод прежде всего пригодный для быстрого определения факта вольности и бедности коффеина кофейных экстрактов.

EIN RASCHES VERFAHREN ZUR ORIENTIERENDEN BESTIMMUNG DES COFFEINS IN RÖSTKAFFEE

I. Gál und *I. Békés*

Das Verfahren beruht auf der Coffeinperjodidreaktion nach Valentin. Die Verfasser bereiten unter standardisierten Bedingungen von den Mahlprodukten des zu untersuchenden Kaffees Aufgüsse, von diesen Verdünnungsreihen, und vergleichen den Trübungsgrad der mit dem jodhaltigen Reagenten hervorgerufenen Fällungen mit dem Trübungsgrad von in der Verdünnungsreihe einer 0,01%-igen Standard-Coffeinlösung auf ähnliche Weise enstandenen Fällungen.

Die störende Wirkung – dem Jodverbrauch der begleitenden Chlorogensäuren entstammend – wird in Korrektion genommen und von dem gesamten Coffeingehalt abgezogen. Die Methode eignet sich hauptsächlich für raschen Nachweis des durch Extraktion coffeinfrei oder coffeinarm gewordenen Kaffees.

RAPID METHOD FOR THE ORIENTATIVE DETERMINATION OF CAFFEINE IN ROASTED COFFEE

I. Gál and *I. Békés*

A rapid method based on caffeine periodide formed in the Valentin reaction was developed. By means of a standardized procedure decoctions are prepared from the ground samples of the roasted coffee to be examined. Then the degree of turbidity formed on the effect of the iodine-containing reagent in the dilution series prepared from the decoctions is compared to the degrees of turbidity formed in a similar way in the dilution series of a 0.01 per cent standard caffeine solution. The interfering effect due to the iodine consumption of accompanying chlorogenic acids is compensated by a correction value subtracted from the total caffeine contents. The method lends iself mainly to the rapid detection of the total or partial absence of caffeine in extracted coffee products.

MÉTHODE RAPIDE POUR LE DOSAGE D'ORIENTATION DE LA CAFÉINE DANS LE CAFÉ TORRÉFIÉ

I. Gál et *I. Békés*

La méthode se base sur la réaction de l'hyperiodure de la caféine selon Valentin. Les auteurs préparent des coctions des moutures du café à analyser entre des conditions standardiées; ensuite on prépare des dilutions des coctions y on compare les turbidités qui se produisent sous l'action du réactif avec celles obtenues entre conditions pareilles à partir des dilutions d'une solution de 0,01% de caféine.

On emploie une correction afin d'éliminer les réactions parasites dues à la consommation de iode des acides chlorogéniques accompagnants qu'on soustrait de la teneur totale en caféine. La méthode se prête en premier lieu à la révélation rapide de l'absence de la caféine ou de la teneur faible en caféine des cafés extraits.

Illó karbonil-vegyületek meghatározása gyümölcsaromákban

KOZMA TIBORNÉ
Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1971. december 2.

A gyümölcsök aromaanyag-komponensei között jelentős helyet foglalnak el az illékony karbonil-vegyületek.

A feldolgozás, ill. a tárolás alatt bekövetkező változásokat (érési és erjesztési folyamatokat) is nyomon lehet követni a karbonilok mennyiségi vizsgálásával.

Különböző gyümölcsökben az alifás és aromás aldehidek és ketonok, oxi- és diketonok egész sorát mutatták ki. Számos szerző foglalkozott az egyes komponensek elemzésével. Például a fontosabb monokarbonil vegyületek egymás melletti meghatározásában a formaldehid jelenlétének kimutatására *Eegrive* (1) dolgozott ki eljárást. Azóta e reakció kivitelét többen módosították; a formaldehid mennyiségi meghatározását *Spanyár és munkatársai* (2) oldották meg. Az utóbbi szerzők az acetaldehid, propionaldehid, aceton, benzaldehid, valamint az oxi- és dikarbonilok mennyiségi meghatározását is sikeresen megoldották.

Az acetaldehid borokban történő meghatározásával *Heintze és Braun* (3) foglalkozott, a diacetil mérését sörökben *Esser és Kremkow* (4) írta le.

Az összes karboniltartalom meghatározásának kidolgozásához több irodalmi forrást is felhasználtunk.

Az alkalmazott módszerek közös vonása, hogy a karbonilok – híg vizes, vagy oldószeres oldatban – a 2,4-dinitrofenilhidrazinnal képzett hidrazonjaik, illetve oszazonjaik alkáli lúg hatására keletkező borvörös színeződése alapján mérhetők. A *Lappin és Clark* (5) által leírt módszer szerint a képződött szín gyorsan fakul és ennek következtében ezt az eljárást nem használtuk fel.

A képződött szín tartóssága *Peleg és Mannheim* (6) módszerében megfelelőnek bizonyult, de módszerüket csak bizonyos változtatásokkal tudtuk célunk elérésére felhasználni.

Feladatul tűztük ki a gyümölcsaromákban jelen levő illékony karbonil-vegyületek összes mennyiségének meghatározására megbízható, könnyen kezelhető módszer kidolgozását. Erre legmegfelelőbb a már említett karbonilvegyületek 2,4-dinitrofenilhidrazinos csoportreakciója, amellyel az azonos tulajdonságú rokonvegyületek együtt határozhatók meg.

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Felhasznált minták

A karbonilok mennyiségét a következő anyagokból határoztuk meg:

Alma-aromából, mely különböző minőségekben állt rendelkezésünkre: külföldi (osztrák és lengyel), valamint hazai minták. A hazai almaaromákat üzemi és laboratóriumi körülmények között, almalé lepárlásával állítottuk elő.

Az üzemi mintákat a Budapesti Konzervgyártól, többségében pedig a Nagykőrösi Konzervgyártól kaptuk.

Borokból, oltvány és direkttermő bormintákat vizsgáltunk. Borokból közvetlenül is elvégezhető a meghatározás, de a minták vízgőzdesztillátumából nyert aromakivonatból az illékony karboniltartalomra vonatkozóan reálisabb adatok kaphatók, mivel a mérési eredményt így nem befolyásolhatja a cukoroszazonok keletkezése.

Vizsgálati módszer

A módszer segítségével nagyszámú alifás és aromás aldehid és keton, számos diketon határozható meg.

A vizsgálati módszer elve

A karbonilok (híg vizes vagy oldószeres oldatában) a 2,4-dinitrofenilhidrazinnal képzett hidrazonjai és oszazonjai alkáli lúg hatására borvörös színeződést adnak, melynek intenzitása a karboniltartalommal arányos. A keletkező borvörös színű oldatok abszorpciós görbéi közel azonos lefutásúak.

Az abszorpciót 480 nm-nél mértük, mert a kalibrációs görbe felvételéhez használt acetofenon 2,4-dinitrofenilhidrazinnal képződött vegyületének abszorpciós görbéje itt mutatott mérésre alkalmas maximumot. A karbonilok fotometriás meghatározásánál ezen a hullámhosszon végezte a méréseket *Lappin* és *Clark* (5), jóval később *Peleg és Mannheim* (6) szintén ezt találta a mérésre legalkalmasabb hullámhossznak.

A meghatározás vizes közegben, vagy organikus oldószerekben (alkoholokban, ecetsavban, éterben és etilacetátban) végezhető. Alkalmazható organikus reakciótermékek nyomokban keletkező aldehidek és ketonok kvantitatív meghatározására. A módszer 25–200 μg/ml koncentráció-határok között használható.

A vizsgálati módszerhez felhasznált reagensek

Karboniltól mentesített metilalkohol

500 ml metilalkoholhoz (p. a.) hozzáadunk 5 g 2,4-dinitrofenilhidrazint és néhány csepp koncentrált sósavat, ezután visszafolyós hűtővel ellátva 2 órán át forraljuk, majd rövid Vigreux-kolonnán átdesztilláljuk. / Légmentesen lezárva több hónapig eltartható.)

2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH) oldat

50 mg 2,4-dinitrofenilhidrazint 25 ml karboniltól mentesített metanolban oldunk. Hozzáadunk 2 ml koncentrált sósavat és 50 ml-re egészítjük ki desztillált vízzel. A reagenst elkészítés után megszűrjük és 5 °C-on tároljuk. 1 hónapig eltartható.

Káliumhidroxid-oldat

33 g káliumhidroxidról kevés desztillált vízzel leöblítjük a karbonátot, majd 40 ml desztillált vízben feloldjuk, lehűlés után karbonilmentes metanollal 100 ml-re egészítjük ki, átszűrés után használható.

Piridin-oldat

80 ml piridinhez (p. a.) 20 ml desztillált vizet adunk.

Acetofenon törzsoldat a kalibrációs görbéhez

Kevés karbonilmentes metanolt tartalmazó 25 ml-es mérőlombikba kb. 1 g acetofenont (p. a.) mérünk be és karbonilmentes metanollal jelig töltjük. Összerázás után annyit veszünk ki belőle, hogy karbonilmentes metanol hozzáadása után 100 ml 500 μg/ml koncentrációjú oldatunk legyen. Ebből 0,5, 1,0, 2,0 stb. ml-t kivéve és karbonilmentes metanollal 10 ml-re kiegészítve, 25, 50, 100 stb. μg/ml koncentrációjú oldatot kapunk. Hűtőszekrényben az 500 μg/ml koncentrációjú oldat hosszabb ideig eltartható.

A kalibrációs görbe felvételéhez ezeket a modelloldatokat használtuk fel.

A módszer leírása

Kémcsőbe 1 ml vizsgálandó mintát pipettázunk (a minta összes karboniltartalma 25–200 μg/ml koncentrációnál ne legyen töményebb, ha igen, előbb hígítanunk kell), hozzáadunk 1 ml DNPH-t és 5 ml karbonilmentes metanolt. A kémcsövet, miután jól összeráztuk, 60 percre 40 C°-ra beállított vízfürdőbe helyezzük, majd lehűtjük. Több minta esetén hűtéshez jeges vizet használunk és egyszerre csak annyit veszünk ki, amennyinek színét előhívás után mérhetjük. Lehűlés után 10 ml piridint és 1 ml káliumhidroxid-oldatot adunk hozzá. Ismét összerázzuk és szobahőmérsékleten 10 percig állni hagyjuk. Az oldatok abszorpcióját UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométerrel 480 nm-nél mérjük. Minden esetben összehasonlító oldatot is készítünk, a minta helyett 1 ml karbonilmentes metanollal.

EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Módszerünk eredményessége azon múlott, hogy a kalibrációs görbe ismételt felvételekor mindig ugyanazt az abszorpciós egyenest kapjuk vissza. (Ezért foglalkozunk bővebben a kalibrációs görbe kérdésével.)

Az almaaromák és borok illékony karbonil-vegyületeiben nagy mennyiségben van jelen az acetaldehid. A kalibrációs görbe felvételéhez mégsem tudtuk felhasználni az acetaldehidet, mert illékony és nehezen kezelhető, helyette *Lappin és Clark* (5) által ajánlott acetofenont alkalmaztuk. Ezt azért tehettük meg, mert az irodalmi adatok és kísérleteink szerint az acetaldehid és acetofenon hidrazonjának 480 nm-nél mért extinkciója megegyezett.

Más szerzők a vizsgált mintában legnagyobb mennyiségben előforduló karbonilra veszik fel a kalibrációs görbét. *Peleg és Mannheim* (6) a vizes citrus esszencia karboniltartalmának meghatározásakor oktanalra vette fel a kalibrációs görbét.

Ez utóbbi szerzők oldották meg a karbonil-vegyületek DNPH-val képződött hidrazon-vegyületeinek lúg hatására keletkező – és a karbonilok koncentrációjával arányos – borvörös színű komplexének szín-stabilitását is.

Az általuk járt úton haladva, kísérletünk elkezdésekor egyre több probléma adódott. Minden alkalommal más-más értéket kaptunk a kalibrációs görbe felvételéhez szükséges acetofenon azonos koncentrációjú oldatainak színmérésénél.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a metilalkohol aldehidmentesítésére nem *Peleg és Mannheim* (6) által ajánlott *Girard P.* reagenst használtunk (mivel nem állt módunkban beszerezni), hanem a DNPH-t. Emiatt felül kellett vizsgálni a reakció használhatóságát.

Peleg és Mannheim (6) szerint a reakcióidő szobahőmérsékleten 20 perc, mi ezt kevésnek találtuk. Ha a reakció 20 perc alatt 40 °C-on ment végbe, nagyobb extinkciót mértünk, mint a szobahőmérsékleten 20 percig lefolyt reakciónál.

Ha a reakcióidőket 20 – 20 perccel tovább növeltük 40 °C-on, azt tapasztaltuk, hogy 60 perc alatt tökéletesen végbement a reakció.

Az *1. táblázatban* foglaljuk össze a különböző koncentrációjú modell karbonil-oldatok DNPH-származékának 480 nm-nél mért abszorpció-értékét, ha a reakciót szobahőmérsékleten 20 perc alatt, ill. 40 °C-on, különböző ideig végeztük.

1. táblázat

Modell-oldatok 2,4-dinitrofenilhidrazonjának lúggal képzett vegyületének 480 nm-nél mért abszorpció változása, ha a reakció szobahőmérsékleten és 40 °C-on különböző ideig megy végbe

Modell oldatok konc. μg/ml-ben	A végbemenet reakció				
	Szobahőm. 20 perc	40 °C-on 20 perc	40 °C-on 40 perc	40 °C-on 60 perc	40 °C-on 120 perc
	480 nm-nél mért E_{max} értékek				
50	0,245	0,329	0,380	0,455	
100	0,490	0,540	0,750	0,90	0,901
150	0,700	0,780	1,090	1,31	

Peleg és Mannheim (6) a metilalkohol aldehidmentesítésére kizárólag a *Girard P.* reagenst (amely trimetilacet-hidrazin-ammónium só származék) találta jónak. Ezt a reagenst használva, mindig nagyon egyező kalibrációs görbéket kaptak és a vizsgálati minták között is a legkisebb szórást észlelték.

Mi a metanolt DNPH-val aldehidmentesítettük. Ezzel a reagenssel az aldehidmentesítés azonban nem tökéletes, ezért minden új tétel metanolnál más kalibrációs görbét kaptunk. Az aldehidmentesített metanol kétszeri desztillálása sem oldotta meg a problémát. A kalibrációs görbe változásából adódó kellemetlenséget úgy küszöböltük ki, hogy egyszerre annyi metanolt aldehidmentesítettünk, amennyi az egész kísérletsorhoz elegendő volt.

A kalibrációs görbe felvétele acetofenonnal

A kalibrációs görbe egyenletéhez szükséges koncentráció és extinkció adatokat a *2. táblázat* foglalja össze. A kalibrációs görbe egyenletét az *Olivetti Programma* 101 típusú asztali számítógép segítségével kaptuk meg.

2. táblázat

A kalibrációs görbe felvételéhez használt különböző koncentrációjú modell-oldatok karbonil-tartalmának meghatározása a DNPH-módszerrel. Az egyes koncentrációból 5 – 5 párhuzamos mérést végeztünk. A méréshez az UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométert használtuk, az extinkció-adatok 1 cm-es küvetta vastagságra vonatkoznak

Acetofenon oldat konc. μg/ml-ben	Mért extinkciók átlaga	Számított konc. átlaga μg/ml-ben	Variációs hányados $V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$
25	0,230	26,08	1,6%
50	0,455	50,46	2,4%
100	0,879	99,68	2,8%
150	1,318	149,46	2,5%
200	1,763	199,92	3,1%

A regressziós egyenes egyenlete:

Karbonil-koncentráció μg/ml-ben = 113,4 · extinkció
a korrelációs együttható r = 0,9987
Az illeszkedés jó.

A táblázatból látható, hogy a variációs együttható az 50–200 μg/ml tartományban állandó érték, a véletlen hiba tehát a beméréssel arányosan nő.

A módszer véletlen hibáját úgy vizsgáltuk meg, hogy egy-egy homogén almaaroma- és bor-mintából 10–10 párhuzamos mérést végeztünk. A mérések eredményét a *3. táblázat* tartalmazza. A konfidencia-intervallum = 5% szinten 2 rel. %.

3. táblázat

A módszer véletlen hibájára vonatkozó táblázat: egy homogén almaaroma- és bor-minta DNPH-módszerrel végzett 10–10 párhuzamos mérés eredményét és variációs hányadosát mutatja

Sorszám	Alma-aroma	Gyöngyösi oltványbor közvetlenül mérve
	E_{max} mérése 480 nm-nél	
1	0,500	0,781
2	0,505	0,775
3	0,502	0,776
4	0,506	0,765
5	0,515	0,780
6	0,503	0,776
7	0,505	0,760
8	0,506	0,780
9	0,500	0,780
10	0,515	0,780
A mért extinkció átlaga	0,5057	0,7753
Számított karbonil cc μg/ml-ben	57,35	87,92
Variációs hányados $V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$	1,06%	0,91%

A *4. táblázat* az általunk módosított módszerrel vizsgált külföldi, valamint hazai üzemekben és laboratóriumi körülmények között előállított almaaromák karbonil-tartalmát mutatja. Az *5. táblázat* a vizsgált oltvány és direkttermő borok karbonil-tartalmát foglalja össze.

