

Kritikai megjegyzések a szesz metanol-szennyezésének kimutatásához* (III. rész)**

VÉGH ANTAL—AUBER LÁSZLÓ

Gyógyszerészi Kémiai Intézet, Budapest

III. A Deniges-reakció. A reagens készítésének vizsgálata

Ha a reakció körülményeit általában kézben is tudjuk tartani (savkoncentráció, hőmérséklet, hígítás, oxidáció időtartama stb.), a Schiff-reagens összetétele még mindig változó tényező, még akkor is, ha mindig friss reagenst használunk. Ezért megkíséreltük, miként lehetne a *Schiff-reagenst kémiaiilag ellenőrizni*, ill. standardizálni. Ezzel kapcsolatban visszatérünk egy korábban már említett, de még nem részletezett kísérletünkhöz. A Schiff-reagens érzékenységi tanulmányozásánál megemlítettük, hogy a szabad kénessav-tartalmat fokozatosan csökkenteni lehet oxidációval. Kísérletet végeztünk abban az irányban, hogy 1% piroszulfít-tartalmú reagens szabad kénessav tartalmának csökkenését nem a párhónapos tárolási időre bíztuk, hanem magában az adott reagensben csökkentettük jódos oxidációval. Ebből a célból 0,5 ml 0,02%-os formaldehid-oldatokhoz sorozatosan olyan 5—5 ml Schiff-reagenst (Ph. Hg. V. előirat szerint) adagoltunk, melyben a biszulfít-tartalmat előzetesen emelkedő mennyiségben hozzáadott 0,1 n jóddal csökkentettük. (A térfogatnöbbletet vízzel egyenlítettük ki.) A keletkező színeződések jellemző szingörbéinek összehasonlítását a 4. ábra tünteti fel. A biszulfít mennyiségének csökkentése és a színintenzitás növekedése között lineáris összefüggés áll fenn.

Kézénfekvőnek látszik, hogy a jód-adagolást ne a reagens érzékenységének növelésére használjuk fel, hanem a szabad biszulfít-tartalom jódometriás ellenőrzésére. Jóddal titrálva, csak a szabad biszulfít oxidálódik, a fukszinhoz kötött nem. Ezt a tényt maga a reagens indikálja, mert kezdeti jód-adagolásnál nem pirosodik vissza. Ha a szabad biszulfít elfogyott, akkor az oldat — keményítő indikálás mellett — meg fog kékülni, még mielőtt a kötött biszulfitra hatással lehetne. Ez a körülmény módot ad a reagens biszulfít (ill. kénessav) feleslegének kijelölő „meghatározására”. A jód-fogyasztás így bizonyos fokig mértéke a Schiff-reagens minőségének. Különbféle Schiff-reagensekkel végeztünk kísérleteket, melyeknél különféle metanol-tartalmú szeszeket vizsgáltunk. Az oxidációhoz 5 ml 0,5 n permanganát-oldatot használtunk, 0,25 ml tömény R-kénsavval és 2 ml 0,5 mólos oxálsavval redukáltuk a permanganát feleslegét és 5 ml Schiff-reagenst adtunk hozzá.

A táblázatok eredményének megítélésénél a következő szempontokat kell figyelembe vennünk. Legfontosabb a reagens szelektivitása. Ezt a

* Dolgozatunk az 1956-ban meghirdetett, de elmaradt „Gyógyszerész Nagygyűlésre” készült. Gyakorlati megállapításainkat az 1956-ban kiadott két magyar szesz-szabvány (MSZ 1632—56 és MSZ 5958—56) is felvette szövegébe.

** A dolgozat I. és II. része is ebben a folyóiratban jelent meg. (IV., 273, 1958 és V. 4) 1959. (Szerk.)

Sor- szám	A Schiff-reagens				Extinkciós értékek (S 57 szűrő)				
	összetétele : fukszin % + piroszulfít %	Fukszin piro- szulfít arány	Kora	5 ml fogy. ml 0,1 n jód- oldat	0,0%	0,05%	0,1%	0,2%	0,5%
					metanol koncentráció				
1	0,1% + 2%	1 : 20	friss	T3,00	0,015	0,06	0,1	0,18	0,48
2	0,1% + 1%	1 : 10	1/2 éves	8,6	0,03	0,08	0,13	0,34	0,96
3	0,1% + 0,5%	1 : 5	friss	3,8	0,0	0,1	0,24	0,52	1,2
4	0,1% + 0,5%	1 : 5	friss	4,0	0,0	0,07	0,15	0,3	0,8
5	0,1% + 0,25%	1 : 2,5	friss	0,9	0,03	0,06	0,075	0,14	0,45
6	0,05% + 0,5%	1 : 10	2 hó- napos	3,0	0,0	0,08	0,2	0,55	1,2
7	0,05% + 0,25%	1 : 5	2 hó- napos	0,75	0,05	0,11	0,18	0,26	0,7

metanol-mentes szesszel kapott eredményeknél tudjuk legjobban megítélni. Metanol-mentes szesszel nem kapunk extinkciót (0 értékek). A VII. táblázatban 3., 4., és 6. sor mutat kifogástalan szelektivitást. Úgy találtuk, hogy azok a Schiff-reagensok érzékenyebbek, melyeknek jófogyasztása 3—4 ml közé esik 5 ml Schiff-oldat bemérésénél. Ha a 0,1 n jód-oldatból túlságosan sok, vagy kevés fogyott (I. VII. táblázat első és utolsó sora), a reakció-érzékenység is lényegesen csökken: az extinkciós értékek alacsonyabbak.

A reprodukálhatóság kérdését kétfelé kell választanunk. Eredményeink azt mutatják, hogy egyedül a jód-fogyasztásból nem tudjuk előre meghatározni, milyen lesz a reagenssel kapott szín extinkciója. A jód-fogyasztás függvényében, a reagens viselkedése nem reprodukálható, mert alacsonyabb jód-fogyasztásnál is kapunk aránylag elég magas extinkciókat. Adott, ismert jódfogyasztású reagens azonban megismételt méréseknél azonos, reprodukálható eredményeket ad mindaddig, míg jódfogyasztásában nem áll be változás.

A reagens abszolút reprodukálhatóságát a reagens készítésének eddig ismeretlen körülményei (a fukszin minősége, a készítés egyes fizikai körülményei) befolyásolhatják.

Kvantitatív mérést tehát a Schiff-reagenssel csak úgy végezhetünk, ha a reagenst először ismert metanol-tartalmú szesszel reagáltatjuk, s az extinkciónak a metanol-tartalomhoz mért arányát megállapítjuk. Így a reagenst mindaddig összehasonlító vizsgálat nélkül használhatjuk, amíg a jódfogyasztása lényeges változást nem mutat.

Kísérlet-sorozatot végeztünk úgy is, hogy adott piroszulfítkoncentráció (0,5%) mellett a bemért fukszin mennyiségét változtattuk, de mostmár a jódfogyasztás értékeit is figyelembe vettük. Megállapítható, hogy 0,05% fukszinkoncentráció alatt a kémszer teljesen bizonytalanná válik s a jódos titrálás eredménye semmi biztosítékot nem ad a szelektivitásra.

Ha kísérleti adatainkban a Schiff-reagens jódfogyasztását a vele kapott elszíneződés extinkciós értékeivel egybevetettük, azt tapasztaltuk, hogy annak a Schiff-reagensnek (0,1% fukszin és 0,5% piroszulfít) az érzé-

A kémszer összetétele:	Fukszin : 0,10 % Piroszulfít: 0,5 %	0,075 % 0,5 %	0,05 % 0,5 %	0,033 % 0,5 %	0,025 % 0,5 %
A vizsgált szesz és a kémszer kombinációja:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:
Metanolmentes szesz, régi kémszer	3,0 0,0	1,85 0,031	2,0 0,6	0,5 0,11	0,5 0,15
Úgyanez piroszulfittal beállított kémszerrel	4,0 0,0	3,3 0,0	2,9 0,0	3,1 0,04	2,9 0,05
0,2% metanol-tart. szesz régi kémszerrel	3,0 0,37	1,85 0,34	1,2 0,3	0,5 0,22	0,5 0,17
Úgyanez beállított kémszerrel	4,0 0,28	3,5 0,34	2,9 0,42	3,1 0,43	2,9 0,39

Jf: Jód fogyasztás 5 ml kémszerre

Ext: Extinkciós érték S 57-nél

kenysége a legnagyobb, amelynek 5 ml-e 3—4 ml 0,1 n jód-oldatot fogyaszt. Úgy találtuk, hogy a túl kevés vagy túl sok piroszulfittal tartalmazó reagens a jódos titrálás eredményének figyelembevételével megjavítható.

a) Ha a jód fogyasztás *kisebb 3 ml-nél*, akkor annyiszor 100 mg nátrium-piroszulfittal oldunk pótólággal a reagens minden 100 ml-ében, amennyi a különbség a 3,5 ml és a megállapított jód fogyasztás között. (Így pl. 1,5 ml 0,1 n jód-oldat fogyása esetében $(3,5 - 1,5 = 2)$ kétszer száz, azaz 200 mg-ot.)*

b) Ha a jód fogyasztás *nagyobb mint 4 ml*, akkor viszont a reagens minden 100 ml-ét annyiszor 29 ml (sósavval készített) 0,1%-os fukszin-oldattal hígítjuk, ahány ml-rel több fogyott a 0,1 n jód-oldatból, mint 3,5 ml. Így pl. 5,5 ml 0,1 n jód-oldat fogyása esetén $(2 \times 29 =)$ 58 ml 0,1%-os fukszin-oldatot kell öntenünk 100 ml Schiff-reagenshez. (Az így „hígított” reagens 5 ml-ét újból megtitráljuk 0,1 n jód-oldattal s ha ebből 3 ml-nél kevesebb fogyna, akkor az a) szerint pótoljuk a piroszulfittartalmat.**

Megvizsgáltunk végezetül néhány járulékos körülményt a Deniges-reakcióval kapcsolatban. A Schiff-reagens készítésekor a sósavas fukszin és a piroszulfittal oldatok elszintelenedése az összeöntés után nem mindig következik be. Sokan (irodalmi adatok is) ajánlanak *aktív szentet* az oldat

* A reagens 5 ml-ében állapítottuk meg ugyanis a hiányt, 100 ml-ére vonatkoztatva annak hússzorosát kell pótolni. 1 ml 0,1 n jód-oldat 4,75 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tel egyenértékű, ennek hússzorososa (= 95) kerekén 100 mg.

** A fukszin-pótlásnál használt 29-es szorzószám onnan ered, hogy 5 ml reagensben 5 mg fukszin van oldva s ezzel a legkedvezőbb érzékenység esetén 3,5 ml 0,1 n jód-oldattal egyenértékű piroszulfittal tart egyensúlyt, 1 ml 0,1 n jód-oldat tehát $(5 \text{ mg} : 3,5 =)$ 1,45 mg fukszinnal egyensúlyban levő piroszulfittal felel meg. Ez az érték a reagens 100 ml-ére átszámítva $(20 \times 1,45 =)$ 29 mg fukszinnal, ill. 29 ml 0,1%-os fukszin-oldattal egyenlő.

elszintelenítésére. Az aktív szén azonban mind a fukszinleukoszulfonsavat, mind a kénessavat jól adszorbeálja. Az adszorbeált mennyiségek aránya változik az aktív szén minőségével is. Az adszorbeált kénessav mennyiségét mérni lehet a szabad kénessav mennyiségének csökkenéséből, amit a szeszes kezelés előtti és azt követő jódos titrálás jelez. 100 ml-re 1 g aktív szenet mérve, a Schiff-reagens jód-fogyasztása észrevehetően csökkent. Egy adott esetben viszont a Schiff-reagenshez, mely hosszabb ideig tárolt, s a tárolás után 3,7 volt a jódfogyasztása, további biszulfit-mennyiséget adva, a jódfogyasztása 9,9-re emelkedett. Ennek a reagensnek 100 ml-ét 1 g Carbo activus-szal kezelve, jódfogyasztása 7,5 ml-re csökkent, viszont ellenőrző próbánál a formaldehidre teljesen érzéketlenné vált, vagyis aktív leukofukszin tartalma teljesen adszorbeálódott.

Ebből a tényből több fontos következtetést vonhatunk le. Aktív szénrel való kezelés, különösen régi és újra megszínesedett reagenseknél nem engedhető meg, mert a reagens esetleg teljesen használhatatlanná válik. A kénessav jódos titrálással való ellenőrzése nem feltétlenül garantálja a reagens használhatóságát. Ez is a szesziparban használatos azon eljárás mellett szól, hogy a reagens érzékenységét metanol-sorozatra való beállításal is ellenőrizni kell.

Megengedhetőnek tartjuk viszont kis mennyiségű aktív szén felhasználását frissen készített és nem teljesen elszintelenedett Schiff-reagens elszintelenítéséhez, amire nem teljesen megfelelő minőségű fukszin esetén szükség lehet.

Feltehető, hogy nem mindenütt áll rendelkezésre Pulfrich- vagy más gyártmányú fotometer. Erre az esetre gondolva megvizsgáltuk, lehet-e megfelelő színösszehasonlító oldatot készíteni a Deniges-színreakció értékelésére. A dán gyógyszerkönyv színes anorganikus sókból készített standard színösszehasonlító-oldatot ajánl.*

Megfigyeléseink szerint ennek az összehasonlító-oldatnak a színe nem egyezik a Deniges-reakciónál észlelt színnel. Jó színösszehasonlító-oldatnak találtuk a genciánibolya-oldatot, valamint a brómkrezolbíborból és fenolvörösből előállított indikátorkeveréket. A keveréket 70%-os szeszrel készült 0,1%-os brómkrezolbíbor és a Ph. Hg. V. szerint lúggal előállított 0,02%-os vizes fenolvörös oldat egyenlő arányú összeöntésével készítjük. Az indikátor-keverék 5 ml-ét 100 ml-es mérőlombikba mérjük és lehetőleg karbonátmentes 0,5 n lúggal jelig töltjük fel. Ebből a színösszehasonlító alapoldatból 10—100%-ig különféle hígításokat készítünk és ismert metanol-tartalmú szeszekben előállított reakciók színével hasonlítjuk össze. A hígításhoz használhatunk desztillált vizet is, de még jobb 0,3 mólos nátrium hidrogénfoszfátdihidrát (puffer-alapoldat) használata. A hígított színösszehasonlító-oldatokat csak egy-két napig használhatjuk, mert színük rohamosan fakul, maga az indikátor-keverék azonban hosszabb ideig eláll.

Hangsúlyozni kell, hogy ez a színskála kalibrálás csakis ugyanarra az adott reagensre vonatkozik és csak addig, amíg jódfogyasztásban nagyobb eltérés nem mutatkozott.

Vizsgálataink eredményeként a Ph. Hg. V.-ben a Spiritus concentratissimus cikkelyben előírt metanol-szennyezés kimutatására az alábbi módosítást javasoljuk.

* A színösszehasonlító összetétele: 6 ml kobalt-alapoldat (60 mg CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$), 28 ml réz-alapoldat (60 mg CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$), 0,5 ml vas-alapoldat (45 mg FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$) és 65,5 ml 1%-os sósav.

1. Schiff-reagens összetételét előnyös lenne megváltoztatni a következőképpen: 1 liter Schiff-reagens készítéséhez 1 g fukszint 500 ml vízben melegítéssel oldunk, az oldathoz 5 g nátriumpiroszulfítot mérünk, jól össze-rázzuk s 10 perc múlva 100 ml 10%-os sósavval megsavanyítjuk, majd jelig feltöltjük. Az így készült oldatot sötétben, lehetőleg 1—2 napig állni hagyjuk, majd 5 ml-es részletét 0,1 n jóddal keményítő-oldat jelenlétében megtitraljuk. A fogyasztás 3 és 4 ml közé essék. Ha a jódfogyasztás ettől eltérne, a reagenst a feteiekben *a*) és *b*) alatt megadott módon piroszulfít, illetőleg fukszin-oldat hozzáadásával meg kell javítanunk. Az így kapott reagenst a készítéstől számított 1 éven belül — esetleg javításokkal — használni lehet. Régebbi oldatok felhasználása a meghatározást bizonytalanná teszi.

A metanol-szennyezés kimutatásához a szeszt 1 + 2 arányban vízzel hígítjuk s ebből 0,5 ml-t mérünk be, 0,25 ml 20%-os foszfoorsavval az oldatot megsavanyítjuk s 5 ml 0,5 n permanganátot adva hozzá, pontosan 5 percig állni hagyjuk, ezután 2 ml 0,5 mólos oxálsavval és 0,25 ml tömény R-kénsavat mérve hozzá, a permanganát felesleget redukáljuk, majd a szintelen oldathoz — miután hideg vízbe állítva, szobahőmérsékletre lehűtöttük — 5 ml Schiff-reagenst adunk s 2 órán át állni hagyjuk. 2 óra múlva az oldat nem lehet kékesibolya színű.

Köszönetet kell mondanunk dr. Hermann Tibornénak, a Szeszipari Igazgatóság laboratóriuma vezetőjének, aki a Deniges-reakciónál javasolt módosításaink realitását sorozat-vizsgálataival ellenőrizte.