A táblázatban található extinkcióértékeket UNICAM Sp 500-as típusú spektrofotométerrel mértük és 1 cm-es küvetta-vastagságra vonatkoznak.

Mindezek alapján látható, hogy sikerült a gyakorlatban jól hasznosítható, egyszerű és kielégítő pontosságú módszert kidolgozni az illó karbonilok mennyiségi meghatározására.

A méréseket UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométerrel végeztük, az extinkció-értékek 1 cm-es küvetta vastagságra vonatkoznak. A táblázat két párhuzamos extinkciómérés átlagát mutatja.

A méréseket UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométeren végeztük, az extinkcióértékek 1 cm-es küvetta vastagságra vonatkoznak.

4. táblázat

Az almaaroma-minták karboniltartalma

Sorszám	A minták megnevezése	Karbonil-tart. μg/ml-ben
1	Osztrák almaaroma I.	612,36
2	Lengyel almaaroma I.	2589,15
3	Lengyel almaaroma II.	2292,95
4	Budapesti Konzervgyár almaaromája	721,22
5	Nagykőrösi Konzervgyár almaaromája 1.	262,14
6	2.	474,19
7	3.	1730,48
8	4.	3197,88
9	5.	879,20
10	6.	2177,22
11	7.	2458,51
12	8.	1835,95
13	Laboratóriumban készített almaaroma (Jonathán-almaléből)...	13,60
14	Laboratóriumban készített almaaroma (Jonathán almaléből)...	13,08
15	Laboratóriumban készített almaaroma (Jonathán almaléből)...	11,61
16	Laboratóriumban készített almaaroma (Jonathán almaléből)...	11,43
17	Laboratóriumban készített almaaroma (Húsvéti rozmaring almaléből)	26,99

Az almaaromák karbonil-vegyületének mennyiségét két párhuzamos minta extinkciójának középértékéből számítottuk ki. A méréseket UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométerrel végeztük.

5. táblázat

Borminták vízgőzdesztillátumából vizsgált karbonilok mennyisége

Sorszám	A minták megnevezése	Karbonil-tart. μg/ml-ben
1	Gyöngyösi oltványbor	23,81
2	Gyöngyösi Noah	7,14
3	Győri Noah	109,43
4	Győri Othello	51,03

A borminták karbonil-vegyületének mennyiségét két párhuzamos minta extinkciójának középértékéből számítottuk ki. A méréseket UNICAM Sp 500 jelzésű spektrofotométerrel végeztük, az extinkcióértékek 1 cm-es küvetta vastagságra vonatkoznak.

IRODALOM

(1) *Eegrive, E.:* Z. Analyt. Chem. *110*, 22, 1937.
(2) *Spanyár, P., Kevei, E. és Kiszel, M.:* ZUL *112*, 353, 1960.
(3) *Heintze, K. és Braun, F.:* ZUL. *142*, 40, 1970.
(4) *Esser, K. D. és Kremkow, C.:* Mschr. Brau. *23*, 11, ref. Analytical Abstracts, 1971 (20) 1311.
(5) *Lappin, G. R. és Clark, L. C.:* Analytical Chemistry *23*, 541, 1950.
(6) *Peleg, Y. és Mannheim, C. H.:* J. Agric. Food Chem, *18*, 176, 1970.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФРУКТОВЫХ АРОМАТАХ

Т. Козма

Автор занимается определением карбонильных соединений в ароматах яблок и винах. В качестве метода применял групповую реакцию карбонилов протекающую с DNPH. Изолирование образующихся фенилгидразинов (ип осазонов) не нужно проводить, выделение осадка в таком жидком растворе не наблюдается) а если и образуется минимальный осадок, это после добавления пиридина растворяется).

Добавляя фенилгидразин в раствор карбонилов в избыточном количестве, влиянием добавленной щелочи гидразоны образуют винокрасный цвет (интенсивность которого пропорциональна количеству карбонилов), в то же время избыток ДЯРН вместе с базисом преобразуется в светложелтое вещество, абсорпцию которого можно подвергнуть коррекции.

Образующийся винокрасный цвет в течении 40 мин. будет постоянный. Метод применим до карбонильной концентрации 25 – 200 μг/мл.

Метод, кроме определения содержания карбонилов в ароматах яблок применим также и для определения содержания летучих карбонильных веществ других фруктовых ароматов и вин.

По математическим оценкам, относительная ошибка метода составляет 2%.

BESTIMMUNG FLÜCHTIGER CARBONYL-VERBINDUNGEN IN OBSTAROMEN

T. Kozma

Verfasser bestimmte Carbonyl-Verbindungen in Apfelaromen und Weinen Die Methode beruht auf der Gruppenreaktion der Carbonyle mit DNPH. Isolierung der entstehenden Phenylhydrazone (bzw. Osazone) ist nicht notwendig, in so verdünnter Lösung kann Niederschlagsbildung nicht wahrgenommen werden (und wenn auch eine minimale Fällung entsteht, löst sie sich wieder nach Zufügung von Pyridin).

Die Lösung der Carbonyle wird mit Phenylhydrazin im Überschuss versetzt, mit der zugefügten Lauge geben die Hydrazone eine weinrote Färbung (deren Intensität der Menge der Carbonyle proportional ist), der Überschuss von DNPH hingegen bildet mit der Base eine hellgelbe Substanz deren Absorption in Korrektion genommen werden kann.

Die entstandene weinrote Färbung ist 40 Minuten lang konstant. Die Methode kann bis zu einer Carbonylkonzentration 25 – 200 μg/ml angewendet werden.

Das Verfahren eignet sich ausser Apfelaroma auch zur Bestimmung des flüchtigen Carbonyl-Gehaltes von anderen Obstaromen und Weinen.

Nach mathematischen Bewertungen beträgt der relative Fehler der Mehode 2%.

DETERMINATION OF VOLATILE CARBONYL COMPOUNDS IN FRUIT AROMAS

T. Kozma

Carbonyl compounds were determined in apple aromas and wines utilizing the group reaction of carbonyls with dinitrophenyl hydrazine. The isolation of the formed phenylhydrazones (and osazones, respectively) is not necessary since

no precipitates can be observed in solutions of such a high dilution (and even if minute amounts of precipitate would be formed they re-dissolve on addition of pyridine).

On adding excess phenylhydrazine to a solution of carbonyls, the formed hydrazones undergo a colour reaction in the presence of alkali and the intensity of the wine-red colour is proportional to the amount of carbonyls present whereas excess dinitrophenyl hydrazine combines with the alkali to a light yellow substance whose absorption can be taken into account as a correction value.

The formed wine-red colour retains its stable intensity for 40 minutes. The method can be used up to a carbonyl concentration of 25 to 200 μg/ml.

Besides the carbonyl content of apple aroma, the method is suitable for the determination of the volatile carbonyl content of other fruit aromas and wines as well.

According to mathematical evaluations the relative error of the method s 2 per cent.

LE DOSAGE DES COMPOSÉS CARBONYLIQUES VOLATILS DANS DES AROMES DE FRUITS

T. Kozma

L'auteur a effectué le dosage des composés carbonyliques dans des aromes de pommes et dans des vins. La méthode employée s'est servie de la réaction de groupe des carbonyls avec de la DNPH. Il n'est pas nécessaire d'isoler les phénylhydrazones (ou osazones) formées, puisque dans des solution si diluées il n'y a pas de précipité observable (ou s'il s'en forme dans une quantité négligeable, il peut être dissous en ajoutant de la pyridine).

En ajoutant la phénylhydrazine à la solution des carbonyls dans une quantité excédente, les hydrazones forment une coloration rouge sons l'influence de l'alcali ajouté (l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des carbonyls), tandis que l'excès de la DNPH donne un produit jaune claire avec la base, dont l'absorption peut être corrigée par un facteur.

La couleur rouge de vin est stable pendant 40 minutes. La méthode se prête au dosage des quantités de 25 à 250 μg/ml de carbonyls.

En dehors de l'arome des pommes la méthode se prête aussi au dosage des aromes d'autres fruits et de vins.

Selon l'évaluation mathématique l'erreur relative de la méthode fait 2 p.c.

Butilhidroxitoluol (BHT) kimutatása és meghatározása étkezési sertészsírban

ACZÉL ATTILA, SELMECI GYÖRGY, NOSKE OTTÓ*
ÉS MARIK MÁRIA
Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Szeged

Érkezett: 1972. március 17.

A szintetikus antioxidánsok közül a BHT *Raithel* (1), *Kraybill, Dugan* (2) és *Tollenaar* (3) szerint alkalmas különböző élelmiszerek, különösen a zsírok és zsírtartalmú készítmények eltarthatóságának növelésére és avasodásának meggátlására.

A BHT-t, mint avasodásgátló antioxidánst a Húsipari Tröszt 1970-ben vezette be Magyarországon az Egészségügyi Minisztérium Eü. Min. 51. 119/69. számú engedélye alapján.

A szintetikus antioxidánsok kimutatására és azonosítására az ismert módszerek közül a BHT-ra csak *Roos* (4) foszformolibdénsavas módszere és *Biefer, Hadorn* (5) Turnbull-kék reakciója alkalmazható, bár e két reakciónak az érzékenysége messze elmarad a más antioxidánsok (pl. BHA, gallátok) esetében tapasztaltaktól.

A BHT kimutatására a *Högl* és *Venger* (6) által a BHA-ra kidolgozott 2,6-diklórkinon-klórimid-es színreakció *Seher* (7) véleménye alapján nem megfelelő. *Högl* (6) szerint a BHA (butilhidroxianizol) alkoholos oldatban, a vizes bóraxoldat alkalitása mellett reagál a 2,6-diklórkinon-klórimiddel. A BHT-2,6-diklórkinon-klórimid reakcióhoz ez a pH-érték nem elegendő.

Vizsgálataink szerint a BHT alkoholos közegben, az alkoholos KOH-oldat alkalitása mellett reagál a 2,6-diklórkinon-klórimiddel. Az alkoholos fázis színe 50–100 ppm BHT jelenlétében kékeszöld, BHT hiányában barnás színű.

A reakció során keletkezett színanyag nem stabilis, ezért a zöld vagy kékeszöld alkoholos festékoldat színe néhány perc alatt barna színűvé változik. A reakció érzékenysége lehetővé teszi, hogy a BHT-re való kémlelést étkezési sertészsír esetén elvégezzük. (Az étkezési sertészsír BHT-tartalma max.: 100 ppm).

A BHT meghatározására először *Szalkowski* és *Garber* (8) dolgozott ki olyan eljárást, amely alkalmas 10–200 ppm BHT mérésére. E módszer alapja a BHT diazidinnel és salétromsavval végzett specifikus színreakciója, amely kolorimetriás mérésre alkalmas. *Johnson* (9) 1967-ben közölt módszere új utat nyitott az antioxidánsok meghatározásában. Közleményében leírja miként lehet nagy tisztaságú antioxidáns-frakciót nyerni növényi olajokból. A szerző BHT-nak növényi olajokból való kivonatolására analitikai tisztaságú pentánt és acetonitrilt javasol. Az extraktum tisztítását Woelm-savanyú alumínium-

* Húsipari Tröszt, Iparági Laboratórium, Budapest.

oxiddal végzi, a kromatográfiásan tisztított BHT-oldatot 283 m/μ-nál fotometrálja.

Munkánk során megkíséreltük a *Johnson* által növényi olajokra kidolgozott BHT meghatározást étkezési sertészsírra alkalmazni. A kísérletek során néhány egyszerűsítést és változtatást hajtottunk végre.

Az oldószeres extrakció után a zsír-fázis leválasztására centrifugálást és kifagyasztást használtunk. Az extrakciót a robbanásveszélyes pentán helyett ciklohexánnal végeztük és a Woelm-alumíniumoxid helyett cellulózpor adszorbenst használtunk.

Az általunk kidolgozott BHT-meghatározás lényege: a sertészsírból a BHT-t acetonitrillel kivonatoljuk, majd a zsírt (centrifugálás után) kifagyasztjuk. Az acetonitriles BHT-oldatot ciklohexánnal extraháljuk és a nem kívánatos ballasztanyagoktól cellulózporral töltött adszorbens-oszlopon megtisztítjuk, a tiszta BHT-oldatot spektrofotometráljuk.

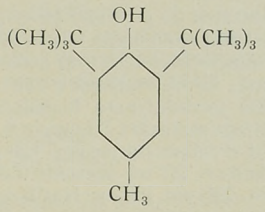
Amint a 1. táblázaton is látható, a BHT sertészsírból átlagosan 100,7% értékben nyerhető vissza. Az általunk kidolgozott módszer szerint a BHT-meghatározás pontossága 100,7 $\pm$ 0,58, 100 ppm BHT bemérés esetében.

A BHT meghatározás pontossága 100 ppm BHT bemérése esetén *1. táblázat*

Mérések száma	Átlagosan visszanyert BHT ppm	Egyedi hiba f	Hibanégyzet f^2	Hibanégyzet összege $\Sigma(f^2)$ Középérték középhibája F_m
1	100,7	− 2,1	4,41	
2		− 0,8	0,64	$\Sigma(f^2) = 43,67$
3		+ 2,6	6,76	
4		− 0,4	0,16	
5		− 0,1	0,01	$F_m = \sqrt{\frac{\Sigma(f^2)}{n(n-1)}} =$
6		− 0,8	0,64	$= \sqrt{\frac{43,67}{132}} = 0,58$
7		+ 2,6	6,76	
8		− 0,1	0,01	
9		− 0,8	0,64	
10		− 0,8	0,64	
11		+ 3,6	12,96	*Eredmény:* $E_m = 100,7 \pm 0,58$
12		+ 3,2	10.24	

Kísérleti rész

1. *BHT fizikai és kémiai tulajdonságai* (1):
BHT = 2,5-di-(tercier-butil)-4 metil-fenol
(Más elnevezések: Jonol, Topanol OC)
Összegképlet: $C_{15}H_{24}O$
Ms.: 220, 34



Fizikai tulajdonságok

A BHT színtelen, kristályos, 69,2 C° olvadáspontú anyag. Vízben és alkáliák vizes oldatában nem oldódik. Zsírban, szénhidrogénekben és acetonitrilben már szobahőmérsékleten jól oldható.

Kémiai tulajdonságok

Formailag fenol, de a fenolokra jellemző kémiai tulajdonságokat az o- és o'-helyzetben levő két, nagy térigényű tercier-butil csoport miatt nem mutatja (pl. alkáliákban oldhatatlan).

A BHT fény, melegítés és levegőn való állás közben nem bomlik, nem képez oldhatatlan oxidációs termékeket (10).

Az ICI-minőségű anyag víztartalma: 0,1%, hamutartalma 0,01%.

II. *BHT kimutatása étkezési sertészsírban* (11)

Reagensek

1. 0,05%-os 2,6-diklórkinon-klórimid etanolos oldata
2. 0,5 n etanolos KOH-oldat
3. 96%-os etanol.

A homogenizált zsírmintából 5 g-ot 5 ml 96%-os etilalkoholban 50 C°-on elkeverünk, majd az elegyet jól összerázzuk. Néhány perc állás után az így nyert emulzió két fázisra válik. Az alkoholos fázishoz 0,3 ml 0,05%-os alkoholos diklórkinon-klorimid oldatot és 0,25 ml (= 10 csepp) 0,5 n alkoholos KOH-oldatot pipettázunk. BHT jelenlétében az alkoholos fázis színe zöld, vagy kékeszöld színű lesz. A keletkezett színanyag instabilis, csak néhány percig állandó, majd barna színűvé változik. A BHT hiányában fenti reakció barna színanyag keletkezéséhez vezet.

III. *BHT meghatározása étkezési sertészsírban*

Reagensek és készülékek

1. BHT (= Butilhidroxitoluol)
2. acetonitril (= metilcianid) at., frissen desztillálva
3. Ciklohexán at.
4. Nátriumklorid: 2%-os vizes oldat
5. Nátriumszulfát, izzított at.
6. Cellulózpor: Cellulose powder, Whatman

7. Kromatografáló oszlop: az üvegcső hossza 20 cm, belső átmérője 1,5 cm, az oszlop felül izzított nátriumszulfáttal zárva.
8. Spektrofotométer: Spektromom 201, illetve Specord UV VIS regisztráló spektrofotométer.

Meghatározás kivitelezése

A homogenizált zsírmintából 25 g-ot 150 ml-es centrifugacsőbe mérünk és a zsírt vízfürdőn addig melegítjük, amíg hígan folyós állományú lesz. Az olvadékhoz 40 C°-nál nem magasabb hőmérsékleten 50 ml acetonitrilt pipettázunk, majd az elegyet alaposan összerázzuk. Az oldószernek a zsírtól való elválasztása céljából az emulziót 5 percig 2000 fordulat/perc fordulatszámmal centrifugáljuk. A centrifugacsöveket a zsír kifagyasztására 30 percig 0 C°-on tartjuk.

A zsírtól az acetonitrilt elválasztjuk és egy 500 ml-es választótölcsérbe töltjük. A megdermedt zsírt kétszer 20 ml acetonitrillel mossuk. Az összegyűjtött acetonitriles BHT-oldathoz 250 ml 2%-os NaCl-oldatot és 90 ml ciklohexánt adunk, majd az elegyet intenzíven összerázzuk. Öt perc szobahőmérsékleten való állás után a felső oldószeres fázis élesen elválik az alsó, vizes fázistól. A felső, ciklohexános fázist elválasztás után kis mennyiségű izzított nátriumszulfáton szárítjuk. Tíz perc állás után nátriumszulfátot kiszűrjük és kétszer 10 ml ciklohexánnal átmossuk. Az egységesített ciklohexános BHT-oldat térfogatát 10 torr nyomáson, 35 C°-os vízfürdőhőmérsékleten rotafilmbepárlón kb. 5 ml-re csökkentjük.

A kb. 5 ml térfogatú BHT-oldatot 1,5 g cellulózport tartalmazó, 20 cm hosszú és 1,5 cm belső átmérő kromatografáló oszlopon engedjük át. A cellulózoszlop utánmosására 20 ml ciklohexánt használunk. A 100 ml-es mérőlombikba gyűjtött eluátumot ciklohexánnal kiegészítjük és az oldat extinkcióját 276 m/μ-nál mérjük.

2. táblázat

BHT nélküli és BHT tartalmú sertészsír extrakt extinkciói

Mérések száma	Sertészsír extrakt extinkciója (BHT nélkül) $E_{zsír}$			100 ppm BHT tartalmú sertészsír extrakt extinkciója E_{BHT}			A visszanyert BHT ppm
	E_{min}	E_{max}	$E_{átlag}$	E_{min}	E_{max}	$E_{átlag}$	
1	0,039	0,067	0,052	0,320	0,349	0,334	98,6
2	0,024	0,025	0,025	0,310	0,313	0,311	99,9
3	0,024	0,026	0,025	0,319	0,322	0,321	103,3
4	0,022	0,025	0,024	0,311	0,312	0,312	100,3
5	0,023	0,025	0,024	0,311	0,311	0,311	100,6
6	0,024	0,025	0,025	0,310	0,313	0,311	99,9
7	0,024	0,026	0,025	0,319	0,322	0,321	103,3
8	0,022	0,025	0,024	0,312	0,312	0,312	100,6
9	0,024	0,024	0,024	0,311	0,311	0,311	99,9
10	0,023	0,025	0,024	0,308	0,313	0,311	99,9
11	0,024	0,025	0,024	0,324	0,326	0,325	104,3
12	0,024	0,025	0,024	0,322	0,323	0,322	103,9

A kapott extinkcióból a visszanyert BHT ppm értéket

$$\text{BHT ppm} = 5 + 332\, E_m$$

képlettel határozzuk meg. A képletben szereplő $E_m = E_{BHT} - E_{zsír}$, ahol

E_{BHT} = az antioxidánst tartalmazó zsírmintából készült ciklohexános BHT-oldat extinkciója

$E_{zsír}$ = a zsír extinkciója BHT nélkül.

Pl. az 2. táblázaton látható 6. mérésnél a sertészsír extrakt extinkciója 0,025, a 100 ppm BHT tartalmú sertészsír extrakt extinkciója 0,311, a 100 ppm BHT hozzáadásából adódó extinkció növekedés

$E_m = 0{,}311 - 0{,}025 = 0{,}286$,

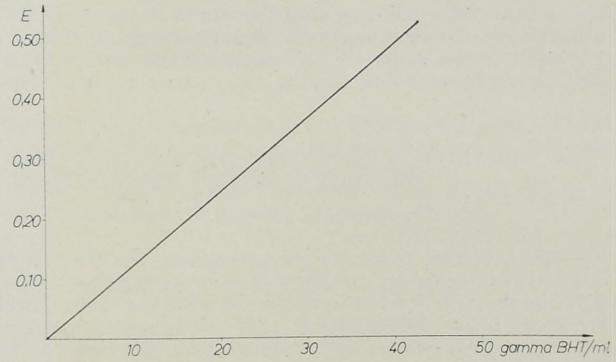
a visszanyert BHT ppm érték pedig:

$\text{BHT ppm} = 5 + 332 \cdot 0{,}286 = 99{,}9$.

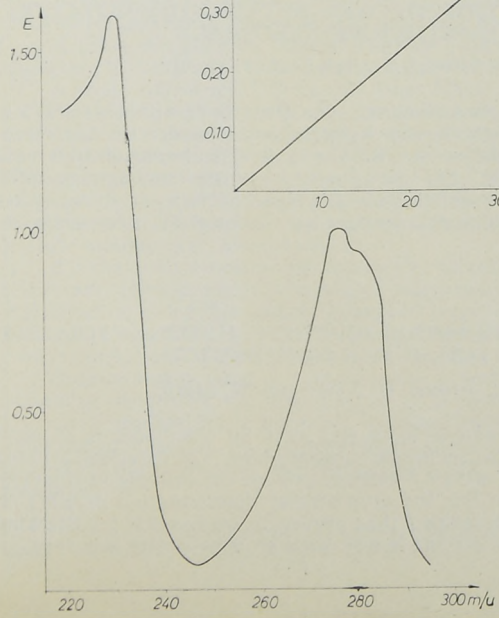
Kalibrációs görbe felvétele:

A kalibrációs görbe az 1. ábrán látható. A görbe felvételéhez ciklohexános BHT-oldatot használtunk, az alkalmazott koncentrációk: 4, 10, 20, 40 és 100 gamma/ml BHT.

A BHT ciklohexánban felvett UV-spektruma a 2. ábrán látható, két karakterisztikus dublettet mutató görbét kaptunk.



2. ábra



1. ábra

(1) *Raithel, H.*: L.U.L. *95*, 246, 1952.
(2) *Kraybill, H. R., Dugan, L. R.*: J. ahric. Food Chem. *2*, 81, 1954.
(3) *Tollenaar, F. D., Vos, H. J.*: Fette u. Seifen *58*, 112, 1956.
(4) *Roos, J. B.*: Niederschrift einer internationalen Sachverständigen-Besprechung in Kulmbach vom 30. 7. bis 1.8. 1957.
(5) *Biefer, K. W., Hadorn, H.*: Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg. *47*, 445, 1956.
(6) *Högl, O., Wenger, F.*: Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg. *45*, 335, 1954.
(7) *Seher, A.*: Fette u. Seifen *60*, 1144, 1958.
(8) *Szalkowski, C. R., Garber, J. B.*: J. agric. Food Chem. *10*, 490, 1962.
(9) *Johnson, D. P.*: Journal of the A. O. A. C. *50*, 1298, 1967.
(10) Shell Chemical Corp: Chem. Engin. *58*, 196, 1951.
(11) *Würziger, J., Chandra, U.*: Fleischwirtsch. *11*, 926, 1959.

ВЫЯВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУТИЛОВОГО ГИДРОКСИТОЛУОЛА (БГТ) В ПИЩЕВОМ СВИННОМ ЖИРЕ

А. Ацел, Дьё. Шелмеци, О. Ношке и *М. Марик*

Автор для выявления бутилового гидрокситолуола в пищевом свинном жире применяли метод Вурзигера и Хандра. Основой выявления служила цветная реакция БГТ в спиртовом растворе КОХ с 2,6-дихлорхинон-хлоримид-ом.

Для количественного определения БГТ авторы разработали новый метод с помощью которого возможно соответствующей точностью и надёжностью проверить содержание БГТ в свинном жире.

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON BUTYLHYDROXITOLUOL (BHT) IM TAFEL-SCHWEINESCHMALZ

A. Aczél, Gy. Selmeci, O. Noske und *M. Marik*

Die Verfasser wendeten zum Nachweis von Butylhydroxitoluol (BHT) in Tafel-Schweineschmalz die Methode von Wurziger und Chandra an. Der Nachweis beruht auf der Farbreaktion des BHT mit 2,6-Dichlorchinon-Chlorimid in alkoholischer KOH Lösung. Für die quantitative Bestimmung des BHT arbeiteten die Verfasser eine neue Methode aus, welche die Kontrollierung des BHT-Gehaltes von Schweinefett mit genügender Genauigkeit, zuverlässig ermöglicht.

DETECTION AND DETERMINATION OF BUTYL HYDROXYTOLUENE IN PIG FAT FOR HUMAN CONSUMPTION

A. Aczél, Gy. Selmeci, O. Noske and *M. Marik*

The method of Wurziger and Chandra was used for the detection of butyl hydroxytoluene (BHT) in pig fat for human consumption. The detection is based on the colour reaction of BHT with 2,6-dichloroquinone chloroimide in ethanolic potassium hydroxide solution. For the quantitative determination of BHT in pig fat a novel method was developed that proved to be suitable for checking the BHT content of pig fat in a reliable way with an appropriate accuracy.

Fehér direkttermő szőlőből készült borok identifikálása gáz- és rétegkromatográfiával

KEVEI JÁNOSNÉ
Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. március 24.

Direkttermő Noah-szőlőből készült bort a bortörvény alapján tilos a kereskedelemben forgalomba hozni. E szőlők termesztése az állami és szövetkezeti szektorokban már erősen korlátozódott, de magántulajdonban levő szőlőkben még előfordul, s így bor is készül belőle, amit a termelők értékesíthetnek is.

A direkttermő Noah-szőlőből készült fehér borok jellegzetes illata, aromája – oltványszőlőből készült borokhoz keverve – már nem, vagy csak gyakorlott bíráló által ismerhető fel, mégis ez a bor sílányabb minőségű ital, mint a tiszta oltványszőlő bora. Ezért kerül újra és újra előtérbe az a kérdés, hogyan lehetne a direkttermő (hibrid) szőlőkből készült borok felismerését objektív módszerrel elvégezni, különösen abban az esetben, ha azokat oltványborokhoz keverten hozzák forgalomba.

Vörös hibrid-boroknál már megoldották ezt a kérdést (*Ribereau – Gayon*, (1); *Sudraud*, (2)) e szőlők jellegzetes antocianin-festékének (malvidol- vagy malvosid-diglükozid) biztos és igen érzékeny kimutatásával.

A fehér direkttermő (hibrid) szőlőkből származó borok felismerése és kimutatása oltványborokban sokkal nehezebb feladatnak bizonyult.

A tiszta hibrid-szőlőből készült fehér borok jellemzésére *Flanzy* és *Aubert* (3) is csak annyit állapítanak meg cikkükben, hogy e borok polifenol-, flavonol- és fenolsav-tartalma valószínűleg jelentősebb, mint az oltványboroké.

Régi kutatásaink alapján elindulva *Kevei* és *Spanyár* (4) – korszerű gázkromatográf birtokában – fehér direkttermő Noah-szőlőből készült borok és oltványborok objektív megkülönböztetésére, valamint az oltványboroknak direkttermő szőlő borával elegyítésének kimutatására réteg- és gázkromatográfiás módszereket dolgoztunk ki.

A felhasznált hibrid-borok Gyöngyös, Rózsaszentmárton, Terecske és Győr környékén termesztett Noah-szőlőből nagyüzemileg készültek. Oltványborként elsősorban a gyöngyösi „Mátra gyöngye" termelőszövetkezet megbízható borát használtuk, ezenkívül kereskedelmi forgalomban levő Debrői hárslevelű és Badacsonyi szürkebarát asztali borokkal is végeztünk kísérleteket.

Bormintáinkat mind a réteg-, mind a gázkromatográfiás vizsgálatokhoz hasonlóan dolgoztuk fel. Éter-pentán (2:1) oldószerkeverékkel több lépésben kivonatot készítettünk a borokból, a kivonatokat – vízletelenítés után – vagy vákuumban pároltuk be a rétegkromatográfiás vizsgálatokhoz, vagy zárt készülékben töményítettük megfelelő térfogatra a gázkromatográfiás elválasztásokhoz.

* A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet 1972. február 25-i tudományos kollokviumán elhangzott előadás (szerk.).

A rétegkromatográfiás szétválasztáshoz 0,25 mm vastag Polygram Sil G kész réteglapokat, ill. MN-Kieselgel N-HR/UV_{254} adszorbenssel készített, ugyancsak 0,25 mm vastag rétegeket használtunk. Mindkét rétegfajtát 60 percig aktiváltuk 105 °C-on.

Futtatókeverékként benzol-etilacetát-ecetsav (90:5:5) elegyét alkalmaztuk. A réteglapokat kétszer futtattuk kb. 30–30 percig.

A kész réteglapon szétválasztott kromatogramot 0,5 ml ánizsaldehid + 50 ml jégecet + 1 ml cc kénsavból készített reagenssel bepermeteztük és utána 100–105 °C-os szárítószekrényben néhány percig melegítettük. Melegítésre lilás-rózsaszínű, lila, ill. kékes és barnás színezésű foltok tűnnek elő.

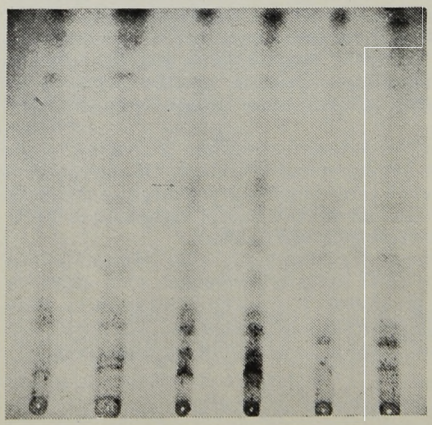
A fluoreszkáló indikátort tartalmazó rétegen is az előbbi futtatókeverékben kromatografáltunk. A megszárított lemezek értékelését 254 nm hullámhosszú analitikai UV-lámpa alatt végeztük. A rétegen ennél az eljárásnál zöldeskék alapon világosabb és sötétebb kék színű foltokat láthatunk.

Gázkromatográfiás szétválasztásra a borkivonatokat 5 ml-re töményítettük. 10 μl-t adagoltunk a 10% Ucon HB 2000 jelzésű (polipropilenglikol) állófázist tartalmazó Celite töltetű spirál oszlopra. 60–170 °C hőmérséklet-határok között kromatografáltunk Perkin–Elmer 900-as típusú, kettős lángionizációs detektort tartalmazó gázkromatográf készülékben.

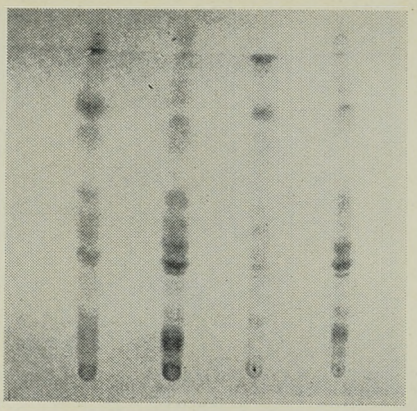
A kromatogramokat ún. belső standard alkalmazásával értékeltük ki és vagy rajzban, vagy ún. vonaldiagramban ábrázoltuk.

Az alkalmazott módszerek rövid ismertetése után beszámolok a fehér oltvány, és a fehér hibrid Noah-borok megkülönböztetésében elért eredményekről:

Az *1. ábrán* bemutatott kromatogram egy gyöngyösi oltványbor (1. és 2. startpont), egy gyöngyösi Noah-bor (3. és 4. startpont) és egy győri ugyancsak Noah-bor (5. és 6. startpont) kivonatát mutatja kromatografálás és színelőhívás után. Mindhárom mintából kétféle mennyiséget vittünk a kész Polygram Sil G rétegre (0,04 és 0,06 ml-t az oltványborból és 0,02 ml, ill. 0,04 ml-t a Noah-borokból), hogy a jellegzetes komponensek minél jobban kimutathatók legyenek. Mindhárom bormintában számos színes foltot láthatunk, de a két Noah-borban olyan lilás-rózsaszín nagy folt található a kromatogram közepe táján, amely foltoknak megfelelő helyen az oltványborban csak igen halvány kékeslila foltot találunk.



1. ábra. Gyöngyösi oltványbor, gyöngyösi Noah- és győri Noah-bor kivonatának rétegkromatogramja. Réteganyag: Polygram Sil G. Futtatókeverék: benzol-etilacetát-ecetsav (90:5:5) Előhívás: 0,5 ml ánizsaldehid + 50 ml jégecet + 1 ml cc kénsav elegye Melegítés: 100–105 °C-on néhány perc Az 1. és 2. startpontra 0,04 és 0,06 ml oltványbor, a 3. és 4. pontra 0,02 és 0,04 ml gyöngyösi Noah-bor és az 5. és 6. startpontra 0,02 és 0,04 ml győri Noah-bor kivonatát vittük fel



2. ábra. Gyöngyösi oltvány- és Noah-bor kivonatának rétegkromatogramja UV_{254}-fényben Réteganyag: MN-Kieselgel N–HR/UV_{254} Futtató keverék: benzol-etilacetát-ecetsav (90:5:5) Az 1. és 3. startpontra 0,06 és 0,04 ml gyöngyösi oltványbor, a 2. és 4. startpontra pedig 0,06 és 0,04 ml gyöngyösi Noah-bor kivonatát vittük fel

A vizsgált hibrid borok mindegyikében ki tudtuk mutatni e jellegzetes alkatrész-foltokat.