IRODALOM

- (1) Tannenbaum M. és Bricker C.: Microdetermination of free formaldehyd Anal. Chem. 2. 354, 1954.
- (2) Lange: Kolorimetrische Analyse III. kiadás 270 old.
- (3) Lapp H.: Pharmazie 4. 519, 1949.
- (4) Nash: The colorimetr. estimation of the Hantsch reaction. Bioch. Journ. 55. 416, 1953.
- (5) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 89., 1932.
- (6) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 95, 323, 1933.
- (7) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 100, 31, 1935.
- (8) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 110, 22, 1937.
- (9) Boyd és Logan: J. Biol. Chem. 146. 279, 1942.
- (10) Bricker és Johnson: Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 17, 400, 1945.
- (11) Mac Fayden: J. of Biol. Chem. 158, 107, 1945.
- (12) West Ph., Buddhadev Sen: Zsch. für anal. Chem. 153, 177, 1956.
- (13) Schiff H.: Compt. rend. 61, 45, 1865.
- (14) Denigés G.: Compt. rend. 150, 832, 1910.
- (15) Simmonds C.: Analyst 37, 18, 1912.
- (16) Wright L. O.: Ind. Eng. Chem. 19, 750, 1927.
- (17) Dodge B. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 23, 1932.
- (18) Phelps E. P., Rowe A. V.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 1049, 1926.
- (19) Bertrand G. és Silberstein L.: C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 223, 765, 1946.
- (20) Bertrand G. és Silberstein L.: C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 226, 365, 1948.
- (21) Ant Wuorinen O.: Zsch. für Unters. der Lebensm. 699, 1935.
- (22) Wieland H. és Scheuening G.: Berichte 54, 2527, 1921.
- (23) Bricker Cl. E. és Johnson H. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 17, 400, 1945.
- (24) Blaedel és Blacet: Ind. Eng. Chem. 13, 449, 1941.
- (25) Wieland H.: Anal. Chem. 23, 1499, 1951.
- (26) Hoffpür, Buckaloo, Guthrie: Ind. Eng. Chem. 15, 605, 1943.
- (27) Hoffpür és Connor O.: Anal. Chem. 21, 420, 1949.
- (28) Tobie: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 405, 1942.
- (29) Tobie: Food Research 3, 499, 1938.
- (30) Tobie: Food Research 6, 15, 1941.
- (31) Hoffpür, Warren, Buckaloo Guthrie: Ind. Eng. Chem. Anal. 15, 605, 1943.
- (32) Battacharya és Chose: Anal. Chim. Acta 11, 309, 1954.
- (33) d. Krann és Kolb: Anal. Chem. 27, 1976, 1955.
- (34) Kottász—Römer: ÉLIP 7, 347, 1955.
- (35) MSZ 1632—56.

КРИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕЧАНИЯ СВЯЗИ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В СПИРТЕ

А. Вег и Л. Аубер

I. Методы Шрайвера, Неша и Ерграйва

Для отстранения трудностей, возникающих в практике в связи с определением содержания метанола в спирте, авторы контролировали разные методы в первую очередь примененные в медицинской практике.

Проверили некоторые методы для установления возможности применения при стандартных исследованиях. По методу Шрайвера с фенилгидразоном получается мутная смесь реакции и содержание возможно определить только после центрифугирования или встряхивания с растворителем.

Метод Неша для определения формальдегида приспособили для определения метанола, но установили, что метод можно применить в узких пределах концентрации а также, что трудоемкий.

Реакция с хромотропной кислотой по Ерграйве является хорошим методом. Но недостатка этого необходимость приготовления реагента каждый день в свежем виде.

II. Реакции Денигеса. Исследования условий реакции.

Авторы исследовали метод определения метанола по Денигес—Фелленберга, в первую очередь реагент Шифа.

Установили, что уменьшением навески пиросульфита чувствительность повышается до определенной степени. Выше этого предела реакция не точная и воспроизводимость не большая.

Применением более чувствительного реагента точность реакции можно повысить только уменьшением серной кислоты примененной при окислении с марганцево-калиевой солью. В связи с этим желается повысить количество щавелевой кислоты примененной для обесцвечивания излишнего количества марганцево-калиевой соли. Кроме этого изучали условия сензибилизации с ацетоном, действие изменения концентрации фуксина а также оптимальные условия окисления с марганцево-калиевой солью. Разбавление спирта с водой уменьшает чувствительность реакции Денигеса. Нагревание усиливает цвет реакционной смеси.

III. Реакция Денигеса. Исследования приготовления реагента.

Для контроля чувствительности и приемлемости реагента Шифа, авторы рекомендуют применить иодометрическое титрование реагента; установили количество израсходованного иода, при котором возможно улучшить реагент Шифа.

Контролировали действие обесцвечивания с активным углем. Для измерения фиолетового цвета возникающего в присутствии метанола во время реакции Денигеса, авторы рекомендуют применить также цветные растворы для сопоставления цвета.

KRITISCHE BEMERKUNGEN ZUM NACHWEIS DER METHANOL- VERUNREINIGUNG DES ALKOHOLS

A. Végh und L. Auber

I. Schryver-, Nash- und Eergrive-Verfahren

Die Verfasser beschäftigten sich zuallererst zwecks Elimination der in der Praxis vorkommenden Schwierigkeiten in pharmazeutischer Beziehung mit der Untersuchung des Methylalkoholgehaltes von reinem Alkohol.

Sie probierten einige Verfahren aus, zur Entscheidung der Frage ob dieselben nicht zu den in den Normen vorgeschriebenen Methoden verwendet werden könnten. Bei der phenylhydrazinischen Methode nach *Schryver* ist die Reaktionsmischung trüb und wird erst durch Zentrifugieren oder Ausschütteln mit einem Lösungsmittel vergleichbar. Der Nachweis des Formaldehyds zum Nachweis des Methanols nach Nash ist nach ihrer Feststellung nur zwischen engen Konzentrationsgrenzen brauchbar und seine Ausführung schwerfällig. Die von Eergrive empfohlene chromotrope Reaktion ist eine gute Methode. Ihr Nachteil besteht darin, dass das Reagens täglich frisch bereitet werden muss.

II. Die Deniges-Reaktion. Prüfung der Reaktionsbedingungen

Die Verfasser studierten den Methanolnachweis von Deniges-Fellenberg, vor allem das Verhalten des Schiff'schen Reagens. Sie stellten fest, dass durch die Verringerung der Pyrosulfit-Einwaage die Empfindlichkeit bis zu einer gewissen Grenze erhöht werden kann. Jenseits dieser Grenze wird die Reaktion unsicher und schlecht reproduzierbar. Bei Verwendung des Reagens von erhöhter Empfindlichkeit kann jedoch die Reaktion nur durch Verminderung der Menge der bei der Oxydation vermittelten Permanganat verwendeten Schwefelsäure sicher gestellt werden. In dieser Beziehung ist es wünschenswert die zur Entfärbung des Überflusses an Permanganat verwendete Oxalsäuremenge zu erhöhen. Sie studierten auch die Umstände der Sterilisation vermittels Aceton, den Einfluss der Änderung der Fuchsinkonzentration, und die optimalen Bedingungen der Oxydation mit Permanganat. Die wässrige Verdünnung des Alkohols vermindert die Empfindlichkeit der Deniges-Reaktion. Erwärmung vertieft die Farbe der Reaktionsmischung.

III. Die Deniges-Reaktion. Untersuchung der Bereitung des Reagens

Die Verfasser empfehlen zur Kontrollierung der Empfindlichkeit und Verwendbarkeit des Schiff'schen Reagens die jodometrische Titration desselben. Sie stellten denjenigen Jodverbrauch fest, bei welchem der Schiff'sche Reagens noch nachträglich verbessert werden kann.

Sie kontrollierten den Einfluss der Entfärbung mit aktiver Kohle. Sie empfehlen — zur Messung der während der Deniges-Reaktion in Anwesenheit von Methanol eintretenden Violett-färbung — Farbvergleichslösungen zu benützen.

* Der Aufsatz wurde zu dem im Jahre 1956 angekündigten, jedoch unterblieben Apotheker Kongress ausgearbeitet. Unsere praktischen Feststellungen wurden auch in den Text der beiden, im Jahre 1956 veröffentlichten ungarischen Alcohol-Normen (MSZ 1632-56 und MSZ 5958-56) aufgenommen.

CRITICAL REMARKS ON THE DETECTION OF METHANOL CONTAMINATIONS IN ALCOHOL

A. Végh and L. Auber

I. The Schryver, Nash and Eergrive methods

The methods suggested by the mentioned authors for the detection of methanol in refined alcohol — in the firstline from a pharmaceutical point of view — were examined with the aim to eliminate the difficulties encountered in the practice.

Certain methods were studied to prove whether they lend themselves to standard investigations. In the phenylhydrazine method proposed by Schryver a turbid reaction mixture is obtained which can be compared with the standard only after centrifuging or extraction with a solvent. On applying the Nash method for detecting formaldehyde for the detection of methanol it was found that it is rather cumbersome and can only be used within narrow limits of concentration. The reaction with chromotropic acid suggested by Eergrive proved to be an adequate method. It has the drawback, however, that the reagent must be freshly prepared each day.

II. The Denigés reaction. Examination of the conditions of the reaction.

The Denigés-Fellenberg method of detecting methanol was studied by the authors, dealing in the first line with Schiff's reagent. It was found that, on weighing smaller amounts of pyrosulphite, the sensitivity can be raised, up to certain limits beyond which the reaction becomes uncertain and poorly reproducible. Using, however, sensitized reagent, the reliability of the reaction can only be secured by reducing the quantity of sulphuric acid applied for the oxidation by permanganate. In this respect it is desirable to increase the quantity of oxalic acid applied for the decolouration of excess permanganate. Also the conditions of sensibilization by acetone, the effect of varying concentrations of fuchsin and the optimum conditions of oxidation by permanganate were studied. Dilution with water of the alcohol reduced the sensitivity of the Denigés reaction whereas the colour of the reaction was deepened by heating.

III. The Denigés reaction. Investigation of the preparation of the reagent.

Examination by iodimetric titration is recommended by the authors as a control test of the sensitivity and applicability of Schiff's reagent. The degree of iodine consumption was established at which Schiff's reagent can be improved yet by subsequent processing.

The effect of decolouration with active carbon was studied as well. For the measurement of the violet colour formed when the Denigés reaction is carried out in the presence of methanol, also the use of solutions of standard colour is proposed.

NOTES CRITIQUES AU DÉCÈLEMENT DES IMPURETÉS MÉTHYLÈNES DE L'ALCOOL

A. Végh et L. Auber

I° : Méthodes de Schryver, Nash et Eergrive

Afin d'éliminer quelques difficultés, les auteurs s'occupaient d'analyser la teneur en méthylène de l'alcool pur, en rapport particulier avec la thérapeutique.

Certaines méthodes ont été essayées pour en conclure si celles-ci pouvaient être employées aux analyses typiques. Dans la méthode à phénylhydrazine de *Schryver*, le composé de réaction étant trouble, celui-ci ne devient comparable qu'après un centrifugeage ou secouage avec un dissolvant. La méthode d'établissement à l'aldéhyde formique de *Nash* a été essayée pour établir du méthanol, elle s'est montrée applicable pourtant uniquement entre limites étroites, et par cela, son exécution est incommode. La réaction à l'acide chromotrope, recommandée par *Eergrive*, s'est révélée comme une méthode convenable, ayant pourtant un désavantage : le réactif doit être préparé journellement de nouveau.

II° : La réaction de Deniges. — L'examen des conditions de la réaction

Le décèlement du méthanol selon Deniges et Fellenberg, mais surtout le comportement du réactif de Schiff, ont été étudiés par les auteurs. L'augmentation de la susceptibilité jusqu'à certaines limites, due à la réduction de la dosimétrie du pyrosulfite, a été constatée. Au-delà de telles limites, la réaction devient incertaine et ne se prête pas à la reproduction. En employant pourtant un réactif rendu plus susceptible, la certainté de la réaction ne peut être achevée que par la réduction du dosage de l'acide sulfurique employé à l'oxidation permanganate. A ce propos, l'augmentation de la quantité de l'acide oxalique employé à l'oxidation permanganate s'impose. Les conditions de la sensibilisation par de l'acétone, l'effet de la variation de la concentration de la fuchsine, aussi que les conditions optimales de l'oxidation permanganate, ont été étudiées. La susceptibilité de la réaction de Deniges est réduite par une dilution de l'alcool. La couleur du mélange de réaction est rendue plus profonde par le réchauffage.

III° : La réaction de Deniges. — L'analyse de la préparation du réactif

Pour le contrôle de la susceptibilité et la facilité d'emploi du réactif de Schiff, le mesurement par titrage iodométrique est proposé par les auteurs. La mesure juste de la diminution de l'iode ce qui rend encore possible une amélioration de la réaction de Schiff, a été établie.

L'effet de la décoloration par du charbon actif a été étudié. On recommande aussi l'emploi des tableaux de comparaison de couleurs pour mesurer la coloration violette due à la présence du méthanol.

Vizsgálatok hazai termesztésű napraforgómagok olajainak foszfátida és fitoszterin tartalmára

KORPÁCZY ISTVÁN

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1958. december 8.

A Növényolaj és Háztartási Vegyipari Kutató Intézettel közös kutatási témában feladatom volt az 1957. évben hazánkban termesztett különböző származású napraforgómagokból sajtolással vagy extrahálással előállított nyers vagy nyálkátlanított, vagy finomított napraforgómagolajok foszfátidáinak összetételét, mennyiségét, valamint fitoszterin-tartalmát meghatározni.

E vizsgálatok céljára a Növényolaj és Háztartási Vegyipari Kutató Intézet 14 darab különböző napraforgómagolajat bocsátott rendelkezésemre. Ez olajminták szokásos fizikai és kémiai vizsgálatát a fentnevezett társintézet végezte el. Tizenötödik mintának még egy legalább 7 éves napraforgómagolajat is megvizsgáltam, mert érdekesnek találtam egy olyan hosszú ideig, bár színültig töltött, parafadugóval lezárt, szintelen orvosságos folyadéküvegben, de fény behatásától és hőmérsékleti ingadozásoktól nem óvottan tárolt napraforgómagolaj foszfátidáinak és fitoszterinjeinek viselkedését, esetleges elváltozásait megfigyelni.

A vizsgált 15 darab napraforgómagolaj-minta származástörténetére a következő címkefeliratok adnak felvilágosítást:

1. számú minta: „Sajtolt nyers napraforgómagolaj. Növényolaj és Szappangyár 417/1957.”

2. számú minta: „Extrahált nyers napraforgóolaj.” Növényolaj és Szappangyár

3. számú minta: „Napraforgóolajból finomított étolaj. Növényolaj és Szappangyár.”

4. számú minta: „Hidegen sajtolt nyers napraforgóolaj. Újpesti Növényolajipar. IV. Dunasor 15.”

5. számú minta: „Étolaj. Újpesti Növényolajipar. IV. Dunasor 15.”

6. számú minta: „Ideális körülmények között sajtolt forgóolaj. 1.”

7. számú minta: „Ideális körülmények között sajtolt nyálkátlan olaj.”

8. számú minta: „Préselt gyári nyálkátlan.”

9. számú minta: „Extrahált gyári nyálkátlan.”

10. számú minta: „Ideális körülmények között extrahált olaj.”

11. számú minta: „Lovászpatonai magból préselt olaj. 1.”

12. számú minta: „Iregszemcsei magból préselt olaj 2.”

13. számú minta: „Mezőhegyesi magból préselt olaj 3.”

14. számú minta: „Kisvárdai magból préselt olaj 4.”

15. számú minta: „100 g 01. Helianthi. Budapesti Gyógyáruértékesítő Vállalat. 1952. ápr. 8.” Minthogy ez a dátum a kiszerezés napját jelenti, ennél fogva a készítésre felhasznált napraforgómagok termesztési éve legalább az 1951. év volt. E minta halványsárga színű, víztiszta, gyengén avas szagú, erősen avas és kissé benzinmaradék ízű volt, de a finomított napraforgómagolaj jellemző szagát és ízet biztosan fel lehetett ismerni.

A meghatározások kivételére vonatkozó szakirodalom áttanulmányozása és számos előkísérlet elvégzése alapján legmegfelelőbbnek Bieth és Mandel (3) módszerét találtam, és ezért vizsgálataim során ezt követtem, bár tudatában voltam annak, hogy ez a módszer sem minden tekintetben

kielégítő, sőt egyes fontos vegyületesoportok meghatározását nem is teszi lehetővé. Különbön is idézett szerzők agylipoidok vizsgálatára dolgozták ki módszereiket, így nem is lehetett várni, hogy az alapvetően eltérő összetételű növényolajok vizsgálatára teljes mértékben beválják.

A végül kialakult eljárást röviden így vázolhatom fel.

Körülbelül 2 g olajból meghatározzuk az összes-foszfortartalmat Thaler (10) módszer szerint. Az olajat magnéziumoxidral elhamvasztjuk és a foszfor foszformolibdénkének alakjában spektrofotométeresen mérjük.

Körülbelül 5 g olajból az összes-nitrogént a szokásos Kjeldahl roncsolással, a keletkezett ammónszulfátot Parnas — Wagner készülékben lúggal megbontva az ammóniáknak 0,01 n kénsavba átdesztillálásával határozzuk meg. Katalizátorul rézszulfát, a forráspont emelésére kálium-szulfát szolgált.

Az elszappanosíthatatlan rész mennyiségét 20 g olajból Hadorn és Jungkunz (7) módszerével kétszer elszappanosítás után határozzuk meg.

A lipoidokat 50 g olajból 2 ízben 100—100 ml forró alkohollal vonjuk ki. Erre nagyon jól bevált a Metrohm-cég hevíthető elektromágneses keverőjének használata. Az olajat az alkohollal intenzív keverés mellett 2—2 óráig visszacseppegtetve az alkoholban oldható összes lipoidok kivonhatók voltak. Később etanol helyett metanol használtam, mert ennek oldóképessége a foszfolipoidokkal szemben egyenértékű az etanoléval, előnye azonban az, hogy az etanolnál kevesebb neutrális gliceridet old.

A kivonatból a metanol ledesztilláljuk, az alkoholtól mentesített maradékot benzolban oldjuk, ez az A)-oldat.