Számottevő különbségeket mutat az oltvány- és Noah-bor kivonatának fluoreszkáló indikátort tartalmazó rétegen szétválasztott kromatogramja is. Ezt mutatjuk be a *2. ábrán.*

Ezen a kromatogramon egy oltványbor (1. és 3. startpont) és egy Noah-borminta (2. és 4. startpont) 0,06 és 0,04 ml-nyi mennyiségeit kromatografáltunk és értékeltünk ki UV-fényben 254 nm-nél. A hibrid Noah-borok kivonata többsötét kékes-színű foltot mutatott UV-fényben, mint az oltványbor kivonata.

A gázkromatográfiás szétválasztással nyert kromatogramok is jelentős különbségeket mutattak az oltvány- és a Noah-bor kivonata között.

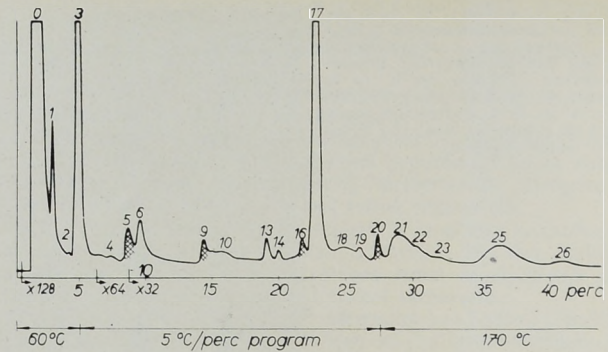
Egy tiszta oltványbor és egy tiszta hibrid Noah-bor kivonatának az elmondott körülmények közötti kromatografálásával kaptuk a *3a.* és *3b. ábrán* bemutatott két kromatogram-rajzot.

Az oltványbor kivonata egyrészt szegényebb aromacsúcsokban, mint a hibrid bor kivonata, mert az azonos retenciós idejű csúcsok többsége (pl. 3., 5., 6., 16., 17. stb.) is csak kisebb mennyiségben található meg benne, mint a Noah-borban. Másrészt a direkttermő Noah-bor kivonatában van egy jellegzetes aromacsúcs – a *20. számú* –, mely a bemutatott oltványborból teljesen hiányzik. Ezt az aromakomponenst egyik vizsgált oltványbor-mintánkban sem tudtuk kimutatni, de kisebb-nagyobb mennyiségben mind a négy Noah-borban megtaláltuk.

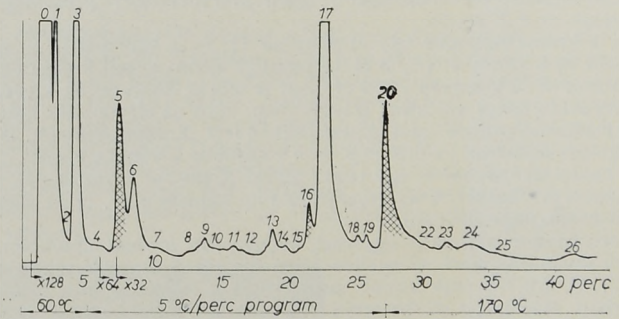
A borkivonatok rétegkromatográfiás eljárással szétválasztott alkatrészei közül a Noah-borokra jellemző komponensek egyikét – az ánizsaldehides színelőhívásnál sötét lilás-rózsaszínűnek mutatkozó komponenst – preparatív (csíkban felvitt) rétegkromatográfiás eljárással a többi alkatrésztől szétválasztottuk és a réteg anyagából éterrel kioldottuk. Az így kapott oldat gázkromatográfiás vizsgálatánál ez az alkatrész a Noah-borok kivonatának kromatogram-rajzán *(3b. ábra)* megjelölt *20. aromacsúccsal* – a retenciós idők egyezése alapján – *azonosnak bizonyult.*

Oltványborokból hasonló eljárással nem sikerült azonos alkatrészt kimutatni.

Az oltvány- és direkttermő Noah-borok oldószeres kivonatában megállapított különbségek jól felismerhetővé teszik az oltványborba kevert Noah-bor jelenlétét. A következő ábrákon tiszta gyöngyösi oltványbor, majd 10%, 20%,



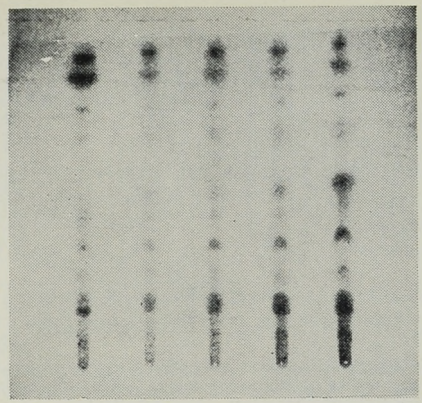
3a. ábra. Gyöngyösi oltványbor vízzel mosott kivonatának kromatogram-rajza
Aromasűrítmény: 5 ml, mintamennyiség: 10 µl.
Oszlop: 10% Ucon 50 HB 2000 Celiten
Érzékenység: R = 10, A = 128, 64, ill. 32.
Kromatografálás: 5 percig 60 °C, program: 5°/perc 170 °C-ig, tartás: 170 °C-on 25–30 perc.
0 = oldószer, 1–26 = az egyes aromacsúcsok. A vonalkázott komponens-csúcsok a Noah-bor adagolásával változást szenvednek. A nyíl irányában itt nem találunk aromacsúcsot



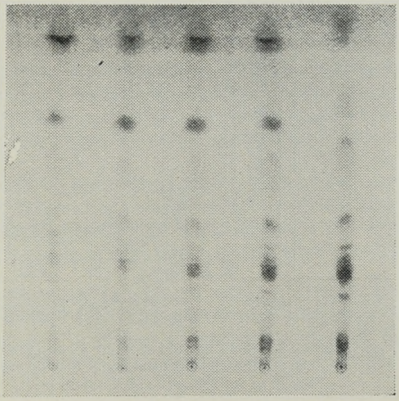
3b. ábra. Gyöngyösi Noah-bor vízzel mosott kivonatának kromatogram-rajza.
Kísérleti körülmények a 3/a. ábra szerint

40% Noah-bort tartalmazó oltványbor, és végül tiszta Noah-bor kivonatának rétegkromatogramjait mutatjuk be. A *4. ábrán* a színes kromatogram, az *5. ábrán* a fluoreszkáló indikátort tartalmazó rétegen előhívott kromatogram UV-fényben készített felvétele látható. Mint az ábrák is bizonyítják, 10% fehér Noah-bor jelenléte a rétegkromatográfiás eljárásokkal már kimutatható.

Ugyanez a helyzet a borelegyek gázkromatográfiás vizsgálatánál is. Itt is kimutatható már a 10%-os Noah-bortartalom a gyöngyösi oltványborban. A 3a. és b. ábrákon már ismertettem a tiszta oltványbor és a tiszta Noah-bor gázkromatográfiás szétválasztással kapott kromatogramjait. A *6. ábrán* 10%, a *7. ábrán* 20% és a *8. ábrán* 40% Noah-bort tartalmazó oltványbor kivonatának hasonló rajzait mutatjuk be. A kromatogram-csúcsok közül a vonalkázottak azokat a komponenseket jelentik, amelyek megjelenése (pl. a *20. csúcs*), ill. mennyiségi növekedése (pl. 5., 9. és 16. csúcs) a direkttermő Noah-borra jellemző.



4. ábra. Tiszta gyöngyösi oltványbor, valamint 10%, 20%, 40% Noah-bort tartalmazó oltványbor és tiszta Noah-bor kivonatának rétegkromatogramja Kísérleti körülmények az 1. ábra szerint



5. ábra. Tiszta gyöngyösi oltványbor, valamint 10%, 20%, 40% Noah-bort tartalmazóoltványbor és tiszta Noah-bor kivonatának rétegkromatogramja UV_{254}-fényben. Kísérleti körülmények a 2. ábra szerint

Eddigi munkánk eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

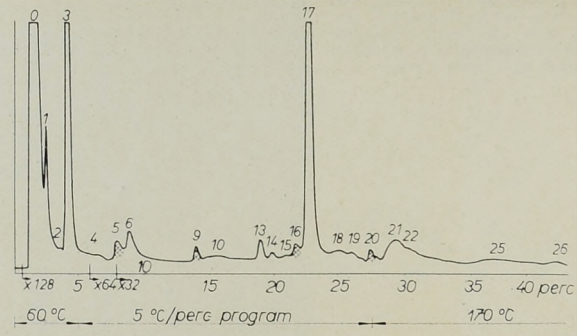
1. Fehér oltvány- és direkttermő Noah-borok gyors megkülönböztetése a kivonatok fluoreszkáló indikátort tartalmazó rétegen való kromatografálásával és UV-fényben kiértékelésével lehetséges.

2. A borkivonatok reagenssel előhívott rétegkromatogramjai között, a leírt körülmények betartásával, az előbbinél szembetűnőbb különbségek állapíthatók meg.

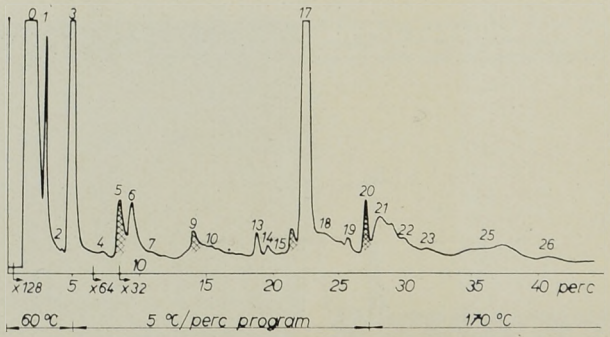
3. Gázkromatográfiás eljárással is jelentős eltérések vannak a vizsgált oltvány- és hibrid-borok kromatogramjai között.

4. A Noah-borokra jellemzőnek talált egyik aromakomponenst *(20. aromacsúcs a 3b. ábrán)* azonosítani tudtuk e borok kivonatának színes rétegkromatogramjain kimutatott lilás rózsaszínű foltot adó alkatrészével.

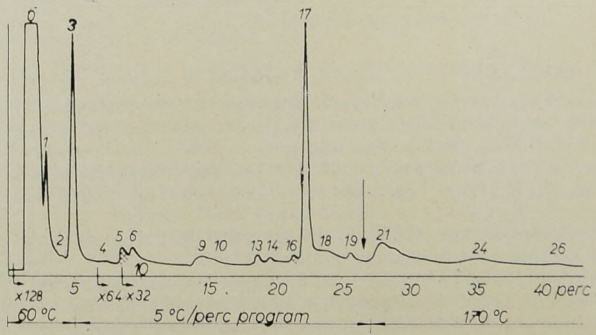
5. Az eljárások segítségével 10% Noah-bor-tartalom a fehér oltványborban már kimutatható.



6. ábra. 10% Noah-bort tartalmazó gyöngyösi oltványbor kivonatának kromatogram-rajza. Kísérleti körülmények a 3/a. ábra szerint. A 20. aromacsúcs megjelenik



7. ábra. 20% Noah-bort tartalmazó gyöngyösi oltványbor kivonatának kromatogram-rajza. Kísérleti körülmények a 3/a. ábra szerint. A 20. aromacsúcs megnagyobbodott



8. ábra. 40% Noah-bort tartalmazó gyöngyösi oltványbor kivonatának kromatogram-rajza. Kísérleti körülmények a 3/a. ábra szerint. A 20. aromacsúcs jelentős nagyságú

IRODALOM

(1) *Rrbereau-Gayon, P.* és *Haimovici, F.*: Comm. a la Société des Experts-Chimister de France, Paris, 1963.
(2) *Sudraud, P.*: Feuillets Verts de l'O. I. V. 234–3/4. 1–4. 1967.
(3) *Flanzy, M.* és *Aubert, S.*: Ann. Technol. agric. 18 (I), 17, 1969.
(4) *Kevei, E.* és *Spanyár, P.*: Ind. Agric. et Alim. 82, 1157, 1965.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИН ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ БЕЛЫХ ПРЯМОПЛОДНЫХ ВИНОГРАДОВ, ГАЗОВЫМ И СЛОИСТЫМ ХРОМАТОГРАММОМ

Я. Кевеи

Автор разработал два методы слоистой хроматографии и один метод газохроматографии для объективного выявления экстракта вин изготовленных из прямоплодного винограда „Ноах".

На основании слоисто-хроматографического метода на слое содержащем флюоресцирующий индикатор Mm-Кизельгеля N – HR/UV_{254} селективные экстракты вин двараза подвергли перегонке в смеси бензол-этилацетат-уксусной кислоты (90 : 5 : 5), на хроматограмме- под УФ лампой (при 254 нм) видны пятна, которые у вина „Ноах" по числу отклоняются от вин полученных из посадочного винограда.

Второй метод слоистой хроматографии на готовом слое Polygram Sil G после подобной селективной наводки, после опрыскивания анисовым альдегидом и сернистой кислотой и после нагревания, проявлением цветных пятень различает экстракт белых вин „Ноах" и экстракт вин полученных из посадочного винограда.

Этим способом в винах прямоплодного винограда наблюдали одно или два фиолетовые пятна с характерным значением R_f, которые пятна не имеются в посадочных виноградах. Разработанным газо-хроматографическим методом также можно плоучить хорошо различаемый аромаграмм из экстрактов вин прямоплодного винограда.

Один характерный пик хроматограммы экстракта вина „Ноах" (20 арома пика на рис. 3/*б*) идентифицировали с фиолетовым пятном обнаруженного на цветном слоистом хроматограмме, которое характерно только на прямоплодные виноградь. При помощи этих трёх методов в белых посадочных винах возможно обнаружить уже 10% содержания вина „Ноах".

IDENTIFIZIERUNG AUS DIREKTTRAGENDEN WEISSEN WEINTRAUBEN BEREITETER WEINE MIT GAS- UND DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

J. Kevei

Verfasserin arbeitete zum objektiven Nachweis des Lösungsmittel-Extraktes von weissen direkttragenden Noah-Weintrauben bereiteten Weinen zweierlei dünnschichtchromatographische und eine gaschromatographische Methode aus.

Nach der einen dünnschichtchromatographischen Methode werden die Weinextrakte auf einer – einen fluoreszierenden Indicator enthaltenden – MN-Kieselgel N – HR/UV_{254} Schicht zweimal in einem Gemisch des Laufmittels Benzol-Äthylacetát-Essigsäure (90:5:5) behandelt; im Chromatogramm – unter der UV-Lampe (bei 254 nm) erscheinen dann beim Noah-Wein charakteristische farbige Flecke in von Impf-Wein abweichenden Anzahl.

Bei dem anderen dünnschichtchromatographischen Verfahren wird eine fertige Polygram Sil G Schicht verwendet; nach einer dem obigen Verfahren ähnlicher Enwicklung werden farbige Flecke vermittels Besprühen mit Anisaldehyd+Schwefelsäure und anschliessendem Erwärmen sichtbar gemacht und dadurch die weissen Noah-Weine und Impf-Weine voneinander unterschieden. Mit dieser Methode erhält man ein oder zwei solche lilafarbige Flecke mit charakteristischem R_f Wert in dem Wein direkttragender Trauben, welche in Impf-Weinen fehlen.

Vermittels der ausgearbeiteten gaschromatographischen Methode kann man auch gut unterscheidbare Aromagramme aus Extrakten direkttragender und Impfweine erhalten.

Eine charakteristische Chromatogrammspitze im Extrakt des Noah-Weines (Abbildung 3/b, Aromaspitze 20.) war mit dem lilafarbigen Fleck im – mit Anisaldehyd entwickelten – farbigen Dünnschichtchromatogramm der direkttragenden Weine identifizierbar, welcher ausschliesslich für direkttragende Weine charakteristisch ist.

Mit Hilfe der drei Methoden kann im weissen Impfwein 10% Noah-Wein nachgewiesen werden.