A)-oldat egy részlegéből Thaler (10) módszerével meghatározzuk a foszfortartalmat, ez az érték az alkoholban oldható foszfor. A) oldat másik részlegéből meghatározzuk az alkoholban oldható nitrogén mennyiségét (Kjeldahl módszerrel). A)-oldat harmadik részlegében Kirk (8) módszere szerint meghatározzuk a szénhidrát mennyiségét hidrolízis előtt és hidrolízis után, a két meghatározás különbségét galaktóztól eredőnek feltételezve az így kapott galaktóz mennyiségéből a vizsgált olajban jelenlevő cerebroszidák mennyiségét kiszámíthatjuk.

A)-oldat maradékát besűrítve a foszfatidákat Bloor (4) szerint acetonnal és magnéziumkloriddal kicsapjuk. Az acetonban oldott részt szárazra pároljuk, benzolban oldjuk, ez a B)-oldat. Az acetonban oldhatatlan részt kloroformban oldjuk, ez a C)-oldat.

B)-oldat egy részlegében Thaler (10) szerint meghatározzuk a foszfortartalmat. Másik részlegében a szabad fitoszerint Tillmans és társai (11) módszerével digitoninnal kicsapva bikromát-kénsavval jodométeresen meghatározzuk. B)-oldat maradékát szárazra pároljuk, ezt alkoholos káliumhidroxid-oldattal elszappanosítjuk. Az elszappanosíthatatlan részt petroléterrel kivonjuk a szappanoldatból, a petroléteres oldatot a C)-oldatból nyert elszappanosíthatatlan rész oldatával elegyítve szárazra pároljuk, benzolban oldjuk, és ebben az összes-fitoszerint Tillmans és társai (11) módszerével meghatározzuk.

Bieth és Mandel (3) a szappanoldatból kiválasztják a zsírsavakat és jellemzőit meghatározzák; én ettől eltekintettem, mert még a metanol is olyan jelentős mennyiségű neutrális trigliceridet oldott fel, hogy azok zsírsavai a meghatározásokat igen nagy mértékben befolyásolták volna.

C)-oldat egy részlegében Thaler (10) szerint meghatározzuk a foszfortartalmat. Másik részlegében Kjeldahl szerint meghatározzuk a nitrogéntartalmat. Harmadik részlegében Schmidt és társai (9) módszere szerint szelektív hidrolízis után az „oldható foszfor”-tartalmat. A C)-oldatban

levő összes foszforból az „oldható foszfor”-tartalmat levonva a különbségből a szfingomielin mennyiségét kiszámíthatjuk.

C)-oldat maradékát B) előírása szerint elszappanosítjuk, az elszappanosíthatatlan rész petroléteres oldatát B) elszappanosíthatatlan részének oldatával elegyítjük. A szappanoldatból a zsírsavakat felszabadítjuk és éterrel szokásos módon kivonjuk. (Az éteres oldatot bepárologatva a zsírsavakat megmérjük, jellemzőiket meghatározzuk. Az előbb említett ok miatt ezt a részt elhagytam.)

A zsírsavaktól megszabadított vizes oldat egyik részlegében a kolintartalmat *Entenman* és társai (6) módszere szerint Reinecke-sóval történt lecsapása után a komplexus acetonos oldatának spektrofotométerezésével vagy *Appleton* és társai (1) módszere szerint káliumperjodiddal kicsapva a kolinenaeajodid etiléndikloridos oldatának spektrofotométerezésével határozzuk meg. *Entenman* és társai (6) módszerét egyszerűbben kivihetőnek találtam, azonban *Appleton* és társai (1) módszere érzékenyebb.

A kolintartalomról a lecitintartalmat egyszerűen kiszámíthatjuk.

A vizes oldat másik részlegében az etanolamint és szerint együtt határozta meg *Artom* (2) módszerével perjódsavas oxidálással, minthogy a külön-külön való meghatározásához szükséges permutitot éppúgy nem tudtam beszerezni, miként *Bieth* és *Mandel* (3) sem tudták. A kapott eredményből a kefalint mennyisége egyszerűen kiszámítható.

Amint a változt munkamenetből látható, *Bieth* és *Mandel* (3) módszere nem határozza meg az alkoholban nem oldható foszfatidákat, így a foszfatidilszerin túlnyomó részét sem. A foszfatidilszerint, éppen alkoholban nehezen oldhatósága alapján fedezték fel és különböztették meg az alkoholban jól oldható foszfatidiletanolamintól. Nem oldódnak alkoholban az inozitolfoszfatidák sem, amik pedig a növényi sejtekben mindenütt előfordulnak és így jelenlévők a növényolajokban is nagyon valószínű. De éppígy nem teszi lehetővé a módszer a foszfatidasavak és alkáli- vagy

I. táblázat

Sz.	Összes foszfor mg %	Alkoholban oldható foszfor mg %	Lecitin mg %	Kefalin mg %	Szfingomielin mg %	Kefalin : lecitin arány
1	10,2	9,5	82,6	134,4	4,3	1,6
2	11,7	10,7	95,8	143,5	6,8	1,5
3	3,5	3,2	26,4	37,0	0,8	1,4
4	10,2	9,1	76,2	121,9	8,2	1,6
5	3,8	3,4	28,8	49,5	0,9	1,7
6	11,8	10,4	90,4	135,6	6,0	1,5
7	8,9	7,4	68,6	89,2	5,6	1,3
8	7,8	7,0	62,4	87,4	3,9	1,4
9	10,6	9,7	80,2	128,3	4,4	1,6
10	11,4	9,9	84,5	118,6	6,0	1,4
11	12,6	10,7	88,0	132,4	5,0	1,5
12	12,0	10,5	86,2	137,5	2,3	1,6
13	11,4	9,9	81,4	114,8	10,1	1,4
14	12,2	10,4	94,4	132,9	5,9	1,4
15	3,6	1,1	10,6	14,2	0,0	1,3

Sz.	Összes nitrogén mg %	Alkoholban oldható nitrogén mg %	Cerebrozida mg %	Elszappanosíthatatlan, mg %	Összes fitoszterin, mg %	Szabad fitoszterin mg %
1	5,7	4,6	15,0	830,0	370,6	81,5
2	5,2	4,9	5,5	914,0	380,2	60,6
3	1,8	1,6	4,6	740,6	360,4	73,6
4	5,1	4,4	15,9	864,8	380,5	9,0
5	1,8	1,6	3,7	705,4	384,0	0,0
6	5,0	1,5	3,0	1014,2	402,5	0,0
7	3,8	3,1	0,3	946,4	366,4	14,4
8	3,2	3,0	0,0	815,6	400,6	32,3
9	4,3	4,1	1,2	726,4	360,4	84,1
10	4,4	4,0	0,0	869,6	380,9	0,0
11	4,9	4,4	1,4	962,6	370,2	79,3
12	5,9	4,8	17,5	1048,2	390,5	40,8
13	4,8	4,2	2,8	864,4	406,3	8,8
14	5,2	4,6	6,2	1030,0	390,9	6,6
15	0,6	0,5	1,3	708,8	320,8	73,7

földfém-sók, valamint a plazmalogének meghatározását sem. A foszfatidasavakat, illetve sóikat *Chibnall* és *Channon* (5) növények leveleiben fedezte fel, tehát növényolajokban kis mennyiségekben jelenlétük nagy valószínűséggel feltételezhetjük. A plazmalogének minden sejtben és szövetben előfordulnak, ezért jelenlétük a növényolajokban ugyancsak nagyon valószínű. Ily módon nagyon kívánatos lenne olyan módszer kidolgozása, amely meg határozását is lehetővé tenné egyetlen munkamenetben a többi lipid-alkotórészekkel egyidejűleg.

A végzett meghatározások eredménye gyanánt kapott nagyszámú adatot könnyebb áttekinthetőség végett két táblázatban foglaltam össze.

Az I. táblázat tartalmazza a közvetlenül meghatározott lipid-alkotórészek mennyiségeit, mégpedig az összes foszfort, az alkoholban oldható foszfort, lecitint, foszfatidiletanolamint, szfingomielt, az eredeti olajban mg-%-okban, végül a kefalin: lecitin arányt. Ez utóbbiak azonban a kefalin javára még növekedni fognak, ha majd sikerül az alkoholban csak nehezen oldható foszfatidilszerin teljes mennyiségét is meghatározni.

A II. táblázat tartalmazza a közvetlenül meghatározott összes-nitrogént, az alkoholban oldható-nitrogént, a cerebrozidákat, az összes-fitoszterint és szabad-fitoszterint az eredeti olajban mg-%-okban.

A vizsgálati eredmények megtekintésénél azonnal szembeütik, hogy az összes-foszfor-tartalom és az alkoholban oldható foszfor-tartalom közt jelentős különbség van, éppígy az összes-nitrogén-tartalom és az alkoholban oldható nitrogén-tartalom közt is. E két megegyező eltérés döntően igazolja a módszer tárgyalásánál említett feltevés helytállóságát, hogy a napraforgóolajban a meghatározott lecitinek, kefalinokon és cerebrozidákon kívül még foszfatidasav-sóknak, foszfoinozítideknek, plazmalogéneknek is jelen kell lenniük mint foszfort és nitrogént tartalmazó lipid alkotórészeknek, habár a többi foszfatidákkal egyetlen munkamenetben való meghatározásukra jelenleg még nem is rendelkezünk módszerrel.

Kiolvasható a táblázatokból, hogy a nyers napraforgóolajokhoz viszonyítva a nyálkátlanítás a foszfátida-tartalomban kismértékű csökkenést okoz, a finomítás azonban már igen jelentős veszteséget. Ezért minél kíméletesebb finomítási technológia kidolgozására van szükség, hogy a biológiai-lag fontos foszfátidákban bekövetkező veszteséget a lehető minimálisra csökkenthessük.

Meg kell azonban azt is állapítanom, hogy kísérleteimben sokkal magasabb foszfátidatartalmakat találtam a hidratált és a finomított olajokban, mint amilyen értékek az irodalomból eddig ismeretesek. A különböző termelési helyekről származó napraforgómagokból előállított olajok foszfátida-tartalmában lényeges különbségeket nem lehetett megállapítani. Cerebrozidákban, illetve szénhidrátokban különbségek mutatkoznak.

Feltűnő a régi napraforgómagolaj alkoholban oldható-foszfor tartalmának igen nagy mértékű csökkenése. Eddig is ismeretes volt, hogy mind tojásporokban, mind tojásos tésztaiban az alkoholban oldható-foszfor tartalom a raktározás folyamán állandó csökkenést szenved, úgyhogy régibb készítményeknél a lecitin-tartalom meghatározásával a felhasznált tojás mennyisége teljes biztonsággal meg sem állapítható. Új adat azonban az, hogy magában egy régi napraforgómagolajban is a lecitinek, kefalinok, szfingomielin olyan irányú elváltozásokon mennek át, hogy ezek következtében foszforsav-tartalmuk alkoholban oldhatatlan vegyületesoportok tagjává válik és ilyen módon a lecitin- és kefalintartalom nagymértékű csökkenése állapítható meg, a szfingomielin-tartalom pedig látszólag el is tűnik.

Az irodalomban közölt adatok szerint napraforgóolajban a lecitintartalom háromszorosan is meghaladja a kefalintartalmat, tehát a lecitin: kefalin arány 3 körül van a lecitin javára. Összes eredményeimben a kefalin: lecitin arány egyértelműen 1,3—1,7 közt változik a kefalin javára. E feltűnő eltérések az lehet a magyarázata, hogy most már rendelkezünk olyan módszerrel, ami a kefalint közvetlen meghatározását lehetővé teszi lecitin mellett, az eltérés tehát a különböző módszerek használatának tulajdonítható. Mindenesetre további vizsgálatok szükségesek a kérdés eldöntésére.

Ami a szterinek illeti, feltűnő, hogy az irodalmi adatokkal ellentétben a vizsgált napraforgómagolajokban a kötött szterinek mennyisége volt a túlnyomó, ugyanígy, hogy egyes mintákban szabad fitoszterin jelenléte nem is volt kimutatható, maximális mennyisége pedig csak az összes fitoszterin tartalomnak 23,3 százalékát érte el.

Ez a kérdés is szorosan összefügghet az alkoholos kivonás tökéletlen voltával, amire a foszfátidák esetében bővebben rámutattam. Lehetséges, hogy az olaj-alkohol rendszerben a megoszlás szelektíve történik, Ennek eldöntésére külön kísérleteket szándékozom folytatni, amelyek eredménye később kerülhet közlésre.

IRODALOM

- (1) Appleton, H. D., La Du, B. N. jr., Levy, B. B., Steele, I. M. és Brodie, B. B.: J. Biol. Ch. 205, 803, 1953.
- (2) Artom, C.: J. Biol. Ch. 157, 585, 1945.
- (3) Bieth, R. és Mandel, P.: Bull. Soc. Chim. Biol. 32, 109, 1950.
- (4) Bloor, W. R.: J. Biol. Ch. 23, 317, 1915; 29, 437, 1917.
- (5) Chibnall, A. C. és Channon, H. I.: Biochem. J. 21, 233, 479, 1927.
- (6) Entenman, C., Taurog, A. és Chaikoff, I. L. J. Biol. Ch. 155, 13, 1944.
- (7) Hadorn, H. és Jungkuz, R.: Mitt. 45, 397, 1954.
- (8) Kirk, E.: J. Biol. Ch. 123, 613, 1938.
- (9) Schmidt, G., Benotti, J., Herschman, B. és Thannhauser, S. I.: J. Biol. Ch. 166, 505, 1946.
- (10) Thaler, H.: F. S. 54, 763, 1952.
- (11) Tüllmans, I., Riffart, H. és Kühn, A.: Z. U. L. 60, 361, 1930.

ОЦЕНКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕСТА НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ТВЕРДОСТИ ВО ВРЕМЯ ХРАНЕНИЯ

Карачоны Л.

Одним из существенных качественных показателей изделий из теста является твердость, а именно твердость структуры (твердость полочки), а не твердость на поверхности. Для измерения такого показателя хорошо применяется прибор измерения твердости типа Райка. Этот прибор в начале конструировали для исследования образцов пшеницы. Измерение твердости при помощи такого прибора более простое и быстрое, чем проба варки и по сравнению с другими механическими показателями показывает преимущества, что в сущности можно применить для оценки изделий теста любой формы. Твердость структуры во время опытного хранения можно увеличивать. Этот факт, согласно также результатам других методов исследований, показывает, что качество изделий из теста во время хранения увеличивается, особенно если изделия готовятся без яйца.

VERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTES AN PHOSPHATIDEN UND PHYTOSTERIN VON EINHEIMISCHEN SONNENBLUMENSAMENÖLEN

I. Korpáczy

Verfasser bestimmte aus 14 in 1957 einheimisch gezüchteter Sonnenblumensamen verschiedener Abstammung mit verschiedenen Verfahren dargestellten Sonnenblumensamenölprouben, sowie aus einer im Jahre 1951 bereiteten Ölprobe — Sonnenblumensamen des nämlichen Jahres entstammend — den Lecithin-, Cephalin-, Sphingomyelin-, Cerebrosidengehalt, den unverseifbaren Teil, den gesamten und freien Phytosteringehalt. Er weist darauf hin, dass die Raffination mit einer wesentlichen Verminderung der biologisch wertvollen Phosphatidenbestandteile verbunden ist, deshalb ist die Ausarbeitung einer womöglich schonungsvollen Raffinationstechnik erwünscht. In der sieben Jahre alten Probe des Sonnenblumensamenöles konnte eine erhebliche Verringerung der alkohollöslichen Phosphatiden festgestellt werden. Es wäre erwünscht eine Untersuchungsmethode auszuarbeiten, mit deren Hilfe alle Bestandteile der nicht-triglyceriden Lipide in einem einzigen Arbeitsgang bestimmt werden könnten.

STUDIES CONCERNING THE PHOSPHATIDE AND PHYTOSTEROL CONTENTS OF OILS OF SUNFLOWERSEEDS CULTIVATED IN HUNGARY

I. Korpáczy

Author determined the lecithin, cephalin, sphingomyelin, cerebroside, unsaponifiable matter, total and free cholesterol contents of 14 oils of sunflowerseeds grown in different parts of Hungary in 1957 and produced by different technological methods and treatments and those of one sample originated in early 1952 from the crop of 1951. Author emphasises the fact that refining causes considerable losses in the biologically valuable phosphatides, therefore it is to desire to establish more sparing technologies to refine edible oils. The alcohol-soluble phosphatide content of the 7 years old oil sample has diminished in a great measure. The elaboration of methods by which all the non-triglyceride components of a lipidmixture would become determinable in a single process is very desirable.

A tészta relaxációjának vizsgálata laborograferral (I. rész)

*LÁSZTITY RADOMIR—BÁRÁNY ANDRÁS
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék
Érkezett: 1958. december 28.

A gabona- és lisztminősítésben igen nagy szerepet játszik a lisztből készített tészta mechanikai tulajdonságainak vizsgálata. A műszeres tésztavizsgálatok ma már több mint fél évszázados múltra tekinthetnek vissza. *Rejtő* (1), *Kosutány* (1,2) és *Hankóczy* (3) úttörő vizsgálatai nyomán a világ minden részén és nálunk is, számos készüléket szerkesztettek, melyek a tészta mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára szolgálnak.