IDENTIFICATION OF WINES PRODUCED FROM WHITE AMERICAN TYPE (NOAH) GRAPES, WITH THE USE OF GAS CHROMATOGRAPHY AND THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

J. Kevei

For the objective detection of the extracts obtained with solvents from wines produced from white American type (Noah) grapes two methods of thin layer chromatography and one method of gas chromatography were developed. According to one of the thin layer chromatographic methods the wine extracts are allowed to run repeatedly in a 90:5:5 mixture of benzene: ethyl acetate: acetic acid on an MN-Kieselgel N-HR/UV_{254} layer containing a fluorescent indicator. In the presence of Noah wine under an ultraviolet lamp (at 254 nm) spots of characteristic colour appear in the chromatogram in a number differing from that appearing with European type wines. According to the other thin layer chromatographic method running in a solvent similar to the mentioned one is carried out on a ready-made Polygram Sil G layer then the extracts of white Noah and European type wines distinguished by spraying the layer with anisaldehyde plus concentrated sulphuric acid and developing coloured spots by heating. By this procedure one or two violet spots of characteristic R_f value appear in extracts of Noah wine that are absent in the chromatograms of wines free of white Noah wine. The developed gas chromatographic method is suitable for distinguishing white Noah wines from European type wines by means of the aromagrams obtained with their extracts. One of the characteristic chromatographic peaks of the extract of white Noah wines (peak No. 20 in Fig. 3/b) was found to be identical with that violet spot developed with anisaldehyde in the coloured layer chromatogram of Noah wines which spot is characteristic just of these wines. On applying any of the described three methods, a 10 per cent content of Noah wine in white type European wines can be detected.

Szintetikus szerves élelmiszer-szinezékek vékonyrétegkromatográfiás vizsgálata

RŐMER KÁROLY ÉS SZŐNYI JÁNOSNÉ
Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. március 25.

Az élelmiszerszínezékek felhasználását világszerte rendeletek szabályozzák. Ezek biztosítják azt a szigorú követelményt, hogy az élelmiszeripari termékek csak egészségre ártalmatlan színező anyagot tartalmazzanak. Ellenőrzés szempontjából legnagyobb jelentőséggel az egyes országokban engedélyezett szintetikus szerves élelmiszerszínezékek bírnak.

Hazánkban élelmiszeripari termékek színezésére jelenleg engedélyezett szintetikus-élelmiszerszínezékek a következők:

Élelmiszerek és italok színezésére engedélyezettek (1):

Tartrazin	Ci	19140	Neukokcin	Ci	16255
Savsárga	Ci	13015	Indigókarmin	CI	73015
Amarant	Ci	16185	Brillantfekete BN	ci	28440

Málna és szamóca (eper) egész gyümölcs konzervek színezésére engedélyezett (2):

Eritrozin	Ci	45430

A hét színezék ellenőrző vizsgálatára a szabvány (3) papírkromatográfiás módszert ír elő. A módszer tiszta (csak töltőanyagot tartalmazó) színezék vizsgálatára jól bevált. Sorozatvizsgálatokra igen alkalmas, de egyedi vizsgálat esetében a futtatási idő igényessége (3–20 óra) miatt már nehézkes, hosszadalmas. Színezett termékek vizsgálatánál gyakran előadódik, hogy a rendelkezésre álló kevés mintaalapból, a sok esetben metodikailag is problémát jelentő tisztításnál jelentkező veszteség miatt a kivont színezék (különösen keverék színezék jelenlétében) a módszerrel már nem azonosítható, nem értékelhető (4). Ezért célul tűztük ki, hogy a lényegesen kevesebb futtatási időt szükségelő (10–40 perc) és a papírkromatográfiás eljárásnál érzékenyebb vékony-rétegkromatográfiás módszert dolgozzunk ki az említett hét színezék vizsgálatára.

Kísérleteinket elsősorban korábbi kedvező tapasztalataink és egyes irodalmi közlések (5, 6, 7) alapján végeztük.

A vékonyréteg kialakításához 9×14 cm-es üveglemezeket használtunk. A rétegeket *Stahl* által közölt elvek szerint (8, 9), kézitechnikával készítettük. A rétegek vastagsága 0,2–0,3 mm volt.

A felkent, megszikkadt lemezeket 2 órán át 120 C°-on aktiváltuk.

A futtatást 4,5×9×15 cm űrtartalmú, csiszolt fedővel ellátott üvegkádakban végeztük.

A vizsgálandó színezékekből olyan vizes oldatot készítettünk, amelynek 0,05 ml-ében 10 μg színezék volt.

A start-pontokra felvitt színezékek mennyisége kb. 1,0 μg volt. A 100 mm-es front hosszúságon történő futtatás befejezése után a színezék foltok, előhívás nélkül, a színezékre jellemző saját színben alakultak ki. A lemezek levegőn történő megszárítása után lemértük az egyes színezékekre jellemző R_f értékeket.

Az adszorbens rétegek és futtató oldószerek kiválasztásánál figyelembe vettük a hazai viszonylatban könnyen beszerezhető réteganyagokat, valamint a papírkromatográfiás színezék vizsgálatoknál használt és így már adott oldószereket. A kísérletekhez pro. anal. készítményeket használtunk fel.

Ily módon az adszorbensek és futtatószerek kombinálásával hat olyan vékonyrétegkromatográfiás rendszert dolgoztunk ki, amelyek a vizsgált hét színezék azonosítására és elválasztására megfelelő eredményeket adtak (l. 1. táblázat).

1. táblázat

Rendsz. száma	Adszorbens-réteg	Futtatószer
1	Kieselguhr Merck + Szilikagél Merck (1 : 1)	n-Butanol + etanol + víz (2 : 1 : 1)
2	Szilikagél Merck	Fenol + etanol + víz (8 : 5 : 8)
3	Cellulos Merck + Kieselguhr Merck + + Szilikagél Merck (1 : 1 : 1)	n-Butanol + etanol + víz (2 : 1 : 1)
4	Cellulos Merck + Kieselguhr Merck + + Szilikagél Merck (1 : 1 : 1)	Fenol + etanol + víz (8 : 5 : 8)
5	Cellulos Merck + Kieselghur Merck (1 : 1)	n-Butanol + etanol + víz (2 : 1 : 1)
6	Cellulos Merck	2 g nátriumcitrát + 25 ml 25 %-os ammóniumhidroxid feltöltve vízzel 100ml-re

Az 1. táblázatban ismertetett hat rendszerben a színezékekre mért $R_f \times 100$ értékeket a 2. táblázat tünteti fel.

2. táblázat

Színezék	Rendszer					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Amarant	33	57	19	57	24	65
Neukokcin	51	62	36	66	35	84
Eritrozin	75	75	72	86	85	9
Tartrazin	41	55	14	51	19	98
Savsárga	63	66	52	73	58	78
Indigókarmin	46	63	24	63	30	33
Brillanitnfekete	27	47	9	53	14	44

1., 3. és 5. rendszerben mind a hét színezék külön-külön és egymással keverve jól elváló szabályos foltokat (R_f értékeket) ad, ezért valamennyi színezék külön és összes keverékeikben is azonosítható.

A 2. rendszerben külön valamennyi, de keverékeiben csak a három piros (amarant, neukokcin, eritrozin), a két sárga (tartrazin, savsárga) és a két sötét (indigókarmin, brillantfekete) színezékek választhatók el egymástól.

A 4. rendszer a színezékek külön-külön identifikálható R_f értékeit adja. Keverékeikben – a közel egymást fedő foltjaik miatt a tartrazin, brillantfekete, amarant és indigókarmin, neukokcin keverékek kivételével – valamennyi színezék keverékük azonosítható.

A 6. rendszerben az indigókarmin és a brillantfekete csíkot húz, foltjaik csóvásak. Keverékükben a brillantfekete csíkja elfedi az indigókarminét. Ezért olyan összetételben, amelyben együtt fordulnak elő, nem választhatók el egymástól. Minden más keverék színezék variáció esetében a meghatározás elvégezhető.

Célszerű a vizsgálatot mindig két különböző rendszerben végezni. Az azonosítás akkor megnyugtató, ha a két különböző rendszerben egyértelműen azonos eredményt kapunk. – A vizsgálat célja szerint az R_f érték táblázat alapján válasszuk ki az azonosításra legalkalmasabb rendszereket.

A 3. táblázat a színezékazonosításra, a 4. táblázat pedig a színezék-keverék azonosítására alkalmas rendszereket mutatja.

Keverék színezék vizsgálatánál – két rendszerben történt vizsgálat után is vitatható esetben – újabb ellenőrzést hajthatunk végre azáltal, ha elegy-kromatogramot készítünk a vizsgált színezék oldat és a feltételezett összehasonlító színezék oldatának 1:1 arányú elegyéből és ezt az oldatot is kromatografáljuk. Ha a foltok együtt maradnak, – nem válnak szét – a vizsgált színezék az összehasonlító keverék színezék összetételével azonosnak tekinthető.

3. táblázat

Azonosítandó színezék	Alkalmas rendszerek	
	megfelelő	még elfogadható
Amarant	1., 2., 3., 4., 5., 6.	
Neukokcin	1., 2., 3., 4., 5., 6.	
Eritrozin	1., 2., 3., 4., 5., 6.	
Tartrazin	1., 2., 3., 4., 5., 6.	
Savsárga	1., 2., 3., 4., 5., 6.	
Indigókarmin	2., 3., 4., 5.	1., 6.
Brilalntfekete	2., 3., 4.	1., 5., 6.

4. táblázat

Azonosítandó néhánygyakori keverék-színezék	Alkalmas rendszerek	
	megfelelő	még elfogadható
Tartrazin + Neukokcin	3., 4 , 5.	1., 2., 6.
Tartrazin + Indigókarmin	3., 4., 5.	1., 2., 6.
Tartrazin + Neukokcin + + Indigókarmin	3., 6.	5., 1.
Tartrazin + Neukokcin + + Brillantfekete	3., 6.	5., 1.
Tartrazin + Amarant + + Indigókarmin	4., 6.	3., 5., 1.
Tartrazin + Amarant + + Brillantfekete	3., 1., 6.	5.

A végzett kísérleteink szerint az elválasztásra legalkalmasabb rendszernek a 3. rendszer bizonyult. Ezen rendszer R_f értékeinek reprodukálhatóságát is ellenőriztük. Húsz lemezen az egyes színezékek R_f értékeit átlagoltuk, és az átlagtól eltérő szélső értékeket megállapítottuk. A rendszerben a szélső értékek színezékenként nem haladták meg a $\pm 0{,}07$ R_f értéket, s így az R_f értékek reprodukálhatóknak bizonyultak.

A vizsgálatkor a rétegvastagság egyenetlenségéből, a hőmérséklet változásából stb. adódható nagyobb mértékű R_f értékingadozás miatt, célszerű azonban minden esetben standard-színezékeknek a vizsgált anyaggal történő együtt futtatása.

Közölt vékonyrétegkromatográfiás rendszerekben a színezék azonosításán túlmenően – ismert különböző színezék mennyiséget tartalmazó színezék standardok együtt futtatásával – a vizsgált színezék mennyisége (összehasonlító becsléssel) félkvantitatíve is meghatározható.

A jelen munkánkban csak a nálunk engedélyezett hét színezék vizsgálatával foglalkoztunk. Természetszerűleg a közölt rendszerekben ezeken kívül egyéb – nálunk nem engedélyezett, de más országokban használatos (engedélyezett) – színezék is azonosítható, ha valamelyik rendszerben jól definiálható R_f értéke van.

A leírt módszer a színezék vizsgálatok terén biztosítja a vékonyrétegkromatográfiának a papírkromatográfiával szembeni előnyeit és ugyanakkor csak igen egyszerű eszközöket és vegyszereket igényel.

IRODALOM

(1) 3/1962. (IV. 18.) EüM rendelet.
(2) 2/1964. (VIII. 30.) EüM rendelet.
(3) MSZ 20670/1 lap – 1966.
(4) *Kadár J.-né–Körmendi Zs.*: Budapesti Közegészségügy 1, 1971.
(5) *Rőmer K., Szőnyi J.-né:* Intézeti célfeladat. 1969.
(6) *Paris R.*: Qual. Plant. et Mat. Veg. 16, 1–4. 1968.
(7) *Lehmann G., Hahn H., Eistert-Seiffert B., Collett, P.*: Gordian 320, 9, 1969.
(8) *Stahl E.*: Dünnschicht-Chromatographie. Springer Verl. Berlin 1967.
(9) *Szász Gy.*: Papírkromatográfia és vékonyréteg kromatográfia. Medicina. Bp. 1964.

ИСПЫТАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

К. Ромер и *Ф. Сёни*

В Венгрии для окрашивания пищевых продуктов чаще всего применяют следующие разрешённые синтетические красящие вещества; амарант, неукокцин, тертразин, кислотожёлтый, индигокармин, бриллантчёрный, а также для одиночных фруктовых продуктов в консервной промышленности разрешенный эритрозин.

Авторы ознакомляют способ тонкослойной хроматографии разработанного для идентификации и отделения их в смесьях. Перечисляют шесть систем состоящих из шести разных слоев и наводки растворителей, в которых осуществляют идентификацию. Ознакомляют таблицы величин R_f также таблицы применения самых подходящих тонкослойно-хроматографических систем для приведения опытов.

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG SYNTHETISCHER ORGANISCHER LEBENSMITTELFARBSTOFFE

K. Römer und *I. Szőnyi*

Die in Ungarn zur Färbung von Lebensmitteln zumeist verwendete, genehmigte synthetische organische Farbstoffe sind: Amaranth, Neucoccin, Tartrazin, Säuregelb, Indigokarmin, Brillantschwarz, sowie das für einzelne konservindustrielle Produkte genehmigte Erythrosin. Die Verfasser geben eine zu deren Identifizierung und Trennung aus Gemischen geeignete dünnschichtchromatographische Methode bekannt. Es wird ein System bestehend aus sechs verschiedenen Schichten und Laufmitteln besprochen vermittels dessen die Identifizierung durchgeführt wird. Auch wird eine Tabelle für R_f Werte, sowie andere Tabellen zur Auswahl des für die Untersuchung am meisten geeigneten dünnschichtchromatographischen Systems angegeben.

Hamuoldatok káliumtartalmának meghatározása amperometriás módszerrel

SISKA ELEMÉR
Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Székesfehérvár

Érkezett: 1972. március 29.

A gravimetriás és titrimetriás kálium meghatározásához az utóbbi időben nagy előszeretettel alkalmazzák az először *Wittig és munkatársai* (1) által előállított nátrium-tetrafenilborátot. Ezen reagenssel történő titrimetriás kálium meghatározás végpontjelzésére számos vizuális módszer ismert (2–6).

A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai aktivitása lehetőséget ad a kálium titrimetriás meghatározásának elektrokémiai végpontjelzésére is.

A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai oxidációját először *Geske* (7), tanulmányozta forgó platina elektródon acetonitrilben. *Geske* (7), *Turner és Elving* (8), majd *Siska és Pungor* (9) megállapították, hogy a tetrafenil-borát-ion platina és különböző típusú grafitelektródokon elektrokémiailag aktív és az elektródtípustól, valamint az oldószertől függően egy vagy két voltametriás csúcsot ad. Az első csúcs az alábbi egyenlettel leírható oxidáció következménye:

$$B(C_6H_5)_4^- = B(C_6H_5)_2^+ + (C_6H_5)_2 + 2e$$

Ezen irreverzibilis oxidációban képződő difenilboronium-ion vízfelvétellel az alábbi módon stabilizálódik:

$$B(C_6H_5)_2^+ + H_2O = B(C_6H_5)_2OH + H^+$$

Abban az esetben ha a tetrafenil-borát-ion voltametriás görbéjén két csúcs figyelhető meg, akkor a pozitívabb potenciálnál adódó csúcs az alábbi irreverzibilis oxidáció következménye:

$$B(C_6H_5)_2OH + 2H_2O = (C_6H_5)_2 + H_3BO_3 + 2H^+ + 2e$$

A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai aktivitásának felhasználásával *Smith D. L.* és munkatársai (10) kálium, *Smith E.* és munkatársai (11) aminok meghatározására dolgoztak ki amperometriás módszert. *Siska* és *Pungor* kálium amperometriás (9), valamint ezüst, kálium és tallium (I) terhelt áramú potenciometriás meghatározása (12) írtak le módszert.

Ezen munkánkban a *Siska és Pungor* által kidolgozott kálium meghatározási módszer alkalmazását mutatjuk be élelmiszerek és mezőgazdasági termékek kálium tartalmának meghatározására. A meghatározást ezen anyagok hamujából végeztük.

Kálium meghatározás hamuoldatokból

A minta várható káliumtartalmától függően 50–100 mg hamut platina tégelybe mértünk. 2–3 ml 20%-os salétromsavat és ha a minta alkáli-szilikát tartalmú, néhány csepp hidrogén-fluoridot adunk hozzá és óvatosan szárazra pároljuk. A salétromsav és a hidrogén-fluorid adagolását még kétszer megismételjük. Szárazra párolás után a maradékot 4–500 °C-on enyhén kiizzítjuk és az izzítási maradékhoz 10 ml 1 molos ecetsavat adunk.