E készülékek nagy részének az a jellemzője, hogy eredményeiket nem abszolút mértékegységekben, vagy fizikai állandókban adják meg, hanem gyakorlati, relatív mértékegységekben. (Minőségi értékszám, farinográfus egység stb.) Az újabb időkben számos kutató végzett vizsgálatokat abból a célból, hogy egyrészt a tészta fizikai-mechanikai tulajdonságait abszolút fizikai mértékegységekkel jellemezzék, másrészt, hogy összefüggést találjanak a lisztek sütőipari minősége és a tészta abszolút mértékegységekben megadott fizikai tulajdonságai között. A vizsgálatok során a tészták számos rheologiai állandóját határozták meg, többek között pl. a plasztikus viszkozitást, Bingham-féle határfeszültséget, relaxációs időt stb. E vizsgálatokról jó áttekintést adnak *Volárovics* (4), *Scott-Blair* (5), *Eirich* (6) munkái.

A rheologiai vizsgálatok fontos részét képezi a relaxáció folyamatának vizsgálata. Relaxáción azt a jelenséget értjük, hogy egy testen létrehozott adott deformáció fenntartásához az idő függvényében egyre kisebb erő szükséges. A relaxációs folyamat jellemzésére azt az időt szokták felhasználni, mely alatt az adott deformáció fenntartásához szükséges erő $1/e$ -ed részére csökken. A relaxáció jelenségét általában az ún. Maxwell-féle folyadékon szokták vizsgálni (7), mely egyidejűleg viszkozus és rugalmas tulajdonságú. Egy ilyen testre a deformáció sebessége a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$D_s = \frac{1}{\eta} p + \frac{1}{G} \frac{dp}{dt} \dots\dots\dots \text{I.}$$

- ahol D_s = a deformáció sebessége
 η = a viszkozitás
 p = a feszültség
 t = az idő
 G = a nyíró rugalmassági modulus

Ha a deformációt egy adott időpontban megállítjuk, vagyis a deformáció sebessége zérus lesz, akkor

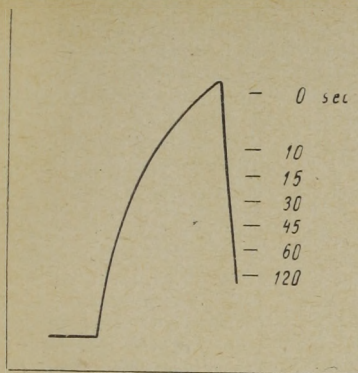
$$\frac{1}{\eta} p + \frac{1}{G} \frac{dp}{dt} = 0$$

és
$$\frac{dp}{p} = - \frac{G}{\eta} dt$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{G}{\eta} t \text{ integrálva}$$

$$p = p_0 e^{-t/\tau} \dots\dots\dots \text{II.}$$

- ahol p_0 = feszültség $t = 0$ időpontban
 p = feszültség t időpontban
 τ = η/G = relaxációs idő.

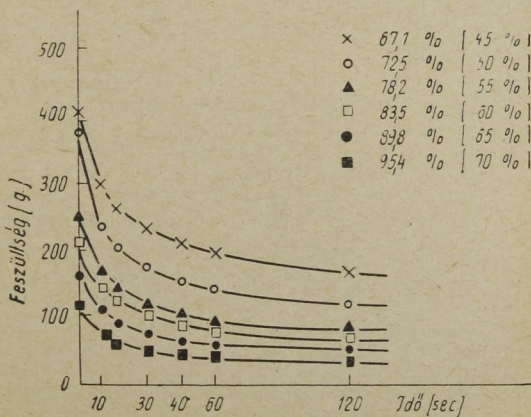


1. ábra

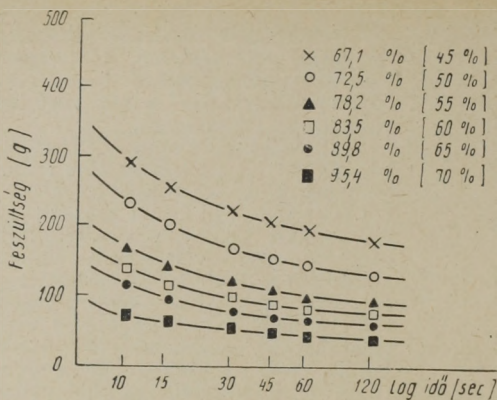
után a laborográf motorját megállítottuk és egyidejűleg stopper órát indítva 10, 15, 30, 45, 60, 120 másodperc után bejelöltük a laborográf írócsúcsának helyzetét a diagram papíron. (1. ábra).

(Kisebb mértékű defomáció a műszer motorjának a kikapcsolása után is fellép. Ez a mérési adatokat bizonyos mértékben módosítja azonban ez a befolyás elhanyagolható.) Az egyes írócsúcsállásokhoz tartozó erőértékeket kalibrációs diagram alapján határoztuk meg. A kalibrációs diagramot a laborográf nyújtószerkezetére függesztett ismert súlyok segítségével készítettük el.

A vizsgálati eredményeket a könnyebb áttekinthetőség kedvéért diagramban adjuk meg. A deformációval szemben fellépő feszültségváltozást az idő függvényében a 2. ábra mutatja. A megadott pontok 3—5. mérés átlagából vannak számítva, az egyes görbék mellett szereplő százalékkértékek a tézsta szárazanyagára számított víztartalmát, míg a zárójelben levő százalékos értékek a tézsta készítéskor a liszthez adagolt víz mennyiségét adják meg. A diagramból látható, hogy a különböző víztartalmú tézsták azonos mértékű deformálásához szükséges erő a növekvő víztartalommal csökken. A relaxációs görbék a különböző víztartalmú tézstáknál közel párhuzamos lefutásúak. A 3. ábrában a feszültség értékeket az idő logarit-



2. ábra



3. ábra

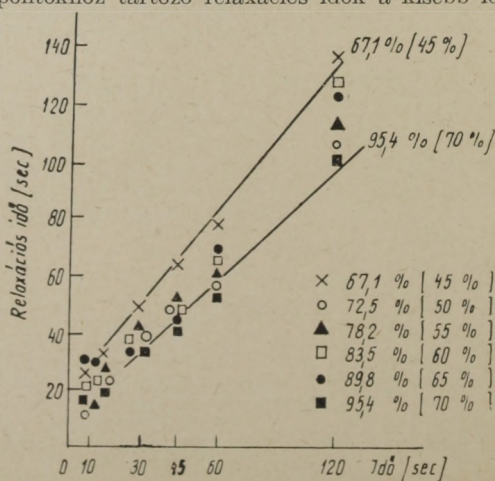
musának függvényében ábrázoltuk. A különböző víztartalmú tézsták itt is hasonló jellegű görbéket adnak. Az összefüggés a feszültség és az idő logaritmusa között nem lineáris, ami azt jelenti, hogy a tézsta relaxációs görbéje eltér az ún. Maxwell-féle folyadék megfelelő görbétől, vagyis nem exponenciális lefutású. Vizsgálataink ezen eredménye megegyezik más kutatók ez irányú vizsgálatainak megállapításaival (8,9).

A relaxációs görbe nem exponenciális lefutása azt jelenti, hogy a tézsta relaxációs ideje nem állandó érték, hanem többek között függ a deformáló erő nagyságától, illetve a deformálás megszüntetése után eltelt időtől.

Ha a II. képletben p_0 helyébe az egyes tézstáknál a $t = 0$ időponthoz tartozó feszültséget, a p helyébe pedig sorban a $t = 10, 15, 30, 45, 60, 120$ mp-hez tartozó feszültségértékeket írjuk, akkor minden egyes tézstára kapunk egy sor relaxációs időértéket ($\tau_{10}, \tau_{30}, \tau_{60}$ stb.). Minél jobban eltér a relaxációs görbe lefutása az exponenciálisról, annál nagyobb lesz a különbség a fenti módon számított relaxációs időértékek között. Az így számított értékeket a 4. ábrában ábrázoltuk az idő függvényében.

A diagramból látható, hogy az egyes tézstáknál a különböző időpontokhoz tartozó relaxációs idők a kisebb időértékeknél nem mutatnak jól áttekinthető képet, a nagyobb idő értékekhez tartozó relaxációs idők viszont elég jó közelítésben egy egyenes mentén helyezkednek el. Ami az egyenesek iránytangense és a tézsta víztartalma közötti összefüggést illeti, erre vonatkozóan az eddigi adatok nem mutatnak teljesen világos képet.

Annyi megállapítható, hogy a 45%-os vízadagolással készített tézstaegyeneseinek iránytangense nagyobb, mint a 70%-os vízadagolással készített tézsta egyeneséé. A többi tézstára vonatkozó értékek a két szélső víztartalmú tézsta értékei között helyezkednek el. E



4. ábra

kérdés teljesebb értékelése céljából, valamint a tézisa relaxációját befolyásoló további tényezők (hőmérséklet, pihentetési idő, deformálás mértéke) hatásának tanulmányozására további vizsgálatokat folytatunk.

Munkánkat dr. Telegdy Kováts László egyetemi tanár irányítása mellett végeztük, kinek tanácsaiért ezután is hálás köszönetet mondunk.

IRODALOM

- (1) *Rejtő, P.—Kosutány T.*: Kísérletügyi Közl. 6, 10, 1903.
- (2) *Kosutány T.*: Magyar búzák és magyar lisztek chemiai és fizikai vizsgálata. Budapest, 1906.
- (3) *Hankóczy J.*: Kísérletügyi Közl. 17, 614, 1914.
- (4) *Volárovics, N. P.*: Kolloid v piscevoj promislenosztii 2. füzet. 40, 1949.
- (5) *Scott—Blair, G. V.*: Foodstuffs, their Plasticity, Fluidity and Consistency. Amsterdam 1953.
- (6) *Eirich, F. R.*: Rheology, New York 1956.
- (7) *Vándor J.*: Bevezetés a reológiába. Budapest, 1954.
- (8) *Bohn, L. J.—Bailey, C. H.*: Cereal Chemistry 13, 389, 1936.
- (9) *Cunningham, J. R.—Hlynka, J.*: J. Appl. Physics. 25, 1075, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ТЕСТА ПРИБОРОМ ЛАБОРОГРАФ I.

Ластынь Р. и Барань А.:

Авторы исследовали релаксацию теста приготовленного из пшеничной муки с добавлением разного количества воды. Установили — согласно с исследованиями других авторов, что зависимость между напряжением и временем не экспоненциальная. Далее исследовали зависимость между временем протекающим от окончания деформации и периодом релаксации.

UNTERSUCHUNG DER RELAXATION VON TEIGEN MIT DEM LABOROGRAPH. I.

R. Lásztity und A. Bárány

Verfasser untersuchten die Relaxation von Teigen, die aus Weizenmehl durch verschieden grosse Wasserzugaben hergestellt worden sind. In Einklang mit anderen Forschern wurde festgestellt, dass bei der Relaxation der Zusammenhang zwischen Spannung und Zeit nicht exponential ist. Es wurde ferner der Zusammenhang zwischen den nach der Unterbrechung der Deformation verlaufenen Zeitwerten und den angehörigen Relaxationszeiten studiert.

RESEARCH ON THE RELAXATION OF DOUGH WITH LABOROGRAPH. I.

R. Lásztity, and A. Bárány

The relaxation of wheat flour doughs containing different amounts of water has been studied, and it was found — in agreement with other research workers — that in the course of relaxation the relation between stress and time is not an exponential one. Furthermore, the relation of time intervals measured from the switching off the deforming force to the corresponding relaxation-times was examined.

L'EXAMEN DE LA RELAXATION DE LA PÂTE DE FARINE AVEC LE LABOROGRAPH

R. Lásztity et A. Bárány

En examinant la relaxation des pâtes faites de la farine de froment à l'admixture de l'eau variée, les auteurs ont établi que, en conformité avec les résultats d'autres auteurs, (pendant) la relaxation, le rapport entre la tension et le temps n'est point exponentiel. Ensuite, les rapports entre les valeurs du temps écoulé dès l'arrêt de la déformation et les temps de relaxation relatifs à ceux-ci ont été examinés.

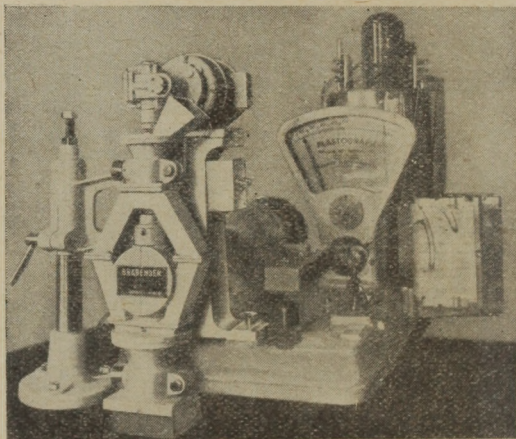
Tesztakészítmények minősítése a szerkezeti keménység mérése alapján és ennek változásai tárolás közben

KARÁCSONYI LÁSZLÓ

Országos Gabona- és Lisztkísérleti Intézet, Budapest

Érkezett: 1958. december 31.

A tesztakészítményeket részben főzési, részben mechanikai tulajdonságaik alapján minősítjük. Előbbiek körében a főzési időt, a felvett víz mennyiségét, a térfogatszaporulatot és — az extrakt meghatározása révén — a főzési súlyvesztéseget szoktuk meghatározni. A mechanikai tulajdonságokat eddig túlnyomórészt szubjektív módszerekkel vizsgálták, s ezek is inkább a szálalás minősítésére feleltek meg. Ilyenek a hajlékonyság, a csavarással szemben mutatkozó ellenállás, a törékenység, a törési felület



1. ábra. Rajkai-féle keménységmérő ránézetben

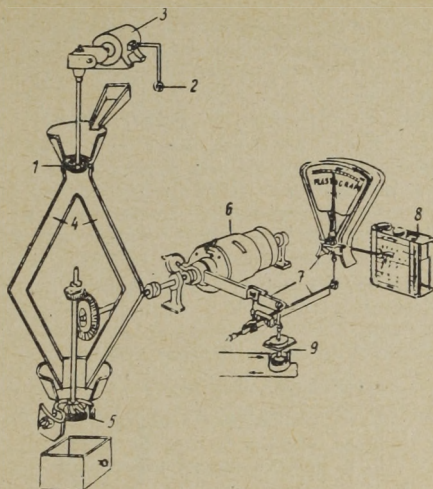
milyenségének vizsgálata. Csak újabban fordítottak figyelmet műszeres mechanikai módszerek kidolgozására, amelynek *Lukjanov* (1), *Amenyickij* (2), *Sztroganov* (3), *Radley* (4), *Matherny* (5), *Binnington—Johannson—Geddes* (6), *Szalai* (7) és *Karácsonyi—Borsos* (8) megoldásai. A műszeres eljárások azonban *Matherny* módszere kivételével csak egyes szálalás áruk, főleg a csótészta minősítésére szolgálnak, és a többi szálalás készítmény (metélt, cérna), valamint az összes apró áru ilyen tekintetben számításon kívül esik.

✱ A tesztakészítmények egyik nagyon lényeges minőségi jellemzője a keménység, mégpedig nem a felületi, hanem a szerkezeti keménység (törő szilárdság). Ha ugyanis olyan módszert választanánk, amely csak a felületi keménység mérésére alkalmas, sok esetben téves következtetésekre jutnánk, mert elsősorban szárítási hibák folytán, olyan termékeket mondanánk jobbakká, amelyek az előnyösebb minősítést belső szerkezetük gyengesége, vagy nem eléggé egynemű volta miatt nem érdemlik meg.

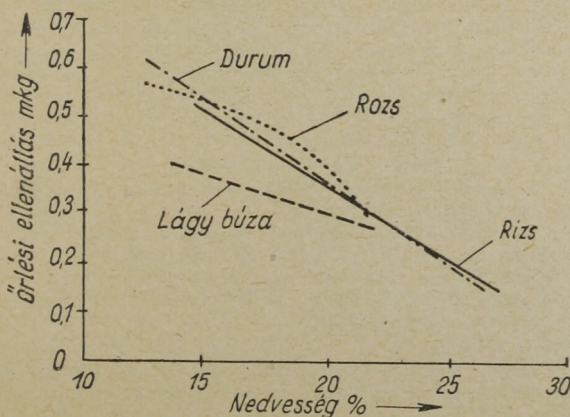
A kettős cél, hogy az eljárás a szerkezeti keménység mérésére, másrészt ugyanakkor mindenfajta tesztakészítmény minősítésére alkalmas legyen,

a Rajkai-féle keménységmérővel közelíthető meg.

Az 1. ábrán ránézetben, a 2-on pedig szerkezeti vázlatban bemutatott készülék farinográf-ra szerelve működtethető úgy, hogy a keménységmérőt a dagasztócsésze helyére iktatjuk. Lényeges részei két egymás felett elhelyezett őrlőkúprendszer. A vizsgálandó anyag garaton át jut a felső előtörő kuppára (1), amely acélból készült és az őrlendő anyag jó behúzása érdekében nagyobb és kisebb rovátkákkal van ellátva. Ezt a kuppárt az előtől függetlenül járatható kis motorral (3) hajtjuk. Az előtörő egyenletes szemcsenagyság elérése végett szükséges. Az előtört anyag (4) csöveken lehullván, a tulajdonképpeni őrlőrendszer jelentő alsókúppár (5) felett gyűlik össze, amely a farinográf dinamométer motorjával (6) van kapcsolva. Miután a felső őrlőrendszer maradék nélkül kiürült, a kis motort megállítjuk, majd a dinamométert a diagrammpapírt továbbító óraművel (8) egyidejűen megindítjuk. A diagrammpapír a farinogramok felvételére használttal azonos. A görbe maximuma annál magasabbra kerül, minél nagyobb ellenállást fejt ki a vizsgálandó anyag az aprító erővel szemben.