A módszer leírása

Alkalmazott eszközök

Radelkisz-gyártmányú OH–102 típusú polarográf, Radelkisz-gyártmányú OP–912 típusú mágneses keverő, szilikongumi alapú grafitelektród (13, 14), 0,1 m kálium-klorid-kalomel viszonyító elektród, nátrium-nitráttal telített agar-agar kulcs, 5 ml-es mikrobüretta.

Alkalmazott oldatok:

1 m ecetsav oldat
acetát puffer (koncentrációja 1 m ecetsav és 1 m nátriumacetát)
0,1 n kálium-klorid oldat
0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldat
0,1 m alumínium-klorid oldat
0,1 m nátrium-hidroxid oldat

~0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldat készítése

Mintegy 17,5 g nátrium-tetrafenil-borátot körülbelül 100 ml desztillált vízben oldunk, hozzáadunk 5 ml 0,1 m alumíniumklorid és 15 ml 0,1 m nátrium-hidroxid oldatot és körülbelül 1 órán át állni hagyjuk, majd Schleicher–Schüll 589² szűrőpapíron 500 ml-es mérőlombikba szűrjük és a szűrletet desztillált vízzel 500 ml-re töltjük fel.

Az így kapott oldat faktorát 0,1 n kálium-klorid oldatra állítjuk be a kálium meghatározásánál leírtak szerint.

A mérés végrehajtása

A fentiekben leírtak szerint előkészített oldatot 50 ml-es főzőpohárba mossuk át és hozzáadunk 10 ml acetát puffert. A polarográfhoz csatlakoztatjuk a mérendő oldatba helyezett szilikongumi alapú grafitelektródot és az oldattal áramkulcs által összekötött kalomelelektródot, s az indikátorelektród potenciálját +0,80 Voltra állítjuk az összehasonlító elektródhoz képest. Ezután 0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldattal konstans fordulatszámú keverés mellett titráljuk a vizsgálandó oldatot.

Az összetartozó ml és a titrálás során bekövetkező hígulás figyelembevételével korrigált áramerősség értékek alapján megszerkesztjük az amperometriás titrálási görbét, melynek alapján az ekvivalenciapont meghatározható.

A vizsgált hamu káliumtartalma az alábbiak szerint számítható:

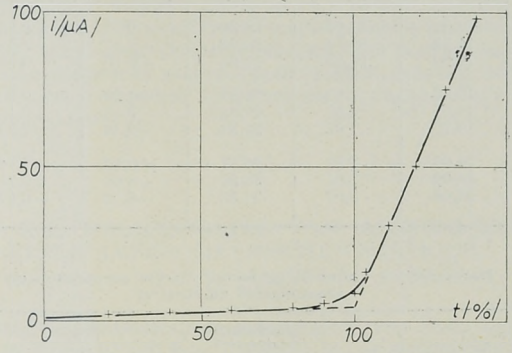
$$\frac{3{,}9102 \cdot f \cdot a}{b} \cdot 100\ (\%)$$

ahol:

f – a nátrium-tetrafenil-borát oldat faktora
a – a fogyás (ml)
b – a bemért hamu súlya (mg)

Kísérleti eredmények és értékelése

Az 1. ábrán 0,01 n kálium-klorid oldat nátrium-tetrafenil-borát oldattal történő mérése során kapott amperometriás titrálási görbe látható, melyet a jó értékelhetőség jellemez. Hasonló titrálási görbék adódnak hamuoldatok káliumtartalmának mérése során is.



1. ábra. 0,01 n káliumklorid amperometriás titrálási görbéje

Vizsgáltuk a kálium meghatározás reprodukálhatóságát különböző hamuoldatok esetén, melynek eredményét az 1. táblázatban adtuk meg. A módszer pontosságát az additív módszerrel ellenőriztük. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázatban adtuk meg. A 3. táblázatban *Wittig Raff* és *Brotz* (15) szerint végzett gravimetriás mérések eredményeit az általunk javasolt módszer eredményeivel hasonlítottuk össze. Az 1–3. táblázatokban megadott eredmények alapján megállapítható, hogy a javasolt módszer a hamuoldatok káliumtartalmának meghatározása során megkívánt reprodukálhatósággal és pontossággal rendelkezik, mivel a meghatározás időigénye viszonylag kicsi, így a módszer kedvezően alkalmazható hamuoldatok káliumtartalmának meghatározására.

1. táblázat

Kálium mérés reprodukálhatóságának vizsgálata

Takarmány			Tej			Búza		
mgk⁺/ 100 mg	eltérés a középértéktől		mgk⁺/ 100mg	eltérés a középértéktől		mgk⁺/ 100 mg	eltérés a középértéktől	
	mg	%		mg	%		mg	%
16,11	−0,21	−1,29	19,44	−0,29	−1,47	23,75	−0,33	−1,37
16,18	−0,14	−0,86	19,62	−0,11	−0,56	23,96	−0,12	−0,50
16,22	−0,10	−0,61	19,64	−0,09	−0,46	24,01	−0,07	−0,29
16,25	−0,07	−0,43	19,64	−0,09	−0,46	24,03	−0,05	−0,21
16,31	−0,01	−0,06	19,72	−0,01	−0,05	24,09	+0,01	+0,04
16,35	+0,03	+0,18	19,74	+0,01	+0,05	24,12	+0,04	+0,17
16,37	+0,05	+0,31	19,82	+0,09	+0,46	24,15	+0,07	+0,29
16,45	+0,13	+0,80	19,87	+0,14	+0,71	24,18	+0,10	+0,42
16,45	+0,13	+0,80	19,87	+0,14	+0,71	24,25	+0,17	+0,71
16,52	+0,20	+1,23	19,96	+0,23	+1,17	24,25	+0,17	+0,71
átlag mg	szórás (mg)	szórás (%)	átlag mg	szórás mg	szórás %	átlag mg	szórás mg	szórás %
16,32	0,13	0,80	19,73	0,15	0,76	24,08	0,15	0,62

2. táblázat

Kálium mérés pontosságának vizsgálata az additív módszerrel

K^+mg/100 mg hamu			Eltérés a számítottól	relatív eltérés %
eredeti minta	hozzáadott	összesen talált		
16,32	11,73	28,28	+ 0,23	+ 0,82
16,32	11,73	28,22	+ 0,17	+ 0,61
16,32	11,73	27,89	− 0,16	0,98
19,76	7,92	27,93	+ 0,25	+ 0,90
19,76	7,92	27,65	− 0,03	− 0,11
19,76	7,92	27,34	− 0,34	− 1,23
24,08	3,91	28,31	+ 0,32	+ 1,14
24,08	3,91	28,05	+ 0,06	+ 0,21
24,08	3,91	27,83	− 0,16	− 0,57

3. táblázat

Hamuoldatok káliumtartalmának mérése amperometriás és gravimetriás módszerrel

Vizsgált minta	Amperometriás módszerrel	Gravimetriás módszerrel	rel. elt. %
	mg K^+/100 mg hamu		
Tej	18,90	18,45	+ 2,44
Tej	19,59	19,71	− 0,61
Tej	20,50	20,15	+ 1,74
Takarmány	18,40	18,45	− 0,27
Takarmány	16,81	17,12	− 1,81
Takarmány	21,32	21,13	+ 0,90
Sóska	26,96	26,60	+ 1,35
Sóska	24,32	24,35	− 0,12
Sóska	23,25	23,02	+ 1,00
Saláta	21,27	21,09	+ 0,85
Saláta	24,25	24,49	− 0,98
Saláta	23,15	23,52	− 1,57
Búza	21,83	21,42	+ 1,91
Búza	24,67	24,59	+ 0,33
Búzaliszt	23,90	23,42	+ 2,05
Búzaliszt	24,67	24,15	+ 2,15

IRODALOM

(1) *Wittig, G., Kucher, G., Rückert A. és Raff, P.:* Ann., 563, 110, 1949; 563, 126, 1949.
(2) *Rüdorff, W. és Zannier, H.:* Z. Anal. Chem. *140*, 1, 1953.
(3) *Rüdorff, W. és Zannier, H.:* Z. Anal. Chem. *140*, 241, 1953.
(4) *Hahn, F. L.:* Z. Anal. Chem., *145*, 92, 1955.
(5) *Erdey, L., Búzás, I. és Vigh, K.:* Talanta *1*, 377, 1958.
(6) *Karmann, K. J., Blade, F. és Gedda, P. O.:* Mikrochim. Acta, 775, 1959.
(7) *Geske, D. H.:* J. Phis. Chem. *63*, 1062, 1959.
(8) *Turner, W. R. és Elving, P. J.:* Anal. Chem. *37*, 207, 1965.
(9) *Siska E. és Pungor, E.:* Z. Anal. Chem., *7*, 257, 1972.
(10) *Smith, D. L., Jamieson, D. R. és Elving, P. J.:* Anal. Chem. *32*, 1253, 1960.
(11) *Smith, E., Worrel, L. F. és Sinshejmer, J. E.:* Anal. Chem., *35*, 58, 1965.
(12) *Siska, E. és Pungor, E.:* Z. Anal. Chem. *72*, 257, 1972. Magy. Kém. Folyóirat, *78*, 1972.
(13) *Pungor, E. és Szepesváry, É.:* Anal. Chem. Acta, *43*, 289, 1968. Magy. Kém. Folyóirat, *75*, 195, 1969.
(14) *Pungor, E., Szepesváry, É. és Havas, J.:* Analytical Letters *1*, 213, 1968.
(15) *Wittig, G., Raff, P. és Brotz, W.:* Z. Anal. Chem. *133*, 241, 1951.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В РАСТВОРАХ ЗОЛЫ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Шишка

Автор ознакомляет применение амперометрического метода определения калия разработанного Шишкой и Пунгор-ом для определения содержания калия в растворах золы. В качестве измерительного раствора автор применял раствор – тетрафенил-борат – натрия, для сигнализации конечной стадии титрования применял электрографитный индикатор основы силиконовой резины. Рассев измерений проведенных в размерах 0,01 м находился ниже 1-го относительного %.

BESTIMMUNG DES KALIGEHALTES VON ASCHENLÖSUNGEN MIT EINER AMPEROMETRISCHEN METHODE

E. Siska

Der Verfasser bespricht die Anwendung einer von Siska und Pungor zur Bestimmung des Kaligehaltes von Aschenlösungen ausgearbeiteten amperometrischen Methode. Als Messlösung dient eine Natrium-Tetraphenyl – Borat Lösung zur Kennzeichnung des Endpunktes der Titration aber eine Indikatoren-Elektrode aus Graphit auf Silicongummi Basis. Die Streuung der im Ausmass von 0,01 m durchgeführten Messungen ist geringer als 1 relatives %.

DETERMINATION OF THE POTASSIUM CONTENT OF ASH SOLUTIONS BY AN AMPEROMETRIC METHOD

E. Siska

The amperometric method of potassium determination developed by Siska and Pungor was adapted to the determination of potassium in ash solutions. A solution of sodium tetraphenyl borate serves as titrant whereas a silicone-gum base graphite indicator electrode is used as end point indicator of the titration. The scattering of titrations carried out on a 0.01 *M* scale was less than 1.0 relative per cent.

LE DOSAGE DE LA TENEUR EN POTASSIUM DES SOLUTIONS DE CENDRE PAR UNE MÉTHODE AMPÉROMÉTRIQUE

E. Siska

L'auteur présente l'adaptation de la méthode ampérométrique du dosage de potassium élaborée par Siska et Pungor au dosage de la teneur en potassium des solutions de cendre. La titration s'effectue à l'aide d'une solution de borate tetraphénylique de sodium, le point final est indiqué à l'aide d'une électrode indicatrice de graphite à base de gomme silicone. La déviation standarde des dosages effectués à l'échelle de 0,01 m est moins que 1 p.c. relatif.

ARTHO, A. és KOCH, R.:

A cigarettafüst akrolein- és kéksavtartalma.

(Über den Gehalt des Zigarettenrauches an Acrolein und Cyanwasserstoff.)

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. *60*, 379–387, 1970. Ref. ZUL *147*, 5, 307, 1971.

Különböző dohányfajtákból szűrő nélkül készült cigaretták gázfázisában gázkromatográfiailag cigarettánként 90 –230 μg között fekvő akroleinmennyiségeket találtak. A főváros füstjében (gáz- és részecskefázisában) kolorimetrikusan mért kéksav értékek cigarettánként 150 és 350 μg között ingadoztak. Megfelelő adszorbeáló szűrők útján mindkét anyag mennyisége lényegesen csökkenthető.

Kieselbach Gy. (Budapest)

MOSHONAS, M. G. és SHAW, P. E.:

A grapefruitaroma illó tartalmi anyagai.

(Analysis of volatile flavour constituents from grapefruit essence.)

J. Agr. Food Chem. *19*, 119–120, 1971. Ref. ZUL. *147*, 5, 299, 1971.

Szerzők grapefruit 32 aromaalkotórészét azonosították. Az aromaanyagokat vizes graepfruitesszenciából metilénkloriddal és éterrel kivonták és gázkromatográfiásan elkülönítették. Az azonosítás infravörös-spektrográfiával, tömegspektrummal és a retenciós idők meghatározása útján történt. Etanol, mint főalkotórész mellett 14 más alkoholt, 6 aldehidet, 4 észtert, 2 étert, d-limonént, nootkatont és 2 más ketont mutattak ki. 23 anyagot első ízben állapítottak meg grapefruitlé tartalmi anyagaként.

Kieselbach Gy. (Budapest)

SPICHER, G.:

A kenyér penészinfekciójának tényezői a raktározás és a csomagolás folyamán.

(Über die Faktoren der Schimmelinfektion des Brotes während der Lagerung und Verpackung.)

DLR *67*, 39, 1971.

A penészképződés különösen a vágott és a csomagolt kenyér raktározhatóságát csökkenti. Egy sütemény szennyeződése penészgombákkal főleg közvetlen érintkezéssel és közvetett, légi szennyeződéssel történik. Szerző vizsgálatot végzett kenyérgyárak raktárai és üzemi helyiségei levegőjének penészgomba csíratartalmára vonatkozólag. Üzemi és raktározási helyiségek levegőjének szennyeződése mikrobiológiai csírákkal mindig egy más szennyezésforrásból indul ki, mert a gombák nem szaporodnak a levegőben, a levegő csak szállítja azokat. Öreg kenyerek és kenyérhulladékok raktározási helyei veszedelmes szennyezési források. Egy félórán belül egy kenyér felületén annyi gombaspóra gyűlik össze, mint amennyi egy m^3 levegőben van. A por többé-kevésbé sok gombaspórát tartalmaz. Mikrobiológiai csíraflóra csökkentésére szolgáló berendezésekkel (ibolyántúli fény, levegőszűrés stb.) nem tudjuk pótolni a higiéniai követelményeket, hanem csak kiegészíteni. A levegő hőmérséklete, nedvessége, portartalma és mozgása mértékadó a csírák elterjedése és a csíracsökkentő berendezések hatékonysága szempontjából. A legnagyobb levegőszennyezettség a kenyérgyárakban igen gyakran nem a tésztaelőkészítőben, hanem a vágó- és csomagolóberendezéseknél található, ezek részére is tiszta helyiségek követelendők meg.

Kieselbach Gy. (Budapest)

Vízből kitenyésztett Streptococcus faecalis törzsek gyors differenciálása festék-gátlásos módszerrel

HEGEDÜS JÁNOSNÉ
Fővárosi Közegészségügyi Járványügyi Állomás, Budapest

Érkezett: 1972. január 25

A vizekből kitenyésztett *Streptococcus faecalis*-t friss faecalis szennyeződés indikátorának tekintik. Ezért igen fontos e baktérium gyors és biztos alapokon nyugvó identifikálása. Ennek érdekében végeztünk kísérleteket egyes trifenilmetán és azo-festék származékokkal (malachit zöld, kristály ibolya, safranin, bázikus fukszin és janus zöld) és alkalmaztuk ezek antibakteriális hatását vízből kimutatott *Streptococcus faecalis* fajoknak egyéb *Streptococcus* fajoktól való differenciálására. E festékek gátló hatását – az antibiotikum érzékenység vizsgálatának korongos módszeréhez hasonlóan – 158 vízből izolált *Streptococcus* törzsnél vizsgáltuk, párhuzamosan elvégezve e törzsek biokémiai azonosítását is.

Vizsgálati anyagok és módszerek

Törzsek: részben az OKI törzsközpontjából, részben a Fővárosi Köjál vízbiológiai laboratóriumának rutin anyagából származtak, melyeket a *Slanetz*-féle M-enterococcus agarról izoláltunk (6).

Módszerek: kísérletünkben két módszert alkalmaztunk párhuzamosan.

1. Növekedési és biokémiai reakciók.
   60 C°-on 30 percig való túlélés,
   növekedés 6,5%-os NaCl-bouillon-ban,
   növekedés 40%-os epében,
   eszkulin bontás,
   zselatin folyósítás,
   mannit és szorbit erjesztés.