2. ábra. Rajkai-féle keménységmérő szerkezeti vázlata



3. ábra. Különböző szemes termények őrlési ellenállása változó nedvességtartalom mellett

Gründer (9) részletesen foglalkozott a keménységmérőnek szemes termények keménységének mérésére való használhatóságával és különösen a nedvességtartalom és a mechanikai előkészítés hatását tanulmányozta. Hántolt rizzzel, rozsszal, durum és lágy búzával végzett kísérleteinek eredményét a 3. ábrán szemléltethetjük. Az abszcisszán a változó nedvességtartalmat, az ordinátán az őrlési ellenállást mkg-ban tüntette fel.

Nem meglepő, hogy a nedvességtartalom növekedésével az őrlési ellenállás fordított arányban csökken, míg egy bizonyos határon túl a gép az anyagot már nem aprítja, hanem elkeni.

Ugyancsak fordított arányban van az őrlési ellenállás az előtörés mértékével. Előtörés nélkül vizsgált lágy búza őrlési ellenállása 0,37, gyengén előtörve 0,28, közepesen előtörve 0,19, erősen előtörve 0,09 mkg volt.

Miután néhány előkísérlettel meggyőződtem róla, hogy különböző tésztakésztípusok a Rajkai-féle keménységmérővel vizsgálva igen széles skálán elhelyezkedő értékeket mutatnak, kutattam azokat a tényezőket, amelyek a meghatározás eredményét befolyásolhatják.

Ilyenek lehetnek:

1. a termék nedvességtartalma
2. az aprítás módja és mértéke
3. a bemért anyag mennyisége

A nedvességtartalom hatása az eredményre sokkal kisebb a várhatónál. 12–13% felett, ettől a határértéktől távolodva, fokozódó mértékben csökken a keménység, 12%-tól lefelé azonban még 2–3% nedvességvesztés sem okoz számításba vehető változást.

Az őrlendő anyag legmegfelelőbb darabnagyságát kutatva azt találtam, hogy a tarhonya kivételével mindegyik tésztaféleséget előzetesen aprítani kell, különben a felső őrlőkúp nem tudja behúzni az anyagot, vagy ha igen, az eredmények nagyon szóródnak. Legcélszerűbb a közepes szemnagyságú, ún. „kézi” (vagy dörzs-) tarhonyának megfelelő méret. Az ennél finomabbra aprított anyag általában már alacsonyabb értéket ad.

A bemért anyag mennyisége a diagramm magasságára nincs nagy hatással, annál inkább a szélességére. Bizonyos minimális tésztamennyiség szükséges, hogy a diagramm elég széles legyen a középmagasság megbízható leolvására. A szemes gabonához hasonlóan a bemérést nem súly, hanem térfogat szerint végeztem. Az előzetesen aprított anyagból általában 200 ml bemérése célszerű, bár egyes fajtákból, mint pl. csöböl, hosszú és rövid metéltből, nagy és kis kockából 100 ml is elég lehet.

Mindezek ismeretében a következő módszert követtem: A tésztakésztípusból megfelelő mennyiséget közepes szemű tarhonya nagyságúra megdaráltam, ebből 200 ml-t (esetenként 100 ml-t) a keménységmérő előtörőjén átengedtem, majd a diagrammpapírt vivő óraszerkezet megindításával egyidejűen az anyag őrlési ellenállását meghatároztam. A mérést a második őrlőrendszeren áthaladt anyaggal még háromszor megismétltem. A keménység jellemzőjéül az első őrlés során kapott diagrammok szalagszerű részének középvonalában levő értéket vettem.

A módszert a forgalomban levő különféle tésztakésztípusokra, szálas és apró árura egyaránt kipróbáltam, majd egy tárolási kísérlet során, egyéb jellemzők mellett minden esetben a keménységet is meghatároztam. Ez a kísérlet a budapesti Tésztagyárból (T jel), a Fővárosi Kenyérgyár tesztüzeméből (K jel) és a Dunakeszi Konzervgyár tesztüzeméből (D jel) beszerzett fehér és tojásos készítményekre terjedt ki.

Az egyes mintákat mindjárt megérkezésük után megvizsgáltam, majd a maradékot a szokásos kartondobozokba zárva erre a célra szolgáló raktárhelyiségben tároltam. A féltett mintákat átlag negyedévenként újabb és újabb vizsgálatnak vettem alá.

A vizsgálatok során a keménységet, a nedvességtartalmat és a főzési tulajdonságokat, ennek keretében a főzési időt, nedves súlyt, extraktot és az érzékszervi jellemzőket határoztam meg.

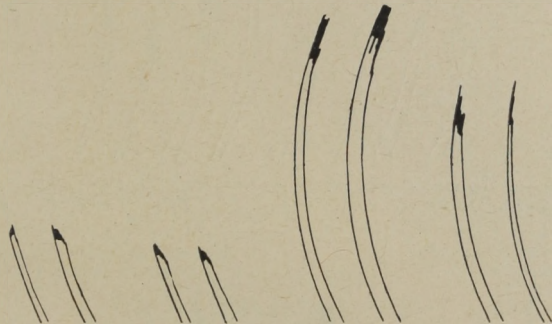
A nedvességtartalmat a minta óvatos megdarálása után 105 C°-on súlyminimumig folytatott szárítással,

a főzési időt és a nedves súlyt 10 g tészának 100 ml vízben való megfőzése révén,

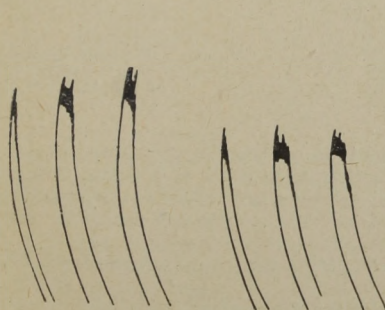
az extraktot pedig az összes főző- (és öblítő) víznek vízfürdőn bepárolgatásával és a maradéknak 105 C°-on 1 óráig tartó szárításával határoztam meg.



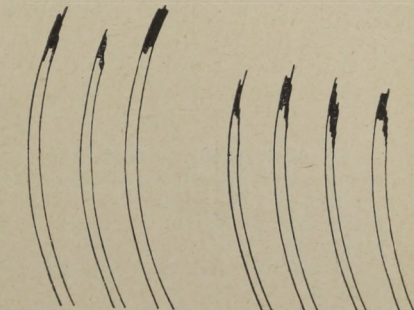
4. ábra. T-sorozat keménységdiagramjai. a) Cső fehér, b) Cső tojásos, c) Szpagetti



5. ábra. T-sorozat keménységdiagramjai: a) Cérna fehér, b) Cérna tojásos, c) Hosszú metélt, d) Rövid metélt



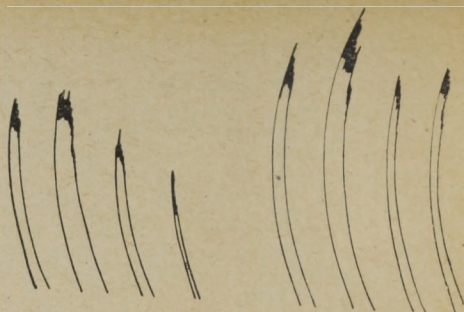
6. ábra. T-sorozat keménységdiagramjai. a) Nagy kocka, b) Kis kocka tojásos



7. ábra. T-sorozat keménységdiagramjai. a) Szarvacska fehér, b) Szarvacska tojásos



8. ábra. T-sorozat keménységdiagramjai.
a) Tarhonya fehér, b) Tarhonya tojásos



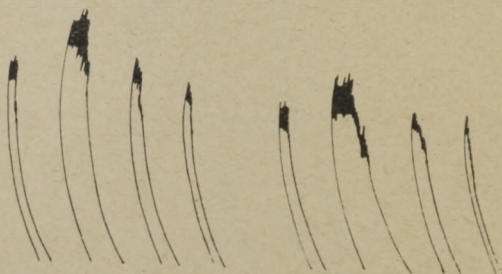
9. ábra. K-sorozat keménységdiagramjai.
a) Szpagetti 1., b) Szpagetti 2.



10. ábra. K-sorozat keménységdiagramjai.
a) Cérna 1., b) Cérna 2.



11. ábra. K-sorozat keménységdiagramjai.
a) Rövid metélt 1., b) Rövid metélt 2.



12. ábra. K-sorozat keménységdiagramjai.
a) Kagyló 1., b) Kagyló 2.

A táblázatokban fenti adatokon kívül a gyártás napját, a vizsgálat idejét, valamint a főzés közben felvett víz mennyiségét és a tészta térfogatnövekedését tüntettem fel. Utóbbi két adathoz a tészta készítmények vizsgálati szabványában is közölt képletek felhasználásával számítás útján jutottam.

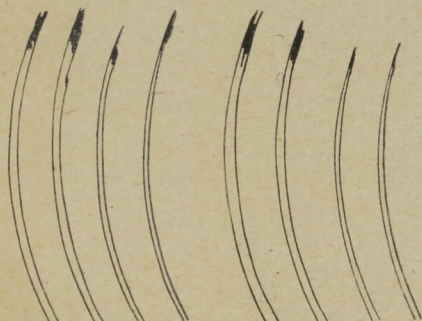
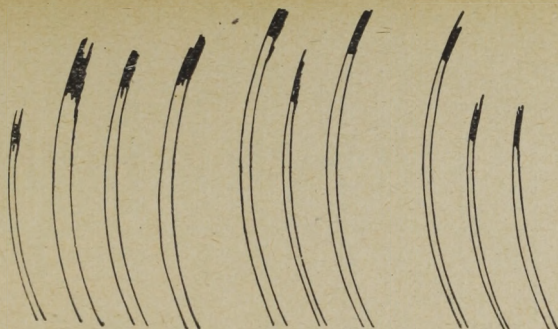
Az ábrákon látható diagrammok léptéke, vagyis a kicsinyítés mértéke azonos.

A 4—16. ábra és az I—III. táblázat tanulmányozása alábbi megállapításokra vezet:

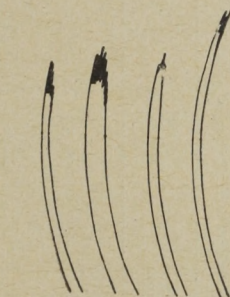
Az átlag 1 esztendei tárolási idő alatt

13. ábra. K-sorozat keménységdiagramjai.

a) Kis kocka, b) Nagy kocka 1., c) Nagy kocka 2.



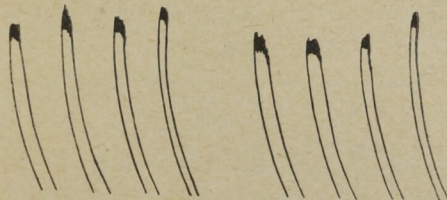
14. ábra. D-sorozat keménységdiagramjai.
a) Hosszú metélt, b) Nagy kocka



15. ábra. D-sorozat keménységdiagramjai. a) Kagyló

16. ábra. D-sorozat keménységdiagramjai.

a) Tarhonya fehér,
b) Tarhonya tojásos



a T — sorozatban

a fehér és a tojásos szarvacska keménysége elég lényegesen, a szpagettié, hosszú metélté és a fehér tarhonyáé növekedett, a tojásos csőé jelentős mértékben, de a fehér csőé is csökkent;

a K — sorozatban

lényeges csökkenés mutatkozik az 1-es spagetti, 2-es nagy kocka, az 1-es és 2-es rövid metélt, valamint az 1-es és 2-es cérna mintákban;

a D — sorozatban

a kagyló és a két tarhonya keménysége növekedett. A főzési idő az esetek nagyobb részében vagy nem változott, vagy kissé növekedett. A duzzadóképeség kevésbé harmónikus képet mutat; a 100 g tészta által

A Tésztagyár készítményeinek keménységvizsgálata

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Keménység fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfogat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 9.	1955. III. 10.	Cső, fehér ...	595	11,82	15	24,56	145,6	3,31	8,28	Nehezen fő át, rugalmatlan
	VI. 7.	Cső, fehér ...	530	10,95	15	23,68	136,8	2,83	9,92	Sok szál felrepedt, rugalmatlan, pépes
1955. III. 9.	1955. III. 10.	Cső, tojásos ..	520	11,82	15	22,95	129,5	2,75	6,36	Rugalmatlan, felrep.
	VI. 7.	Cső, tojásos .	440	10,66	15	22,30	123,0	2,63	6,51	Rugalmatlan, felrep.
1955. III. 9.	1955. III. 21.	Szpagetti, tojásos	590	11,18	13	34,55	245,5	4,37	—	Nem fő egyenletesen, pépes felületű
	VI. 7.	Szpagetti, tojásos	560	10,76	13	33,19	231,9	4,18	7,50	Szétfő, rugalmatlan
	X. 3.	Szpagetti, tojásos	610	12,16	13	29,60	196,0	3,67	7,13	Szétfő, rugalmatlan, romló tojásszag és íz
1955. III. 9.	1955. III. 21.	Cérna, fehér ..	300	11,02	5	35,68	256,8	4,54	13,37	
	VI. 7.	Cérna, fehér ..	290	10,57	7	47,91	379,1	6,15	12,19	
1955. III. 9.	1955. III. 21.	Cérna, tojásos.	240	10,83	4	38,32	283,2	4,92	22,32	

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Kemény-ség fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfo-gat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 9.	VI. 7.	Cérna, tojásos	220	10,13	4	36,56	265,6	4,67	9,35	
	1955. III. 15.	Hosszú metélt, fehér	890	11,76	12	27,03	170,3	3,30	11,63	
1955. III. 9.	VI. 7.	Hosszú metélt, fehér	950	10,95	12	27,33	173,3	3,34	7,34	
	1955. III. 21.	Rövid metélt .	660	11,43	9	30,43	204,3	3,74	—	Rugalmatlan, pé-pes
1955. III. 9.	VI. 7.	Rövid metélt .	710	10,78	9	28,83	188,3	3,56	7,24	Rugalmatlan, pé-pes
	1955. III. 21.	Nagy kocka .	865	11,50	12	25,71	157,1	3,11	10,44	
1955. III. 9.	VI. 7.	Nagy kocka .	850	10,41	12	23,22	132,2	2,77	12,72	
	X. 3.	Nagy kocka .	900	11,61	9	23,20	132,0	2,76	5,65	
1955. III. 9.	1955. III. 21.	Kis kocka, to-jásos	685	11,32	7,5	29,48	194,8	3,66	10,56	
	VI. 7.	Kis kocka, to-jásos	715	9,98	8	30,32	203,2	3,78	9,30	
1955. III. 9.	X. 3.	Kis kocka, to-jásos	690	12,09	8	30,30	203,0	3,77	8,78	
	1956. I. 16.	Kis kocka, to-jásos	670	11,90	9	29,43	194,3	3,63	9,31	Kissé szétesik
1955. III. 9.	1955. III. 15.	Szarvacska, fe-hér	750	12,82	9	24,13	141,3	2,88	9,11	

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Kemény-ség fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfo-gat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 9.	VI. 7.	Szarvacska, fe- hér	675	10,78	10	22,73	127,3	2,66	7,08	
	1955. III. 15.	Szarvacska, to- jásos	570	11,26	9	30,90	209,0	3,86	8,37	Rugalmatlan, pépes
1955. III. 9.	VI. 7.	Szarvacska, to- jásos	530	10,68	9	26,45	164,5	3,22	7,73	
	X. 3.	Szarvacska, to- jásos	680	12,07	10	26,40	164,0	3,21	5,33	Elég jó
	1955. III. 15.	Tarhonya, fe- hér	635	11,12	8	32,24	222,4	4,05	7,90	Rugalmatlan, pépes
	VI. 7.	Tarhonya, fe- hér	660	10,09	8	30,85	208,5	3,85	7,90	Rugalmatlan, kissé pépes
1955. III. 9.	X. 3.	Tarhonya, fe- hér	690	11,70	9	29,73	197,3	3,68	6,55	
	1955. III. 15.	Tarhonya, to- jásos	535	11,13	8,5	31,15	211,5	3,96	8,72	A fehérsnél rugalmasabb
	VI. 7.	Tarhonya, to- jásos	520	10,02	8	31,00	210,0	3,87	7,20	
	X. 3.	Tarhonya, to- jásos	530	11,44	9	29,05	190,5	3,60	7,23	A fehérsnél kissé rugalmasabb, romló tojásszag

A cérnák és a hosszú metélt keménysége 200 ml-ből, a többieké 100 ml-ből.

A Fővárosi Kenyérgyár készítményeinek keménységvizsgálata

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Keménység fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfogat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 24.	1955. IV. 26.	Szpagetti 1. .	550	11,41	17,5	31,64	216,4	3,96	10,41	
	VIII. 13.	Szpagetti 1. .	580	12,84	16	29,45	194,5	3,65	7,25	
	XII. 23.	Szpagetti 1. .	460	12,04	16	28,20	182,0	3,47	6,63	
	1956. III. 5.	Szpagetti 1. .	380	11,76	16	29,58	195,8	3,66	6,39	
1955. III. 24.	1955. IV. 26.	Szpagetti 2. .	740	11,03	11	32,43	224,3	4,07	10,33	
	VIII. 13.	Szpagetti 2. .	850	12,64	11	27,35	173,5	3,35	9,68	
	XII. 23.	Szpagetti 2. .	705	11,66	12,5	31,85	218,5	3,99	7,97	
	1956. III. 5.	Szpagetti 2. .	740	11,18	12	29,18	191,8	3,61	6,92	
1955. III. 24.	1955. IV. 26.	Cérna 1.	430	11,48	6	36,20	262,0	4,60	11,60	
	VIII. 13.	Cérna 1.	440	12,85	6	37,60	276,0	4,81	10,37	
	XII. 23.	Cérna 1.	305	11,64	6	38,95	289,5	5,01	9,92	
	1956. III. 5.	Cérna 1.	260	11,76	6	38,08	280,8	4,87	9,08	
1955. III. 24.	1955. IV. 26.	Cérna 2.	360	11,44	6	36,27	262,7	4,62	9,68	
	VIII. 13.	Cérna 2.	420	12,77	6	44,20	342,0	5,74	8,70	
	XII. 23.	Cérna 2.	265	12,61	6	38,25	282,5	4,77	7,94	
	1956. III. 5.	Cérna 2.	250	11,97	6	39,40	294,0	5,07	7,46	

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Keménység fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfogat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 24.	1955. IV. 21.	Rövid metélt 1.*	580	11,25	21,5	31,93	219,3	4,01	8,76	Nehezen fő meg
	VIII. 16.	Rövid metélt 1.*	550	13,19	21,0	30,00	200,0	3,72	6,61	Nehezen fő meg
	XII. 23.	Rövid metélt 1.*	430	13,09	20,5	28,70	187,0	3,54	4,68	Kissé ragad
	1956. III. 5.	Rövid metélt 1.*	460	12,15	14,0	27,93	179,3	3,43	4,71	Kissé ragad
1955. III. 24.	1955. IV. 21.	Rövid metélt 2.*	560	11,15	23,0	31,00	210,0	3,86	11,20	Nehezen fő meg
	VIII. 16.	Rövid metélt 2.*	530	13,14	23,0	30,91	209,0	3,85	5,69	Nehezen fő meg
	XII. 23.	Rövid metélt 2.*	415	12,98	23,0	30,23	202,3	3,76	6,24	Nehezen fő meg
	1956. III. 5.	Rövid metélt 2.*	450	11,89	21,0	27,28	172,8	3,34	5,19	Nehezen fő meg
1955. III. 24.	1955. IV. 26.	Kagyló 1. ...	610	11,05	11,0	29,14	191,4	3,60	8,27	Rugalmatlan, pépes
	VIII. 13.	Kagyló 1. ...	740	12,85	12,5	32,80	228,0	4,12	8,43	
	XII. 23.	Kagyló 1. ...	615	12,28	11,0	27,95	179,5	3,44	6,31	
	1956. III. 5.	Kagyló 1. ...	570	11,67	11,0	27,40	174,0	3,34	5,47	Kissé szétfő

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Kemény-ség fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfo-gat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
1955. III. 24.	1955. IV. 26. VIII. 13. XII. 23.	Kagyló 2. ...	490	11,53	10,0	22,43	124,3	2,64	6,77	
		Kagyló 2. ...	560	12,55	10,0	26,25	162,5	3,04	7,10	
		Kagyló 2. ...	480	12,91	11,0	26,05	160,5	3,16	5,73	
	1956. III. 5.	Kagyló 2. ...	475	11,76	8,0	28,53	185,3	3,51	5,99	
1955. III. 24.	1955. IV. 21. VIII. 16. XII. 23.	Kis kocka* ..	880	11,55	14,0	30,92	209,2	3,85	15,06	
		Kis kocka* ..	790	13,33	14,0	30,00	200,0	3,72	8,22	
		Kis kocka* ..	810	13,26	14,0	28,65	186,5	3,37	5,47	
	1956. III. 5.	Kis kocka* ..	840	12,22	13,0	29,82	198,2	3,72	5,49	
—	1955. II. 21. VI. 7. X. 3.	Nagy kocka 1.*	1000	11,10	6,5	21,80	118,0	2,55	6,60	Rugalmas, jó
		Nagy kocka 1.*	820	10,33	12,0	25,72	157,2	3,11	8,44	
		Nagy kocka 1.*	940	12,28	9,0	22,70	127,0	2,68	6,36	
—	1955. II. 21. VI. 7. X. 3.	Nagy kocka 2.*	920	11,61	7,5	22,95	129,5	2,72	6,31	
		Nagy kocka 2.*	640	11,20	8,0	22,86	128,6	2,70	5,14	Kissé ragadós
		Nagy kocka 2.*	640	12,82	9,0	27,35	173,5	3,42	4,47	Kissé ragadós

A Dunakeszi Konzervgyár tésztakészítményeinek keménységvizsgálata

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Keménység fok	Nedvesség %	Főzési idő perc	Nedves súly g	Felvett víz %	Térfogat szap. x	Extrakt	Megjegyzés	
1955. V. 10.	1955. V. 25. VIII. 23.	Hosszú metélt	945	11,40	15	33,10	231,0	4,17	12,93	Nem elég rugalmas	
		Hosszú metélt	930	12,15	10,5	29,36	193,6	3,63	9,20		
	1956. I. 11. V. 12.	Hosszú metélt	890	11,09	11	28,87	188,7	3,57	8,02		
		Hosszú metélt	900	10,61	10	30,42	204,2	3,78	9,41		
1955. V. 10.	1955. V. 25. VIII. 23.	Nagy kocka .	945	11,50	12	27,87	187,7	3,42	8,79		Kevésbé rugalmas Kevésbé rugalmas
		Nagy kocka ..	890	11,85	12	32,81	228,1	4,12	11,52		
	1956. I. 11. V. 12.	Nagy kocka ..	840	11,72	12	28,17	181,7	3,46	9,44		
		Nagy kocka ..	800	10,39	9	26,20	162,0	3,18	6,15		
1955. V. 10.	1955. V. 25. VIII. 23.	Kagyló	680	11,70	10	26,43	164,3	3,21	6,85	Kevésbé rugalmas Kevésbé rugalmas	
		Kagyló	710	12,05	10	29,09	190,9	3,60	6,46		
	1956. I. 11. V. 12.	Kagyló	730	11,80	9	27,32	173,2	3,34	6,40		
		Kagyló	880	10,74	8	25,35	153,5	3,06	7,37		
1955. V. 10.	1955. V. 25.	Tarhonya, fe- hér	510	11,27	5	28,46	184,6	3,50	8,58		
	VIII. 23.	Tarhonya, fe- hér	570	11,90	5	30,98	209,8	3,86	8,96		

Gyártás napja	Vizsgálat napja	Tésztafajta	Kemény-ség fok	Netvesség %	Főzési idő perc	Netvesség g	Felvett víz %	Tér-fogat szap. x	Extrakt	Megjegyzés
	1956. I. 11.	Tarhonya, fe- hér	550	11,24	6	30,40	204,0	3,78	8,82	
	V. 12.	Tarhonya, fe- hér	590	10,64	5	30,91	209,1	3,85	6,77	Kissé szétfőtt
1955. V. 10.	1955. V. 25.	Tarhonya, to- jásos	500	10,35	5	26,99	169,9	3,29	6,71	
	VIII. 23.	Tarhonya, to- jásos	490	11,41	5	31,13	211,3	3,89	7,50	
	1956. I. 11.	Tarhonya, to- jásos	440	10,72	6	31,23	212,3	3,90	7,48	
	V. 12.	Tarhonya, to- jásos	580	10,06	4,5	30,43	204,3	3,78	8,07	Nem elég rugal- mas

A hosszú metélt és a nagy kocka keménységét 100 ml-ből, a többiekét 200 ml-ből határoztam meg.

felvett víz súlya 14 esetben nem változott, 8 esetben növekedett, 7 esetben csökkent. Ugyanilyen a megosz-
lás a térfogatszaporu-
latnál is. Az extrakt
29-ből 24 esetben —
itt-ott jelentősen —
csökkent. Az érzék-
szervi vizsgálat a tojás-
sós tészták romlási
irányzatát mutatja,
ami indokoltá teszi a
szabványban megállá-
pított szavatossági
időt. Érdekes azonban,
hogy szakszerű tárolás
során az áru minősége
nemesak romolhat, de
javulhat is. Jó példák
erre a T-sorozat hosszú
metéltje, a K-sorozat
2. sz. kagylója és a
D-sorozat fehér tarho-
nyája.

Fenti eredmé-
nyek értékelésekor
nem szabad figyelmen
kívül hagyni, hogy
valamennyi megvizs-
gált tésztakészítmény
aestivum búza örle-
ményéből készült. Fel-
tehető, hogy durum
búzából gyártott ter-
mékek vizsgálata töb-
bé-kevesé eltérő meg-
állapításokra vezetne.

Mint említettem,
a keménységmérése-
ket a Rajkai-féle ké-
szülék két örlőrendsze-
rén áthaladt anyag
újrafelöntése révén
minden esetben még
háromszor megismé-
teltem abban a felte-
vésben, hogy a teszta-
örlemény szemese-
nagyságának csökke-
nése folytán a négy
diagramm kifutási

pontjai (maximuma) között esetleg valamilyen törvényszerűség fedezhető fel.

Az egyes újraőrlesek után a diagrammok kifutási pontjai rendre alacsonyabbak, tehát a keménység csökken. Különböző tesztafajták esetében ez a csökkenés különböző mértékű, de a csökkenés jellege hasonló. A jobb áttekinthetőség érdekében célszerűnek mutatkozott ezeket a pontokat, illetőleg az ezek által meghatározott görbét matematikai alakban, egyenlettel jellemezni.

(1) $y = ax^b$ alakú exponenciális függvénnyel, illetőleg a számítások egyszerűsítése végett annak logaritmikus alakjával

(2) $\log y = \log a + b \cdot \log x$ dolgoztam, mivel egyenesek, illetőleg egyenes szakaszok megközelítése egyenesekkel sokkal egyszerűbb.

A (2) egyenletben a az első őrlés maximuma,

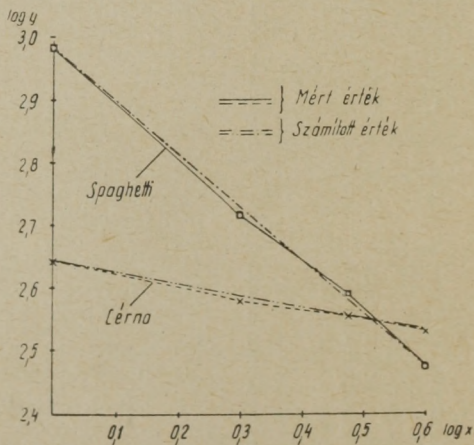
b az egyenes szakaszok iránytangense,

x az őrlések száma.

$$b = \frac{\log y - \log a}{\log x}$$

a görbe csökkenő jellege miatt negatív szám.

Az első mérés maximumát, illetőleg annak logaritmusát fix pontnak vettem (az első őrléskor $\log y = \log a$) és úgy közelítettem meg a tört egyenest egy egyenessel.



17. ábra. A keménységcsökkenés megközelítése újraőrlesek esetében

Az összefüggések jellemzésére a nagyszámú értékek közül két, egymástól jelentősen eltérő értékesortot kívánok példaképpen felhozni.

A 17. ábrán folytonos vonallal jelölt görbével egy tárolt szpagetti mintára vonatkozó négy értéket kötöttem össze, a vonalkázott görbével pedig egy cérnateszta keménységének változását tüntettem fel a tárolás folyamán. Az egyszerű és a kétpontos eredményvonal a két megfelelő közelítő egyenes.

Nem vitás, hogy az eddig szerzett adatok még nem elégségesek messzebbmenő következtetések levonására, de az ilyen irányú munka folytatása — nézetem szerint — hozzájárulhat a különböző forgalomképes tesztalkészítmenyek mechanikai tulajdonságainak közelebbi jellemzéséhez.

Tésztakészítmények minősítésére javasolt valamely újabb módszer használhatóságának elbírálására a főzési próba során kapott eredményekkel való összehasonlítás kínálkozik. Legmegfelelőbbnek a „nedves súly” látszik, míg a főzési idő és az extrakt mennyisége összehasonlításra nem alkalmas.

A közölt táblázatokban a keménység értékszámai 220 és 1000, a nedves súly értékszámai kerekén 22 és 48 között helyezkednek el. Viszont éppen a legnagyobb nedves súly értékszámok kapcsolódnak a legkisebb keménység értékszámokkal. Ebből az tűnik ki, hogy a nedves súly értékszám nemcsak a készítmény minőségétől, hanem elsősorban fajlagos felületétől függ. Nyilvánvaló tehát, hogy a kétféle értékszám korrelációjának elemzése során nem szabad általánosításokba bocsátkozni, hanem csak ugyanannak a készítményfajtának adatait lehet összehasonlítani.

A keménységmérés még a főzési próbánál is egyszerűbb és gyorsabb. Miután pedig nem érzékeny a nedvességtartalomnak a szokásos határokon belül előforduló változásaira, a szemcsenagyság kisebb mértékű különbözőségére és mivel az aprítás folytán a felületi réteg esetleges elszarusodásának hatása is számításán kívül esik, vagy legalábbis kevésbé érvényesül, a vizsgálatnak ez a módja következtetést engedhet a tésztaáru minőségi értékére.

A keménységmérésnek más mechanikai vizsgálati eljárásokkal szemben azt az előnyét is hangsúlyozni kell, hogy elvileg mindenféle alakú tésztakészítmény minősítésére egyaránt alkalmas. Hogy azonban tájékoztató vizsgálati módszerből minősítő módszer váljék, természetesen még nagyszámú mérés eredményéből kellene a határértékeket kialakítani.

A módszer hazai alkalmazhatóságának átmeneti nehézsége, hogy ilyen keménységmérő alig van az országban, és hogy használata farinográf birtoklását tételezi fel. A keménységmérőnek a szükséges példányszámban való belföldi gyártására azonban most történnek az előkészületek, üzemképes farinográf pedig ma is jó egy néhány található a magyar laboratóriumokban.

IRODALOM

- (1) Lukjanov, V. V.: GOSZT (A Szovjetunió Állami Összszövetségi Szabványa) 875—46, IV. 35. a)
- (2) Amenyickij: loc. cit. IV. 35. b)
- (3) Sztroganov, V. I.: loc. cit. IV. 35. c)
- (4) Radley, J. A.: Food Manufacture 27, 436, 1952.
- (5) Matherny, L.: Jelentés 1955.
- (6) Binnington, D. S., Johansson, H. és Geddes, W. F.: Cereal Chem. 16, 149, 1939.
- (7) Szalai, L.: Tésztakészítmények vizsgálati módszerei. MSZ 20500, 4.11.
- (8) Kurácsnyi, L.—Borsos, A.: loc. cit. 4.2.
- (9) Gründer, W.: Chemische Fabrik 9, 89, 1936.

QUALIFIZIERUNG VON TEIGWAREN AUF GRUND DER MESSUNG STRUKTURELLER HÄRTE UND DEREN ÄNDERUNGEN WÄHREND DER LAGERUNG

L. Karácsonyi

Ein sehr wesentliches Qualitätsmerkmal der Teigwaren ist die Härte, und zwar nicht diejenige der Oberfläche, sondern die strukturelle Härte (Bruchfestigkeit). Zu ihrer Messung erwies sich der Härtemessungsapparat von Rajkai — ursprünglich für die Prüfung von Weizenproben konstruiert — als sehr geeignet. Die mit dessen Hilfe durchgeführte Härtemessung geht rascher und einfacher von statten, als selbst die Kochprobe und besitzt mit anderen mechanischen Verfahren verglichen noch den Vorteil, grundsätzlich für die Qualifizierung von Teigwaren verschiedenster Gestalt gleich anwendbar zu sein. Die Wertzahl der strukturellen Härte kann bei sachgemässer Lagerung ansteigen, was mit anderen Untersuchungsmethoden verglichen darauf hinweist, dass die Qualität der Teigwaren bei der Lagerung nicht nur verderben, sondern sich auch bessern kann, besonders wenn es sich nicht um mit Eiern bereitete Produkte handelt.

SUR LA QUALIFICATION DES PÂTES ALIMENTAIRES À BASE DU MESURAGE DE LEUR CONSISTENCE STRUCTURALE COMME AUSSI SUR LES VARIATIONS DE CELLE-CI PENDANT L'EMMAGASINAGE

L. Karácsonyi

Une des caractéristiques de qualité tout essentielle des pâtes alimentaires est leur consistance, notamment leur dureté structurale (résistance, charge de rupture) et non pas leur dureté superficielle. Pour le mesurer, le seléromètre de Rajkai s'est montré tout approprié développé originairement pour l'analyse des échantillons du blé. La durométrie exécutée à coups de celui semble d'être encore plus simple et plus rapide que le contrôle à bouillage même. Confrontée à d'autres méthodes mécaniques on doit souligner comme l'un de ses avantages, son utilité virtuelle à la qualification des produits pâteux de toutes formes. Au cours de l'emmagasinage convenable, la valeur numérique de la dureté structurale peut s'accroître, et ce fait conféré avec les résultats d'autres méthodes d'examen, porte à croire que l'état des produits pâteux, pendant l'emmagasinage, peut non seulement s'empirer mais aussi s'améliorer, surtout si ceux-ci ne sont pas des denrées aux oeufs.

EVALUATION OF MACARONI PRODUCTS BY MEASURING THE STRUCTURAL HARDNESS AND CHANGES IN THIS VALUE DURING STORAGE

L. Karácsonyi

One of the most essential qualitative feature of macaroni products is the hardness. Obviously, in place of the common superficial hardness, the structural hardness (stress and strain value) should be considered. The Rajkai hardness-meter — originally evolved for testing wheat samples — proved to be suitable for measuring this property. Determinations of hardness can be carried out by this instrument more simply and rapidly than the conventional cooking test. Over other mechanical methods, it offers the advantage of being also suited, in principle, for evaluating macaroni products of any shape. The values of structural hardness may increase when the products are appropriately stored. This observation, combined with the results of other testing methods indicates that during storage not only deteriorations but also improvements may occur in the quality of macaroni products, particularly if they do not contain any eggs.