2. Festék-gátlásos módszer. E módszernél a festékkoncentrációk a következők voltak:

   a) 1%-os malachit zöld (Riedel gyártmány)
   b) 0,5%-os kristály ibolya (Chroma gyártmány)
   c) 0,7%-os safranin T (Michroma gyártmány)
   d) 0,3%-os bázikus fukszin (Chroma gyártmány)
   e) 3%-os janus zöld (Reanal gyártmány)

Papír-korongok céljára Whatmann 1 féle szűrőpapírból iratlyukasztó segítségével kimetszett 5 mm átmérőjű, 125 C°on, 30 percig sterilezett korongokat használtunk. Egy korongot a fent említett festékoldatok 0,005 ml-ével itattunk át. Megfestés után a korongokat szárítószekrényben 45 C°-on 30 percig szárítottuk.

Laboratóriumunkban másfél év folyamán a rutin anyagból származó különböző vizeket 0,45 μ-os pórusnagyságú membránfilter papíron szűrtük. A szűrőpapírt *Slanetz*-féle M-enterococcus táptalajra helyeztük és 37 C°-os termosztátban 48 óráig inkubáltuk. A membránfilter papíron kinőtt vörös telepeket véresagarra szélesztettük, majd az így kapott tenyészettel párhuzamosan elvégeztük a biokémiai reakciókat és a festék-gátlásos módszert, melynek kivitele a következő volt. Véresagarról 1 kacsnyi mennyiséget közönséges bouillonba oltottunk és 4 órán át 37 C°-os termosztátban inkubáltuk. A friss bouillon tenyészet 1 ml-t véresagarra pipettáztuk, a lemezt úgy mozgattuk, hogy a szuszpenzió teljesen elfedje a táptalaj egész felületét. Majd a lemezt kissé oldalt döntve a fölösleg szuszpenziót óvatosan, pipettával leszívtuk. A lemezt száradni hagytuk, majd – az óramutató járásával egyezően – a festékekkel átitatott korongokat a felületére helyeztük. Termosztátban 37 C°-on 24 óráig inkubáltuk, majd ráeső fényben a korongok körül kialakult gátlási gyűrűk átmérőjét mm-rel beosztott vonalzó segítségével lemértük.

1. táblázat

Az OKI törzsközpontjából származó Streptococcus típus-törzsek azo- és trifenilmetán festékekkel szemben mutatott érzékenysége

Törzsek megnevezése	Gátlási gyűrűk átmérője mm-ben				
	Malachit z.	Kristály i.	Safarnin.	B. fukszin	Janus z.
80129–A	19	13	14	12	12
80130–B	15	15	13	12	12
80133–C	19	12	11	10	13
80136–E	20	15	11	12	13
80137–F	18	12	13	10	12
80138–G	16	12	13	14	14
80139–H	17	11	14	10	13
80141–K	18	12	13	11	13
80142–L	19	13	13	14	12
80144–M	20	12	14	13	14
80146–N	19	18	11	13	13
80149–Q	17	10	–	7	13
80150–R	15	11	–	7	13
80171–D	18	12	–	–	13
80172–D	17	11	–	–	12
80173–D	18	14	–	–	13
80174–D	18	12	–	–	14

Vizsgálati eredmények

Elsőként a festékgátlásos módszert az OKI törzsközpontjából származó 1–1 A, B, C, E, F, G, H, K, L, M, N, Q, R és D szerocsoportú törzsekkel végeztük el. E típus törzsek festék-gátlási gyűrűinek átmérőit mm-ben kifejezve az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatban látható, hogy az alkalmazott 5 festék – kisebb nagyobb mértékben – kivétel nélkül gátolta az A, B, C, E, F, G, H, K, L, M, N szerocsoportú törzseket. A Q és R szerocsoportú *Streptococcus* törzsek a safraninnal nem, a bázikus fukszinnal nagyon kicsi gátlási gyűrűt adtak. A D szerocsoportú *Streptococcus* törzsek (Streptococcus faecalis, Str. zymogenes, Str. liquefaciens és Str. durans) a safraninnal és a bázikus fukszinnal átitatott korongok körül egyáltalán nem adtak gátlási gyűrűt.

Ezek után vizsgáltuk meg, hogy a festék-gátlásos módszer alkalmazása mennyiben használható a rutin anyagból kimutatott *Streptococcus* törzsek differenciálására. Vizsgálataink során az M-enterococcus agarra helyezett membrán filter papír felületén kinőtt vörös telepekkel elvégeztük a bevezetőben említett biokémiai és növekedési vizsgálatokat. Eredményeinket a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázat szerint a különböző vízmintákból származó 158 *Streptococcus* törzs 80%-a bizonyult *Streptococcus faecalis* csoportba tartozó baktériumnak. A differenciálás alapjául a 60 C°-on 30 perces túlélés, eszkulin bontás, növekedés 6,5%-os NaCl-ban, növekedés 40%-os epében szolgált. A zselatin bontás, mannit- és szorbit erjesztés a *Streptococcus* törzseknél variábilis volt (7).

Ugyanezzel a 158 *Streptococcus* törzzsel párhuzamosan végeztük el a festék-gátlásos módszert, melynél a vizsgált 158 törzs közül 3 festéknél (malachit zöld, kristályibolya és janus zöld) a minták 100%-ában észleltünk gátlási gyűrűt. Két festékkel (safranin, bázikus fukszin) szemben gátlási gyűrűt a vizsgált törzsek 20,2%-ánál találtunk. Eredményeinket az 1. ábra tartalmazza.

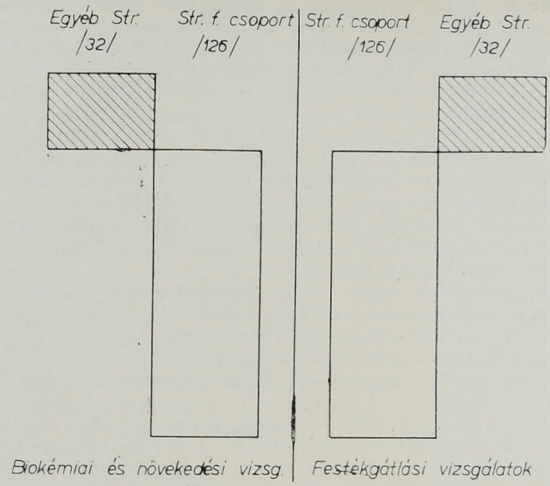
Megjegyezzük, hogy a biokémiai, illetve növekedési vizsgálatokkal a 158 vizsgált törzsből *Streptococcus faecalis* csoportúnak bizonyult 126 törzs, kivétel nélkül úgy viselkedett az 5 festékkel szemben, mint az 1. táblázatban látható D szerocsoportú típus törzsek.

2. táblázat

Vízből izolált Streptococcus törzsek biokémiai viselkedése

Biokémiai reakciók, növekedési vizsg.	Vizsgált törzsek száma			
	Összes	+	–	%
60°-on 30′ túlélés	158	126	32	20,2
Eszkulin-bontás	158	126	32	20,2
Növekedés 6,5% NaCl	158	126	32	20,2
Növekedés 40% epében	158	126	32	20,2
Zselatin-bontás	158	83	75	47,4
Mannit-er esztés	158	110	48	30,3
Szorbit-erjesztés	158	104	54	34,1

Vizsgálataink során a biokémiai és festék-gátlásos módszerrel talált 20,2% érték (ahogy a 2. táblázatban és az 1. ábrán láttuk) azt mutatja, hogy a *Slanetz*-féle M-enterococcus agarról izolált telepek nem minden esetben bizonyultak *Streptococcus faecalis* csoportba tartozó baktériumnak, hanem más *Streptococcus* típusok, esetleg egyéb coccusok, mint pl. *Aerococcus viridans* törzsek voltak.



1. ábra

A vízminták származása a vizsgált 158 *Streptococcus* törzsnél a következőképpen oszlott meg:

Felszíni víz (Duna és patakok)	=	55 (43,8%)
Fürdőmedencék	=	31 (19,6%)
Kútvizek (ásott, fúrt)	=	21 (13,3%)
Ásvány- és szikvíz	=	14 (8,8%)
Forrásvíz	=	14 (8,8%)
Szennyvíz	=	12 (7,5%)
Klórozott vezetéki víz	=	11 (6,9%)
		158

Megjegyezzük, hogy a vizsgálataink során kiugró 20,2% érték a minták származását tekintve főleg ásvány-, szikvíz és fürdőmedencék mintáiból adódott.

Megbeszélés

A *Streptococcus*, a *Lactobacillaceae* baktérium család egyik nemzetsége. Fajai általában mindenütt előfordulnak, ahol szénhidrátokat tartalmazó szerves vegyületek találhatók. *Streptococcus faecalis* csoport emberi és melegvérű állatok bélcsatornájában, székletében rendszerint megtalálható, ezért kimutatása vizekből faecalis szennyeződésre utal (1).

A gyors diagnózis érdekében kísérleteink szerint a *Streptococcus faecalis* csoport biztos identifikálása, a 3 festékkel szemben mutatott szignifikáns érzékenysége alapján már 1 nap múlva értékelhető, szemben a biokémiai vizsgála-

okkal, melyek biztonsággal leghamarabb is csak 7 nap múlva értékelhetők Festék-gátlásos módszert eddig *Brucella* típusok elkülönítésére alkalmaztak (4, 5). Magyarországon először bélbaktériumok – főleg *Shigellák* – differenciálására alkalmazták ezen festékeket és egyes sókat (8, 9).

Festékek antibakteriális hatásának mechanizmusa még nem teljesen tisztázott, azonban hatásukért legtöbb esetben a kationokat teszik felelőssé. Eszerint a pozitív töltésű kationok a negatív töltésű mikróbákhoz könnyen kötődnek. A sejtfal nagyobb permeabilitása miatt az érzékenyebb mikróbába a gátló anyag könnyebben jut be és halmozódik fel.*

* *Gruickshan* és *Godglück* (2,3) a festődés mechanizmusát genetikai és biokémiai alapokon értelmezik.

IRODALOM

(1) *Alföldi, Z.:* Orvosi Mikrobiológia, Bp. 1963.
(2) *Gruickshank, I. C.:* J. Path. Bact. 60, 328, 1948.
(3) *Godglück, G., Ulbrich, F., Wellmann, G.:* Abl. Bact. I. Orig. 161, 1954.
(4) *Huddleson, I. F., Abbell, E.:* I. Inf. Dis. 43, 81, 1928.
(5) *Huddleson, I. F.:* Am. J. Publ. Health. 21, 491, 1931.
(6) International Standards for drinking-water. WHO; Geneva. 1971.
(7) Módszertani útmutató. OKI. Bp. 1969.
(8) *Serény, B.:* Acta microbiol. Hung. 6, 179, 1959.
(9) *Serény, B.:* Acta microbiol. Hung. 4, 1, 1961.

БЫСТРАЯ ДИФФЕРЕНЦИЯЦИЯ ШТАММОВ STREPTOCOCCUS FAECALIS КУЛЬТИВИРОВАННЫХ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ ТОРМОЖЕНИЯ КРАСКИ

Я. Хегедюш

Автор испытывал селективное антибактериальное влияние малахитовой зелени, кристаллического фиолетового, шафранина, базисного фуксина и и янусовой зелени для дифференциации рас стрептококкуса полученных из воды. Автор установил, что в случае соответствующей концентрации красок размножение штамма Стрептококкус группы серво (в первую очередь Str. faecalis, Str. faecium, Str. durans) шафранин и базисный фуксин не тормозит, а остальные три краски тормозят.

RASCHE DIFFERENZIERUNG AUS WASSER GEZÜCHTETER STREPTOCOCCUS FAECALIS STÄMME MIT EINER FARBSTOFF-HEMMUNGS-METHODE

J. Hegedüs

Verfasser untersuchte die selektive antibakterielle Wirkung von Malachtigrün, Kristallviolett, Safranin, basisches Fuchsin und Janusgrün zwecks Differenzierung von im Wasser nachgewiesenen *Streptococcus* Stämmen. Er stellte fest, dass im Falle einer entsprechenden Farbstoffkonzentration die Entwicklung der in Sero-Gruppe D gehörenden Stämme (vor allem *Str. faecalis, Str. faecium* und *Str. durans)* von Safranin und basischem Fuchsin nicht, von den anderen drei Farbstoffen jedoch gehemmt wird.

RAPID METHOD FOR DISTINGUISHING STRAINS OF STREPTOCOCCUS FAECALIS ISOLATED FROM WATER, BASED ON GROWTH INHIBITION BY DYES

J. Hegedüs

The selective antibacterial effect of the dyes malachite green, crystal violet, safranine, basic fuchsin and Janus green was examined in order to check their suitability for distinguishing *Streptococcus* strains isolated from water. It was found that on applying these dyes in appropriate concentrations, safranine and basic fuchsin do not inhibit the growth of *Streptococcus* strains belonging to the D-sero-group (mainly of *Str. faecalis*, *Str. faecium* and *Str. durans)* whereas the other three dyes exhibited strong inhibiting effects.

LA DIFFÉRENTIATION RAPIDE DES SOUCHES DE STREPTOCOCCUS FAECALIS ISOLÉES DE L'EAU PAR UNE MÉTHODE D'INHIBITEURS À COLORANTS

J. Hegedüs

L'auteur a étudié l'action antibactérienne du vert malachite, du violet cristal, de la safranine, du fuchsin basique et du vert janus afin de distinguer entre les espèces de Streptococcus isolées de l'eau. Il a établi qu'en utilisant une concentration appropriée de colorant, la croissance des souches de Streptococcus du groupe d'organes D (en premier lieu Streptococcus faecalis, Str. faecium et Str. durans) ne se fait pas inhibiter par la safranine et le fuchsin basique, mais l'inhibition se produit en employant les trois autres colorants.

Halkészítmények minőségének alakulása 1971. évben

OJTOZY KRISTÓFNÉ
Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Magyarországon népszerűek a halkészítmények, a fogyasztók részére bő választék áll rendelkezésre, mind a hazai gyártású, mind az import termékekből.

A Fővárosi és a Megyei Élelmiszerellenőrző Intézetek 1971. évben 340 db hazai gyártású halkonzervet vizsgáltak. A kifogásolt minták aránya 11,5% volt. A kifogások túlnyomó többsége súlyhiányból és jelölési hiányosságból adódott.

A halkészítmények között kiemelkedő helyen áll az olajoshal szardínia módra. Az utóbbi időben e készítményt két eltérő haltípusból gyártják, hazai balatoni halakból és tengeri halfélékből. A fogyasztók körében nagyobb népszerűségnek örvend a balatoni halból (garda, keszeg) készült olajos hal. A termékek általában jó minőségűek, elvétve képezte kifogás tárgyát a törmelékesség, ill. a halsúly hiány. A Szegedi Konzervgyár kezdetben a tengeri halból készült olajoshal konzervet is ugyanazzal a felirattal látta el, mint az édesvízi halból gyártottat és emiatt több fogyasztói reklamáció is volt. Az élelmiszerellenőrző intézetek közbelépésére a gyár a címke szöveget megváltoztatta, sőt a dobozok színét is. Jelenleg a balatoni halak kék színű, a tengeri halak piros színű dobozokban kerülnek forgalomba, ezáltal a fogyasztó előtt már messziről szembetűnik a két termék közötti különbség és így a reklamációk is elmaradtak.

A halkészítmények másik fontos csoportja a pácolthal. A pácolthal minősége a korábbi évekhez viszonyítva kissé eltérő, mivel sózott hering helyett gyorsfagyasztott heringből gyártják. A készítmény íze igen jó, állománya azonban puhább a megszokottnál, ami a fagyasztott alapanyag felhasználására vezethető vissza.

Két konzervgyár foglalkozik a gyártásával: a Budapesti Konzervgyár és a Debreceni Konzervgyár. A két gyár készítményének minősége nem azonos értékű. A Debreceni Konzervgyár pácolthal terméke nagyobb savtartalmú (2,5–2,8%) és lényegesen puhább állományú, mint a Budapesti Konzervgyáré (savtartalom 1,7–1,9%). A puhább állomány valószínűleg a nagyobb savtartalommal függ össze, ugyanis az elpuhulás különösen a szavatossági idő vége felé következik be, tehát a savas felöntőlé az egyébként is puhább állományú fagyasztott halhúst elroncsolja. A Budapesti Konzervgyár termékeinél ilyen nagy mérvű elpuhulást nem észleltünk, éppen ezért a Debreceni Konzervgyárnak javasoltuk a savtartalom csökkentését, sőt a pácolthal szabványtervezetében is javasoltuk a savtartalom előírásának csökkentését. A Debreceni Konzervgyár a fekete hashártyát nem távolította el a feldolgozás során a halakból, ami ugyancsak minőségrontó tényezővé vált különösen akkor, amikor a hashártya apró szürkés-fekete foszlányokra szétesik és a felöntőlében úszva, annak színét sötétszürkére változtatja. Emiatt többször elmaraszta ltuk a gyárat.