MŰSZAKI FEJLESZTÉS — GYAKORLATI KÖZLEMÉNYEK

Parafeniléndiamin-tartalmú hajfestékek vizsgálata

KAJDACSI FERENC
Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

A parafeniléndiamin felhasználásának története

Hajfestés alatt értünk minden olyan műveletet, mellyel a haj eredeti színét megváltoztatjuk. Régóta ismeretes a hidrogénhiperoxid hajszőkítő hatása, vagy az ősz haj színének regenerálása ólomacetát és kénpor szuszpenziójával. Ugyancsak régi idők óta használják a hennalevelet, dió kivonatot, ezüstvegyületeket stb. a haj színének sötétítésére. 1863-ban midőn *Hofmann* (1) felfedezte a parafeniléndiamint és felismerte annak szörme és hajfestő tulajdonságát, a hajfestés is új mederbe lépett. Hűsz esztendő telt el a parafeniléndiamin felfedezésétől addig, amíg *Monet* (2) indítványozta a szörmefestésre kiválóan bevált parafeniléndiamint a haj festésére. Az első kísérletek szép eredménnyel jártak. Ezen felbuzdulva a parafeniléndiamin a hajfestőszerek között rövidesen az első helyre került úgy, hogy az új hajfestőszerek hamarosan kiszorította a régi, kevésbé hatásos hajfestőszereket és nagy népszerűsége miatt, a fodrásziparban. Gyors elterjedését annak köszönhetjük, hogy a haját gyorsan, jó fedéssel, helyes kezeléssel melletten egyenletesen festi és egyes anyagoknak pl. a rezorcinnak különböző mennyiségben való hozzáadásával a világos szőkésbarna színtől, a mély feketéig, a legkülönbözőbb színárnyalatú színeket lehet elérni. Természetes színt ad a hajnak és a festés után a haj bármilyen kezelés alá vehető anélkül, hogy károsodás lépne fel.

A parafeniléndiamin dermatológiája

Németországban először 1888-ban *Erdemann* (3) javasolta a parafeniléndiamint haj, szakál és bajusz festésére. Majd a javaslatnak eleget téve Németországban rövidesen engedélyezték a parafeniléndiamint. A fodrászipar alig kezdte meg a parafeniléndiamint tartalmazó hajfestékek használatát, máris súlyos megbetegedésekre figyeltek fel. A betegség allergiás tünetekben nyilvánult meg az allergiára hajlamos egyénekben. *Lewin-Pouchet* és *Erdemann* (4) állatkísérleteket végeztek parafeniléndiaminnal és minden kétséget kizáróan bebizonyították, hogy a parafeniléndiamin valóban bőrbetegségeket válthat ki. *Cox* (5) kimutatta, hogy elegendő a betegség előidézésére, ha a parafeniléndiaminnal festett szörme pusztán csak érintkezik az emberi bőrfelülettel. Természetes, hogy az ilyen eset csak a parafeniléndiaminra túlerzékeny (hiperszenzibilis) egyénekben fordul elő.

A parafeniléndiamin hajfestő hatását csak oxidálószer jelenlétében fejti ki. Ilyen oxidáló szer a hajfestésnél kivétel nélkül mindig használt hidrogénhiperoxid. *Brandrowski* (6) azt kutatta, hogy az oxidálószer miként hatnak a parafeniléndiaminra. Kísérletei alapján feltételezi, hogy az oxidálószer hatására olyan közbeeső oxidációs termék képződik, melynek molekulájában három parafeniléndiamin molekula kapcsolódik. Ezt a vegyületet elnevezeték: *Brandrowski*-bázisnak. *Ginzel* (7) és később *Wittenberger* (8) 1951-ben megállapították, hogy a *Brandrowski*-bázis az oxidálószer

hatására több fokozatos oxidációs fázisban keletkezik. Megállapították azt is, hogy az oxidálószer hatására először a parafeniléndiaminnak chinon" diiminje keletkezik; e labilis vegyület azonnal átalakul *Brandrowski-f.* bázissá, a közbeeső termék további oxidáció folytán mint végtermékhez, azinhoz vezet. Felmerül az a kérdés, hogy melyik vegyület idézi elő a bőr megbetegedését okozó hatást: a parafeniléndiamin, a közbeeső *Brandrowski-f.* bázis, vagy az oxidációs végtermék. Erre ez ideig pontos választ nem adtak. Egyes vélemények szerint a baj okozója a parafeniléndiamin, mások szerint valamely közbeeső oxidációs termék: esetleg a *Brandrowski-f.* bázis. Annyit pontosan megállapítottak, hogy oxidációs végtermék teljesen ártalmatlan.

Miután nyilvánosságra jutott a parafeniléndiamin mérgező, allergiát okozó hatása, azt vizsgálták, hogy milyen módon lehet kiküszöbölni a paraminó csoport mérgező tulajdonságát. 1909-ben *Colman* (9) a patafeniléndiamin „mérgetelenítése” céljából a parafeniléndiaminhoz nátriumsulfítot kevert. Az oxidálószer hatására a nátriumsulfit nátriumsulfáttá oxidálódik és ezáltal kiesik a „mérgetelenítő” tulajdonsága. A másik irány, amely követségével a kutatók úgy vélték, hogy „mérgeteleníteni” lehet a parafeniléndiamint az volt, hogy leszállították a parafeniléndiamin bázicitását azáltal, hogy vagy savanyú sót képeztek (10), vagy a diaminó gyököt tartalmazó gyűrűbe savjellegű gyököt vittek (11). Végeztek kísérletet paradiaminobenzoészavval is. A gyűrűbe vitt karboxil csoport csökkentette ugyan a mérgező hatást, de ezzel együtt járt a festőhatás csökkenése is. Ugyanez az eset volt észlelhető a paratoluléndiaminnál is; bár a metilgyököt tartalmazó paratoluléndiamin festőhatása nagyobbban bizonyult, a paradiaminobenzoészavénál. A paratoluléndiamin mérgező hatása alig jött számításba, a festőhatása viszont alatta maradt a parafeniléndiamin festőhatásának. A vizsgálatok során kiderült, hogy annak megfelelően, amint a két aminogyököt tartalmazó benzolgyűrűbe több, egyéb gyököt helyettesítettek, a helyettesített gyökök számának megfelelően, a mérgező hatás is csökkent, de ezzel arányosan csökkent a festőképesség is. Bizonyos számú gyök behelyettesítése után a festőhatás úgyszólván teljesen megszűnt. Tehát a paradiamin hajfestőszer csak akkor fejt ki festőhatását, ha a benzolgyűrűben a két aminogyök helyét nem változtatjuk meg és a gyűrűbe nem helyettesítünk más idegen gyököt (12).

A parafeniléndiamin okozta megbetegedést paradermitisnek vagy „paramegbetegedésnek” nevezzük. A betegség csak azon egyéneken jelentkezik, akik allergiára hajlamosak. Ezek közül is egyesek enyhe tünetekkel vészlik át a bajt és megmenekülnek a súlyosabb következményektől. Ezzel szemben vannak egyének, akik súlyos betegségbe esnek és csak a gondos kórházi ápolás segíti a gyógyulást.

A paramegbetegedés általában a bőr megbetegedése, lappangási ideje (inkubációs idő) általában 24 óra, ritkán hosszabb időre nyúlik. Tünetei: a lappangási idő eltelte után feltűnik az arcon, a nyaki részen vöröses színű bőrlöb (erythematous) változó erősséggel. Ezután megjelenik a vizenyős duzzadás a bőr felületén (oedematous) több-kevesebb nedvességgel. E jelenségeket mindig erős viszketős érzés követi (puriginosus). A betegség egyéb kísérő tünetei: a szemüregek bedagadása súlyosabb esetben a dagadtságtól származó arc eltorzulás, esetleg a bőr kisebesedése. Kezdetben az erős viszkető érzés, majd később fellépő nagy fájdalom gyöttri a beteget. A fájdalom már a lappangási idő eltelte után hamarosan jelentkezik és gyorsan fokozódik, majd rövid idő alatt eléri a tetőfokát és bizonyos idő elmúltával kezd szűnni, majd amilyen gyorsan fellépett, olyan gyorsan múlik el. A fájdalom időtartama függ a betegség súlyosságától, a

kezeléstől és attól, hogy a tünetek fellépése után milyen gyorsan érkezett az orvosi segítség.

A paradermatitis a paramegbetegedésre hajlamos egyéneknél akkor is felléphet, ha hajfestést azonnal gondos hajmosás követi, sőt még akkor is, ha a hajmosás után különböző „semlegesítő szereket” (pl. konyhasót stb.) tartalmazó öblítőt használnak, vagy mosást és öblítést többször megisméltik (13). Hosszú időn át figyelték a parafeniléndiamint tartalmazó hajfestőszerekkel kezelt egyéneket, abból a célból, hogy megállapítsák, hogy az embereknek hány %-a hajlamos a paramegbetegedésre. A statisztika adatai szerint a hajukat festető egyéneknek 3%-án jelentkezik enyhébb lefolyású paramegbetegedés és csak 0,3% esik a súlyosabb megbetegedésre. E statisztikai adatokat *Redgroove* és *Bari—Woolfs* (14), *Schueller* (13), *Ingram* (15) és *Evans* (16) gondos megfigyelései szolgáltatták.

Magyarországon a hajfestőszerek kizárólagosan folyékony állapotban kerülnek felhasználásra, külföldön folyékony hajfestőszerek mellett pépszerű hajfestő pomádék is divatosak. Nálunk pépszerű hajfestőszert legfeljebb csak a szempillák festésére használnak. *Tzanek* és *Sidi* mélyreható vizsgálatnak vetették alá a parafeniléndiamin-tartalmú hajfestőszereket, hogy eldöntsék, van-e különbség ártalom tekintetében a folyékony és pomádészerű hajfestőszerek között. Bőrpróbákat végeztek különböző egyénekben és arra a meglepő eredményre jutottak, hogy a 2% parafeniléndiamint tartalmazó folyékony hajfestőszert pozitív bőrreakció okozott, mint az ugyancsak 2% hatóanyagot tartalmazó pomádé. A folyékony hajfesték 24, allergiára többé-kevésbé hajlamos személyen, csak 19 esetben adott pozitív bőrreakciót.

Mi a vélemény a parafeniléndiamint tartalmazó hajfestőszert használótól? E kérdéssel már 1914-ben foglalkoztak: *Blaschko* (17) megállapította, hogy 1914-ig előállított diamino vegyületek közül a paratoluléndiamin a legkevésbé veszélyes vegyület, mely a hajfestésnél számításba jöhet; bár néha ez is okoz kisebb mérvű bőrkütiést. Németországban *Friderich* (18) kimutatta, hogy a parafeniléndiamint tartalmazó hajfestékek eltiltása után a paramegbetegedések lényegesen csökkentek, bár még mindig mutatkozott itt-ott enyhébb lefolyású bőrlobosodás a hajfestést követően.

Peters és *Milton* (19) a megbetegedéseket annak tulajdonították, hogy a hajfestést közvetlenül megelőzte egyéb hajápolási kezelés pl. tartós hullámosító művelet. A thioglikolsav-tartalmú tartós hullámosítószer használata esetén a thioglikolsav felmára a fejbőrt; a nyílt kapun a paratoluléndiamin felszívódhat s eljuthat a vérárammal a környék szöveteibe, hol előidézheti a bőrlobosodást. Nem tévesztendő össze ezen kismérvű paramegbetegedések azzal a fejbőrt égető érzéssel, amelyet a hajfestőszert ammoniatartalma okoz az érzékenyebb fejbőrön. Ez utóbbi ártalmatlan bőrizgalom, fél vagy egy órán belül teljesen megszűnik. *E. Sidi* (20) nagyszámú megfigyelése alapján megállapítható, hogy a paratoluléndiamin kétségtelenül kisebb mérgező hatású (toxicitású), mint a parafeniléndiamin, de a festőképessége is kisebb. Németországban párhuzamosan vizsgálták a parafeniléndiamin és paratoluléndiamin festőképességét. Ezért 2%-os parafeniléndiamin- és ezzel equivalens töménységű paratoluléndiamin-oldattal festették meg ugyanazt a haját, közben a festés körülményeit is mindkét esetben változtatlanul megtartották. Azt találták, hogy a paratoluléndiamin festőképessége gyengébbnek mutatkozott a parafeniléndiaminénál. Majd adagolva növelték a paratoluléndiamin mennyiségét és kiderült, hogy 3,5%-os paratoluléndiaminoldat festőhatása azonos a 2%-os parafeniléndiamint tartalmazó oldatával.

A hajfestőszerek használatának rendeleti szabályozása

A paramegbetegedésekre Németországban hamarosan felfigyeltek az egészségügyi szervek és 1906-ban betiltották a hajfestőszerekben a parafeniléndiamin felhasználását. A birodalmi törvény tilalma után a hajfestőszert gyártók kénytelenek voltak megalkudni a paratoluiléndiaminnal, illetve a vízben könnyebben oldható paratoluiléndiaminsulfáttal. Abban az időben más országokban, így nálunk sem hoztak tiltó rendeletet, de némely államban kötelezően előírták, hogy az edényzet címkéjén hivatkozni kell arra, hogy a hajfestőszert parafeniléndiamint tartalmaz és e vegyület „mérgezően hathat”. Ezekben az államokban figyelmeztetés és az itt-ott fellépő paramegbetegedések ellenére, a parafeniléndiamintartalmú hajfestőszerek továbbra is használatban maradtak. Csehszlovákiában pl. még ma is korlátozás nélkül használják a parafeniléndiamintartalmú ún. „urzolos” hajfestőszert. Az Egyesült Államokban ugyancsak elterjedt az urzolos hajfestőszert; a felhasznált hajfestőszereknek 95%-a parafeniléndiamint tartalmaz.

1949-ig Magyarországon is használható volt az urzolos hajfesték: így majdnem minden hajfestőszernak parafeniléndiamin volt a hatóanyaga. Az 1949-es évet megelőző években váratlanul sok súlyos kimenetelű allergiás megbetegedés lépett fel. A kórházi jelentésekre az egészségügyi szervek figyelmeztetése a hajfestékek felé irányult. Egyértelműleg megállapították, hogy ezek az allergiás megbetegedések kivétel nélkül parafeniléndiamin okozta paramegbetegedések voltak. Ezen előzmények után nálunk is megjelent a parafeniléndiamin használatát tiltó rendelet, melyet a népjóléti miniszter adott ki 1949-ben 162.060/1949. Nm. szám alatt. E rendelet felsorolja, hogy a hajfestőszerek milyen vegyi anyagokból készülhetnek és hatóanyagként a paratoluiléndiaminsulfátot jelöli meg.

A rendelet megjelenése után 1957-ig a fodrászipar főként paratoluiléndiaminsulfátot tartalmazó hajfestőszert használt. A parafeniléndiamin tilalomnak nyole észtendeje alatt paramegbetegedésekre nem volt ugyan panasz, de annál több panasz hangzott el a paratoluiléndiamin nem kielégítő festőtulajdonsága miatt. Ezért a fodrászipar számos kérelemmel fordult az egészségügyi minisztériumhoz, hogy ismét engedélyezzék a parafeniléndiamin használatát, ha már nem is korlátlan mennyiségben, de legalább 1%-ban. Az egészségügyi miniszter 2/1957. (VIII. 15) E. Ü. M. sz. rendelete végül is megengedte a legfeljebb 1% parafeniléndiamintartalmú hajfestőszerek használatát.

Az említett rendelet azonban szigorú kikötéseket ír elő az urzolos hajfestékek használatát illetően.

Többek között kötelezően előírja a hajfestés előtti bőrpróbát. A hajfestés előtti bőrpróbát elsőként *Sabouraud* és *Rousseau* használták. Kivitele a következő: az urzolos hajfestőszert vattával a fül mögötti kis bőrfelületre kenik. Ha bizonyos idő eltelte után a bőrfelület a felkenés helyén megpircsodik, akkor a bőrpróba pozitív, ha változatlan marad, akkor negatív. Ha a bőrpróba pozitív reakciót vált ki, a hajfestést nem szabad elvégezni. Negatív bőrpróbareakció esetén az urzolos hajfestőszernel a hajfestés többé-kevésbé veszélytelenül elvégezhető. A bőrpróba bevezetése és ezzel kapcsolatosan a hajfestés lelkiismeretes elvégzése után külföldi megfigyelők szerint egyetlen paramegbetegedés sem fordult elő.

A hajfestékrendelet előírja továbbá, hogy a paratoluiléndiaminnal készült hajfestőszerek parafeniléndiamint nem tartalmazhatnak, vagy ha tartalmaznak, akkor a hajfestőszertben meghatározott össznitrogénből számított parafeniléndiamin mennyisége nem haladhatja meg az 1%-ot.

A parafeniléndiamin kimutatása hajfestőszerekben

A parafeniléndiamint és paratoluléndiamint megkülönböztető reakciók, általában csak abban az esetben használhatók, ha a két diamino vegyület tisztán áll a vizsgálat rendelkezésére, a hajfestőszerekben levő egyéb anyagok zavaróan hatnak. A parafeniléndiamint paratoluléndiamin mellett *Griebel* és *Weiss* módszerével a következő módon mutathatjuk ki. A vizsgálandó oldatból néhány ml-t porceláncsészébe öntünk, hozzáadunk pár csepp tömény sósvat és vízfürdőn szárazra pároljuk, majd lehülés után egy-két csepp frissen készített vanillinreagenst csepegtünk hozzá. (A vanillinreagens a következő módon készül: 0,05 g vanillint 1 ml alkoholban oldunk, majd hozzáadunk 4 ml tömény sósvat.) A vanillinreagens pár cseppjétől a parafeniléndiamint tartalmazó oldat beszáritott maradéka vörös színűvé lesz, míg a paratoluléndiamin sárga színnel reagál a vanillinreagensre, ha paratoluléndiamin mellett parafeniléndiamin is van jelen, akkor ugyancsak piros a színeződés. A reakció azonban — mint fentebb említettük — csak akkor használható a két diamino vegyület megkülönböztetésére, ha ezek a vegyületek önmagukban állnak, de nem alkalmas a hajfestőszerekben való kimutatásra, mert a hajfestőszerekben levő egyéb anyagok a reakciót zavarják.