A halételek közül a legkedveltebb termék a Szegedi Konzervgyár halászlé készítménye, jobb mint a Budapesti Konzervgyár azonos terméke, oka az eltérő

halfajta, ugyanis a Szegedi Konzervgyár pontyból készíti a halászlét, a Budapesti Konzervgyár növényevő halakból (amur, busa). Ez a halfajta kevésbé jó, mint a ponty, így a belőle készült halászlé sem olyan ízletes. Előnyös tulajdonsága viszont a jó állomány, ezért a hőkezelés alatt kevésbé puhul el, mint a ponty. A Budapesti Konzervgyár „amur és busa" halakból egyéb halételeket is készít, ilyenek: a halpaprikás, a halsaláta, bakonyi módra készült hal stb., ezekkel a készítményekkel növelte a hal-ételkonzervek választékát.

A Halpástétomot a Szegedi Paprikafeldolgozó Vállalat gyártja halhúsból, halikrából és haltejből. A kívánatosnál sokkal lágyabb állományú, gyakran léelválásos, a halíz felismerhető, de nem kellemes ízhatású, így összbenyomásban a termék gyenge minőségű.

Az egyéb halkészítmények mint pl. szardellapaszta, halászlé kocka megfelelő minőségűek voltak.

A hazai gyártású halkészítmények minőségének tanúsítása a készítményeken feltüntetett jelölések útján történik. A jelölések általában kielégítőnek mondhatók, bár egyes termékeknél, ill. egyes esetekben előfordulnak hiányosságok. Ilyen volt pl. a már említett tengeri halból készült olajoshal megtévesztő jelölése, vagy a pácolthalnál többször előfordult, hogy a szavatossági idő lejárta nem volt feltüntetve, a halászlé kockán viszont a gyártási időre vonatkozó jelzéseket nem lehet elolvasni. Ezeket a hiányosságokat a gyárak részben már felszámolták.

Röviden szeretnék még foglalkozni az import halkonzervekkel, amelyekből a kereskedelemben igen sok fajta található. A készítmények minőségvizsgálata komoly nehézséget okoz, mert a minőségi előírások nincsenek a birtokunkban, így a minőségi előírások hiányában a vizsgálatok inkább csak összehasonlító jellegűek.

Igen jó minőségű, jó ízű termékek általában a spanyol és marokkói szardíniák (Capri Corn, Madrigal, La Camariana), fogyasztói áruk is a legnagyobb (11 – 12,– Ft), de a minőségükkel összhangban vannak. A jugoszláv szardíniák is jó minőségűek, bár húsuk kissé száraz. A fogyasztói árat is figyelembevéve nagyon jó készítmény a „Saira", a sprotni és a paradicsomos, ill. mustáros hering. Gyenge minőségű a dán „Sild" szardínia és indokolatlanul drága is (11,– Ft).

Az import konzervek minőségének tanúsítása részben szállítási szerződésekben, részben a dobozokon feltüntetett jelölések útján történik. Ez utóbbi azonban nem kielégítő. Számos terméken ugyanis magyarnyelvű címke egyáltalán nem található, különösen a litografált dobozok esetében gyakori ez a hiányosság, de a magyar nyelvű címkével ellátott dobozok jelölése sem mindig megfelelő.

Összefoglalva a leírtakat megállapíthatjuk, hogy a halkészítmények választéka nagy, minőségük általában megfelelő, súlyosabb minőségi hiba csak a pácolthal készítményeknél fordult elő.

Fűszerek és élvezeti szerek minőségével kapcsolatos vizsgálatok 1971-ben

GÁL ILONA
Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Magyarország a fűszerpaprika fogyasztásában – évi és fejenkénti 0,37 kg-mal – első helyen áll a világon, az egyéb fűszerek tekintetében pedig középhelyzetet foglal el. 1969-ben személyenként összesen mintegy 15 dkg egyéb fűszert fogyasztottunk. Ebből 11 dkg importból származott és több mint fele bors volt, kb. 4 dkg pedig belföldi fűszerekből, elsősorban köményből (1).

A Budapesten vett fűszerpaprika minták minősége 1971-ben az előző esztendőkhöz hasonlóan általában megfelelő volt, a kifogásolás javarészt kereskedelmi hibákra: túltárolásra és ezzel kapcsolatos értékcsökkenésre volt visszavezethető. Kifogásoltunk ezenkívül a húsiparban mintázott néhány tétel paprikaőrleményt is, mert hamutartalmuk meghaladta a szabványban engedélyezett határértékeket, ami a nyersanyag hiányos mosására utal. Az áruellátás – különösen az első félévben – nem volt zökkenőmentes, a keresettebb paprikafajták (édesnemes, csemege) nem mindig voltak kaphatók a boltokban.

A minták 35%-ának (nempatogén) mikrobiológiai állapota kifogásolható volt. Tekintettel arra, hogy a penésszel való szennyezettség hőálló toxinok esetleges jelenléte miatt káros lehet, megfontolandó a penészszámok csökkentése előzetes fertőtlenítéssel.

A forgalmazott fűszerpaprika őrleményeket részben a Szegedi Paprikafeldolgozó Vállalat, részben a Kalocsavidéki Fűszerpaprika és Konzervipari Vállalat állította elő, mint említettük, megfelelő minőségben. A hamutartalom és a mikrobiológiai szennyezettség határértékeinek túllépése vizsgált mintáink közül a szegedi készítményeknél valamivel nagyobb volt, mint a kalocsaiaknál, de a különbségek nem tekinthetők szignifikánsnak.

Az egyéb fűszereket a Compack Kereskedelmi Csomagoló Vállalat hozta forgalomba. Minőségük globálisan változatlanul megfelelt, a csekély számú kifogásolás a tasakok ragasztási hibáiból vagy súlyhiányból adódott.

A húsiparban mintázott, saját őrlésű fűszerek vizsgálata során megállapítottuk, hogy a húsipar többnyire nem őrli a fűszereket a szabványos előírásokat kielégítő finomságúra, ami a fűszerező érték nem megfelelő kihasználását eredményezi. Erre felhívtuk az érdekelt vállalatok figyelmét. A legnagyobb mennyiségben felhasznált őrlemények: bors, szekfűbors, köménymag, majoranna mintáinak pedig több mint fele volt kifogásolható, főleg összes élőcsíra és penészszennyezettség szempontjából.

A fűszerek 1971-ben mint szabadáras termékek kerültek kereskedelmi és ipari forgalomba, egyféle áron, osztálymegjelölések nélkül. A vonatkozó szabvány előírásait ily módon a vállalat nem tartotta be, ezért felmentést kért a

Szabványügyi Hivataltól. A felmentést azóta meg is kapta, s ez a jelenleg korszerűsítés alatt álló MSZ 20625 szabvány hatálybalépéséig érvényes.

1971. évtől kezdve megindult az 1954. és 1955. évben hatálybalépett és jelentős részben elavult fűszerszabványok folyamatos újjáalkotása. Elsősorban a legfontosabb belföldi fűszerek: kömény, majoranna, koriander szabványjavaslatai kerültek tárgyalásra és a jelenlegi diszpozitív helyett kötelező hatályúak lesznek. Általános irányelv, hogy a szabványosítás az ISO előírások felhasználásával történjék és a lényeges minőségi jellemzők (pl. az illóolajtartalom) kötelezővé tételével. Jelentős kezdeményezés az ISO szabványok részéről az áruk minőségi osztályokra való bontásának megszüntetése. Ezzel összhangban az újra átdolgozás során nálunk is megszűnik a 3 minőségi osztály a fűszerszabványokban (1).

A *pörköltkávé* minősége az elmúlt évhez képest nem változott lényegesen, komolyabb kifogásra nem adott okot. A csekély mértékű kifogásolást túltárolás okozta. Változatlanul kimutatható volt a lényeges érzékszervi tulajdonságoknak – elsősorban a főzet illatának és ízének – egy fajtán belüli ingadozása; ez a keverék időszakosan változó eltéréseire és a tárolási különbözőségekre vezethető vissza és nemegyszer felismerhetetlenné teszi az ár és minőség között kialakított összhangot.

A két gyártó vállalat: a Magyar Édesipar és a Compack Kereskedelmi Csomagoló Vállalat versengése egyébként tovább folytatódott és ez kedvezően befolyásolta a minőséget. A választékbővítés mindkét vállalat keretében mértéktartó volt, a csomagolás egyre kulturáltabbá vált. A Magyar Édesiparban a csomagolás korszerűsítése 1971-ben befejeződött és így ma már mind a 7 pörköltkávé készítménye aromatartó csomagolásokban kerül forgalomba. A Compack jobb anyagi és műszaki feltételekkel rendelkezett a gyártáshoz, amely nála ma már teljes mértékben automatizált. – Érdekes próbálkozás volt ez utóbbi gyár részéről 1970 végén a koffeinmentes nyerskávé importja és saját pörkölés utáni forgalombahozatala, azok számára, akiknél a sok koffeinfogyasztás egészségügyi szempontból nem kívánatos. Ez a készítmény ugyan nem vált elterjedtté, de régi intézeti hagyományainkhoz híven, amelyek szerint új összetételű termék forgalombahozatalát lehetőleg új, megfelelő vizsgálati módszer adaptálásával, vagy kidolgozásával követjük, a koffeinmentesség, illetve koffeinszegénység tájékoztató meghatározására gyors vizsgálati módszert dolgoztunk ki (2), (ennek magyar nyelvű változata lapunk e számában lelenik meg.

A minőség ellenőrzését általában rendkívül megnehezítette a vonatkozó termékszabvány diszpozitív jellege, s a jellegminták hiánya. Tekintettel arra, hogy a szabványok újjáalakítását ezen a területen is betervezték, felvetettük a gondolatot, hogy az érzékszervi tulajdonságok (a szín kivételével) – jellegmintáktól függetlenül – kerüljenek közösen elfogadott pontozásos bizottsági értékelési rendszerek alapján elbírálásra, a hibás szemek, a kiolajosodás mértéke stb. pedig egyezményes százalékos előírások alapján. Szükségesnek tartjuk a kibocsátandó szabvány kötelező hatályát is.

A *kávészerek* az olcsó termékek közé tartoznak, gyakran egészségügyi szempontból fogyasztják nálunk a gyerekek, betegek stb. a kávé pótlására. Ezek az áruk: cikóriakávé, malátakávé, keverék kávépótlók megfelelő minőségben, de korszerűtlen csomagolásban kerültek forgalomba. Súlyhiány és ragasztási hibák miatt a minták 20%-át kellett kifogásolnunk. Az észlelt hibákat elsősorban az elavult csomagológépek és a papír minőségének egyenetlensége okozta. A hibák kijavítását a gyártó Magyar Édesipar Győri Keksz és Ostyagyár Jánossomorjai Üzemegysége fokozatos, de lassú fejlesztés keretében tudja csak biztosítani.

A kávészer területen is folyt 1971-ben szabványalkotás, mégpedig a 11/1970. MSZH utasítással MÉM szabvánnyá nyílvánított régi – az ötvenes években készült – termékszabványok kerültek ágazati vonalon átdolgozásra, javaslataik, illetve tervezeteik jelentek meg. Az általános előírások és a vizsgálati módszerek korszerűsítése MSZ keretben betervezett 1972-es feladat.

IRODALOM

(1) *Konecsni I.*: Szabványosítás, 4, 107, 1971.
(2) *Gál I., Békés I.*: ZUL, *147*, 10, 1971.

HAZAI LAPSZEMLE

Összeállította: Kacskovics Miklós

Térné J. és *Rósa L.*: Aflatoxin vizsgálatok konzervipari nyersanyagokban és késztermékekben. Konzerv- és Paprikaipar, *19*, 164, 1971.

Berndorferné Kraszner É. és *Telegdy Kováts L.*: Egyes biokinonok jelentősége és előfordulása élelmiszereinkben. Élelmezési Ipar, *25*, 339, 1971.

Balatoni M.: Korszerű sajtbevonási módszerek, a sajtbevonás gépesítése és fejlesztési irányai. Tejipar, *20*, 35, 1971.

Sallay P.-né és *Szabó L.-né:* A gyorsfagyasztott parajkrém szárazanyagtartalmának gyors meghatározása. Hűtőipar, *18*, 78, 1971.

Tóth Á.: Granulált keveréktakarmányok kopásállósága, törőszilárdsága és málási tulajdonságai. Malomipar és Terményforgalom. *18*, 129, 1971.

Szemjonova L. V.: A Valorigráfos liszt, illetve búzaminősítés néhány tapasztalata. Sütőipar, *13*, 121, 1971.

Cserháti T.: Oltóenzim készítmények egymás melletti meghatározása papírelektroforézis segítségével. Élelmezéstudomány, *4*, 3, 1970.

Balázs V. – Szabó M.: Néhány enzimkészítmény élelmiszeripari alkalmazásának gazdaságossági kérdései. Élelmezéstudomány, *8*, 9, 1970.

Kiss I. – Kálmán B. – Farkas J.: Szeletelt sertéshús tárolási idejének meghosszabbítása besugárzással. Élelmezéstudomány, *4*, 17, 1970.

Morvai-Rácz M. – Vámos L.: Aspergillus niger Szubmersz tenyésztésével előállított glükózoxidáz tisztítása. Élelmezéstudomány, *4*, 27, 1970.

Morvai-Rácz M. – Vámos L.: Aspergillus niger szubmersz tenyésztésével előállított glükózoxidáz tisztítása. Élelmezéstudomány, *4*, 35, 1970.

Kiss E.: A tejalvadék színerézisének mérése. Élelmezéstudomány, *4*, 41, 1970.

Pozsár K. – Hajnal, Vámos L. – Hegedüs E. – Völgyesi: Tejalvasztó hatású enzimek vizsgálata sajtgyártás szempontjából. Élelmezéstudomány, *4*, 53, 1970.

Vámos L. – Morvai-Rácz M.: Tejalvasztó készítmények vizsgálata. Élelmezéstudomány, *4*, 64, 1970.

Mihályi-Kengyel V. – Kincses-Csigi E.: Húskészítmények gyártásához felhasználható polifoszfátok összehasonlító analitikai vizsgálata. Élelmezéstudomány, *4*, 77, 1970.

Papp L.: Vizsgálatok a fagyasztott sertéshús-félkésztermék tárolóképességének fokozása s a legkedvezőbb hűtőtárolási mód kialakítása céljából. Élelmezéstudomány, *4*, 81, 1970.

L. Szotyori K.: Élelmiszereink P-vitamin hatású flavonidjairól. Élelmezési Ipar, *26*, 18, 1972.

Horváth Z.: A takarmány, vas, réz és mangán kiegészítésének hatása a növendéklúd paramétereire. Baromfiipar, *18*, 559, 1971.

Tarnóczi T.: Műszerezés a dohányiparban. Dohányipar, *18*, 76, 1971.

Vavrinecz G.: Töményebb cukoroldatok forrpontemelkedése és túltelítettsége. Cukoripar, *25*, 9, 1972.

Bogdán J.-né és Moór J.: Intenzív dagasztással készített tészták fizikai tulajdonságainak vizsgálata extenzográffal. Sütőipar, *18*, 175, 1971.

Farkas J. és *Barna J.*: Az ionizáló sugárzásos tartósítási módszer bevezetése létjogosultságának vizsgálata, különös tekintettel a burgonya besugárzásos kihajtásgátlására. Élelmezési Ipar, *26*, 33, 1972.

Őrsi F.: Pontozásos érzékszervi bírálatok matematikai-statisztikai értékelése. Élelmezési Ipar, *26*, 41, 1972.

Ritter T.-né és *Szamosközi Z.*: Szennyvivőképesség vizsgálata. Olaj, Szappan, Kozmetika, *21*, 9, 1972.

Sherrné Bruzer E.: A kozmetikai készítmények hatását fokozó adalékok. Olaj, Szappan, Kozmetika, *21*, 18, 1972.

Karácsony D.: A konzervdobozok ellenőrzése. Konzerv- és Paprikaipar, *19*, 201, 1971.

Koplikné Kovács É.: A takarmány kalcium- és foszfortartalmának hatása a gúnárok ondótermelésére. Baromfiipar, *19*, 1, 1972.

Koplikné Kovács É.: Különböző vitaminkiegészítés hatása a lúdtojások termékenységére. Baromfiipar, *19*, 6, 1972.

Veres I., *Szép I.* és *Bidló G.*: A lúdtojás-héj finomszerkezet-vizsgálata elektronmikroszkópos morfológiai és röntgendiffrakciós krisztallográfiai módszerekkel. Baromfiipar, *19*, 35, 1972.

Szerkesztő: dr. Kottász József
Felelős kiadó: Sala Sándor — Kiadja: a Lapkiadó Vállalat
Budapest VII., Lenin körút 9—11.
Előfizetési ár: egy évre intézeteknek, üzemeknek 100 Ft, egyéni előfizetőknek 25 Ft
Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest V., Városház u. 9—11.
MNB 232—90105—9742 számlán
Ez a folyóirat az MSZ 34045 és 5605/A szerint készült

72.777. Állami Nyomda, Budapest