Violier és *Studinger* a következő eljárást javasolja a parafeniléndiamin kimutatására. A vizsgálandó hajfestőszer 15 ml-éhez annyi 10%-os sósvat adunk, amennyi ahhoz szükséges, hogy az oldat savanyú kémhatásúvá váljék. Az oldatot megszűrjük, a szüredék 10 ml-éhez 1—2 g porított nátriumacetátot szórunk. A nátriumacetát feloldódásáig rázzuk, majd miután feloldódott, lehütjük, a lehült oldathoz 3 csepp benzaldehydet csepegtünk és ismét összerázzuk. Parafeniléndiamin jelenlétében pelyhes csapadék válik ki, mely annál sűrűbb, minél több parafeniléndiamint tartalmaz az oldat; paratoluléndiamin olajcseppszerű kiválást ad. Megállapításaink szerint azonban a csapadékyszerű kiválás paratoluléndiamin esetében is gyakran olyan pelyhes, mint a parafeniléndiamin esetében, s így nem lehet eldönteni, vajon parafeniléndiamintól, vagy paratoluléndiamintól származik-e. Előfordul az is, hogy kisebb töménységnél csapadék nem is képződik.

Ha a parafeniléndiamin, valamint a paratoluléndiamin vizes oldatát sósvattal megsavanyítjuk, pár percig tartó kénhidrogén bevezetése után az oldat színe ibolyaszínre változik.

Úgy a parafeniléndiamin, mint a paratoluléndiamin adja a diamino vegyületekre általában jellemző anilinklórhidrát reakciót, melynek kivitele a következő: a vizsgálandó anyagot deszt. vízben feloldjuk és az oldatból 4—5 ml-t kémcsőbe öntünk, hozzácsepegtünk egy csepp 3%-os káliumpermanganát oldatot, összerázzuk, majd egy csepp 5%-os anilinklórhidrát-oldat hozzáadása után ismét összerázzuk; diaminovegyületek jelenlétében először zöld, majd kék színeződés áll elő. Hasonló kék színeződés mutatkozik, ha a kémcső tartalmához először egy csepp anilinklórhidrát-oldatot, majd összerázás után 1 csepp 10%-os vas III. klorid (ferriklorid) oldatot csepegtünk. Ezt a reakciót is a diaminovegyületek csak önmagukban adják, a hajfestékekben levő idegen anyagok zavaró hatása miatt a reakció nem alkalmas a hajfestőszerben levő diaminovegyületek kimutatására, méginkább alkalmatlan a megkülönböztetésre. Megfigyelésünk szerint, ha a parafeniléndiamin vizes oldatához néhány csepp tömény higany II. klorid (merkuri-klorid) oldatot adunk, fehér csapadék válik ki, míg a paratoluléndiamin nem ad csapadékot. A parafeniléndiamin és a paratoluléndiamin vegyületek külön-külön, e módszer által jól megkülönböztethetők, de a hajfestőszerben nem (l. fent), mert a hajfestőszer egyéb anyagai ezt a reakciót is zavarják.

A fenti eljárásokat tehát hajfestőszereknél az idegen anyagok zavaró hatása miatt nem lehet használni. A hajfestőszerekben a parafeniléndiamin jelenlétének kimutatására igen alkalmasnak találtuk a következő eljárást:

A hajfestőszerből 100 ml-es főzőpohárba pipettázunk 1 ml-t, hozzáadunk 1 ml jégecet. Ha a jégecet hozzáadására csapadék képződik, a csapadékot megsűrjük, kevés vízzel mossuk és a szüredéket vízfürdőn szárazra pároljuk, az ecetsav szagának teljes eltűnéséig. Lehűlés után hozzáöntünk 10 ml 96°-os alkoholt, 10 percig állni hagyjuk, majd üvegpálcával a szilárd részt szétynamkodjuk és szűrjük. A szüredékből kémesőbe pipettázunk 0,5 ml-t, hozzáadunk 5 ml desztillált vizet, majd egy csepp 5%-os anilinklórhidrátoldatot, összerázzuk és egy csepp 10%-os vas III. klorid (ferriklorid) oldatot és újra összerázzuk. Ha a hajfestőszert parafeniléndiamint tartalmazott, az oldat összerázás után azonnal zöld színbe megy át, majd megkékül; ha a hajfestőszemben csak paratoluléndiamin volt, akkor színváltozás nem lép fel. A reakció érzékenysége 0,1—0,2% parafeniléndiamin. A kék szín legnagyobb erőssége kb. 5 perc eltelte után mutatkozik, majd mintegy 30—45 percig állandónak tekinthető.

A fentebb ismertetett rendelt szerint a parafeniléndiamin-tartalomnak az össznitrogénből számítás útján történő meghatározása könnyen téves eredményekre vezethet. Ugyanis, ha a hajfestőszert parafeniléndiaminból a rendelkezés engedélyezett 1%-ot, vagy ennél kisebb mennyiséget tartalmaz, vagy esetleg nem tartalmaz parafeniléndiamint, hanem valamely más nitrogéntartalmú vegyületet (pl. paraamidofenolt, több-kevesebb ammóniát és az ammónia hatására képződött ammóniasókat stb.), akkor az össznitrogénből átszámított parafeniléndiamin mennyisége többszöröse lehet az 1%-nak, ami teljesen helytelen megállapításra vezet. Szükségesnek látszott tehát egy megbízhatóbb eljárás kidolgozása.

A parafeniléndiamin-tartalom meghatározása

A kék színeződés annál intenzívebb, minél nagyobb a hajfestőszert parafeniléndiamin-tartalma; megkíséreltük tehát ezt a jelenséget felhasználni a parafeniléndiamintartalom meghatározására.

Az eljárás a következő: a vizsgálandó hajfestőszerből 100 ml-es főzőpohárba pipettázunk mikropipettával 2 ml-t, hozzáadunk 2 ml jégecet és vízfürdőn szárazra pároljuk mindaddig, amíg az ecetsav szúrós szaga már nem érezhető. Kihűlés után a beszáradt réteg fölé 20 ml 96%-os etilalkoholt öntünk, 15 percig állni hagyjuk, miközben gumivégű üvegpálcával a beszáradt réteget az alkoholba dörzsöljük és 15 perc elmúltával szűrjük. A szüredékből 1 ml-t 100 ml-es főzőpohárba pipettázunk, melybe előzetesen 75 ml desztillált vizet öntöttünk. Üvegpálcával a folyadékot jól összekeverjük és ebből 25 ml-t színösszehasonlító kémesőbe pipettázunk. (A színösszehasonlító kémeső szintelen üvegből készült: hossza 180 mm, belső átmérője 20 mm.) A kémeső tartalmához adunk a fent leírt kvalitatív reakciónál ismertetett összetételű anilinklórhidrát oldatból 0,2 ml-t, összerázzuk, majd a vas III. klorid oldatból is 0,2 ml-t és újra összerázzuk. A vasklorid reagens oldat hozzáadása után azonnal megjelenik a zöld, majd kék színeződés (keves parafeniléndiamin jelenlétében csak zöld színeződés). Tíz perc eltelte után megfigyeljük a színerősséget, illetve összehasonlítjuk ugyanilyen színösszehasonlító kémesőben az előre elkészített, 1% vegytiszta parafeniléndiamint tartalmazó vizes oldát azonos módon készített preparátumának színerősségével. A színerősségösszehasonlítást célszerű fehér alapon végezni. Ha a vizsgálat tárgyát képező hajfestőszerből származó színösszehasonlító kémeső tartalmának színerőssége nagyobb, mint az összehasonlításra szol-

gáló 1% parafeniléndiamintól eredőé, akkor a hajfestőszer parafeniléndiamintartalma nagyobb 1%-nál, ellenkező esetben, ha a színerősség kisebb, a parafeniléndiamintartalom 1% alatt van.

Ha megállapítást nyert, hogy a hajfestőszer parafeniléndiamintartalma 1% alatt van, akkor a hajfestőszer ecetsavas bepárlása útján nyert megmaradt alkoholos szűrletből ismét 1 ml-t adunk 75 ml desztillált vízhez, majd ebből is 25 ml-t töltünk a színösszehasonlító kémcsőbe. Egyidejűleg az 1%-os parafeniléndiamintartalmú vizes oldat hasonlóan kezelt alkoholos szűrletéből 75 ml desztillált vizet tartalmazó 100 ml-es főzőpoharakba mikropipettából sorra bepipettázunk 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 és 0,9 ml-nyi mennyiségeket, majd a fentiek szerint járunk el és megállapítjuk, hogy a vizsgálandó hajfestőszert tartalmazó kémcső tartalmának színerőssége melyikkel egyezik meg. Pl. ha azt találjuk, hogy a színerősségegyezést pontosan az a kémcső mutatja, melynek tartalma 0,5 ml 1%-os parafeniléndiaminoldattal készült, akkor a hajfestőszer parafeniléndiamintartalma 0,5%. Ha a hajfestőszertől származó összehasonlító kémcső tartalmának színerőssége annál valamivel sötétebb, de nem éri el azt a színerősséget, melyet 0,7%-os parafeniléndiaminoldat adna, akkor 0,6% parafeniléndiamintartalommal kell számolnunk. A mérés pontossága 0,1—0,2%. Ha a hajfestőszer parafeniléndiamintartalma 1%-nál nagyobb, akkor a vizsgálandó hajfestőszerből 4 ml-t párolunk be vízfürdőn és 40 ml alkohollal oldjuk fel a bepárolt maradékot; a szűrletből 750 ml desztillált vízhez sorra 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 és 5 ml-t pipettázunk 1000 ml-es főzőpohárba, összekeverés után az ilyen hígítású oldatokból töltünk 25—25 ml-t a színösszehasonlító kémcsővekbe és a fent leírt módon járunk el. 1% parafeniléndiamintartalom felett a mérés pontossága 0,5%.

A hajfestőszerek parafeniléndiamintartalma legfeljebb 5%, ezért az összehasonlító vizsgálatot legtöbbször elegendő 5%-ig elvégezni.

IRODALOM

- (1) *A. W. von Hofmann*: Jahresberichte der Chemie 42, 1863.
- (2) FP 158558, 1883.
- (3) DRPP 47349, 1888, 51.073, 1889 stb.
- (4) *E. Erdmann*: Z. angew. Chem. 18, 1377, 1905.
- (5) *Cox*: Analyst, Dez, 1929, Dez, 1933, Jan, 1934, Juni 1935, Dez, 1935.
- (6) *Brandrowszki*: Dtsch. Chem. Ges. 27, 480, 1894.
- (7) *Ginzel*: Melliand Textilber. 29, 284, 1948.
- (8) *Wittenberger*: Seifen, Öle, Fette, Wasche 77, 314, 1951.
- (9) DRP 234.462, 1909.
- (10) *H. Meyers*: Chem. Ztg. 79, 765, 1929; Evans. Brit. P. 234971.
- (11) DRP 119.187.
- (12) *R. Heilingötter*: Parfümerie u. Kosmetik 4, 1954.
- (13) *Schneller*: Contribution a l'étude des teintures a base de paraphénylendamine, Dijon 1930 és *E. Sidi*, Les accidents cutanes des teintures. Paris 1945.
- (14) *Redgroove, Bari-Wools*: Hair Dye and Hair Dyeing, London 1939.
- (15) *Ingram*: Dermatoses from dyed hair Lancet 1935 II.
- (16) *Evans*: Hairdressing Preparations Jannaway 1946.
- (17) *Blaschko*: Dermatol. Zbl. 117, 176, 1914.
- (18) *Friederich*: J. f. Med. Kosmetik 53, 9, 1953; és *Ruther, Friederich*: Z. Haut-u. Geschlechtskrankh. Bd. XII. Heft 12.
- (19) *Peters—Milton*: Zbl. Haut-u. Geschlechtskrankh. 53, 328, 1936.
- (20) *E. Sidi*: Les accidents cutanes des teintures capillaires — Paris 1945.

Rovatvezető: GÁL ILONA

GILLES, K. A. ANKER C. A. WHEELER D. H. ÉS ANDREWS J. S.

A klórdioxidnak, mint lisztfehérítő szernek hatása búzalisztek lipidjaira.

(Some observations on the constitution of wheat flour lipids isolated from unbleached and chlorine dioxide-treated flours)

Cereal Chemistry, 35, 374, 1958.

Szabványos kiörlésű búzaliszteket különböző mennyiségű klórdioxiddal kezeltek. A kezelt és a kezeletlen liszteket pentánnal extraháltak, és a kapott lipidokat vákuumban koncentrálták alacsony hőmérsékleten. A kapott koncentrátumokat ezután ultraibolya és infravörös spektrofotometriás módszerekkel vizsgálták. Megállapították, hogy ellentétben az eddigi felfogásokkal, a klórdioxid kezelés nem változtatja meg lényegesen az esszenciális zsírsavakat a lipoidokban.

Lutter B. (Debrecen)

BAXTER J. E. ÉS HESTER E. E.

Szacharóze hatása a siker kialakulására és a fehérjék oldhatóságára őszi búzálisztkben.

(The effect of sucrose on gluten development and the solubility of the proteins of a soft wheat flour)

Cereal Chemistry 35, 366, 1958.

15 és 30% szacharóze adagolása megnövelte a tészta kialakulásának az idejét a mixográfban. 60 és 120% adagolása esetén a tészta kialakulása elmaradt.

Ecetsavas kivonással kapott lisztfrakciók mennyiségét nem változtatta lényegesen a szacharóze adagolásra, azonban a siker mennyisége kismértékben csökkent, és növekedett az oldható fehérjék mennyisége. A kísérleti adatok szerint azonban kérdéses az, hogy valóban a cukor peptizáló hatása a döntő. A kísérleteknél ugyanis lényegesen nagyobb víz-

mennyiséggel dolgoztak mint a szokásos tésztakészítésnél, és ha a vízmennyiségeket csökkentették, akkor azt tapasztalták, hogy az oldható fehérje mennyisége is csökkent. Valószínűnek látszik ezért, hogy nem annyira a peptizáló hatás a lényeges, hanem inkább az, hogy a nagyobb mennyiségű cukor erősebb vízelvonó hatást fejt ki, amelynek következtében a siker kialakulása kisebb mérvű.

Lutter B. (Debrecen)

Angol analitikusok által ajánlott új módszerek az árpa csírázóképeségének megállapítására.

Die Brauerei 5, 22, 1959.

A Journal of the Institute of Brewing című lapban az Analysis Committee a következő módszereket ajánlja az árpa csírázóképeségének százalékszerű megállapítására:

1. A festési módszerhez kétféle festéket használnak. A trifeniltetrazóliumot és a jódnitrotetrazóliumot. E festékek valamelyikével megfestett szemek közül a sérült szemek, melyeknek gyökérzete élettelen, festéket nem vesznek fel, ennek ellenére továbbra is csírázóképesek maradnak.

2. Az ún. hidrogénhiperoxidos módszerrel 200, v. 500 db árpaszemet 2 napra 200 ml mennyiségű 0,75%-os H₂O₂-ban áztatták. Leszűrték, majd rövid pihentetés után ismét egy napig áztatták. 72 óra elteltével megszármolták a kicsírázott magvakat. Így megállapíthatják a kicsírázott és nedvű szemek százalékarányát. A ki nem csírázott szemeket új eljárásnak vetették alá: a magokról a pelyvát lándzsaalakú tüvel eltávolították, majd egy napra nedves homokra v. nedves szűrőpapírra helyezték. Így egy nap alatt kiszámítható a megmaradt szemek százaléka is. Lényeges, hogy a kísérletek ideje alatt a hőmérséklet 20 C fok legyen.

Horák L. (Budapest)

ÉLELMISZERVIZSGÁLATI KÖZLEMÉNYEK

FIGYELŐ

(GYAKORLATBÓL A GYAKORLATNAK...)

TEJIPAR

Yoghurt-aludttej

A yoghurt zsírtartalmát a M. SZ. 12258 szabvány 5%-ban, a yoghurt-aludttej zsírtartalmát pedig 3,5%-ban állapítja meg. Ennek ellenére egyes tejipari vállalatok a szabvány előírásait nem veszik figyelembe és a yoghurt-aludttejet yoghurt címkével látják el. Bár ár szempontjából ez nem jelent visszaélést, mégis a fogyasztóközönség megtévesztését jelenti s így kifogás alá esik.

(B. J.)

Habtejszín

A Fővárosi Vegyészeti Intézet által Balassagyarmaton tartott ellenőrzés során a Vendéglátóipari Vállalat cukrász üzemében kifogásolták a helybeli Tejüzemből származó habtejszint, mert a sütemények készítésénél a vajkrém gyártáshoz előállított hab állománya nem volt elég habszerű, sőt inkább nehéz, vajszerű volt. Ez az eset gyakran fordul elő. A kifogásolás oka a magas zsírtartalom volt, ezért nem volt megfelelő a hab. A vizsgálat szerint a tejszín zsírtartalma 51,06% volt. A szállító tejüzem nemcsak a feldolgozó cukrászüzemnek okozott kárt, hanem önmagának is, ami a Vállalatnál az idők folyamán komoly veszteség jelentkezésében nyilvánulhat meg.

(B. J.)

Üdítőitalok

A Fővárosi Ásvány- és Szikvízüzem a narancsízű üdítőital gyártmányát ezideig „Bambi” elnevezéssel hozta forgalomba. Az árut a jövőben „narancsízű üdítőital” címkével látja el és olcsóbb árért hozza forgalomba.

(K. J.)

BORIPAR

Pezsgő — habzóbor

Az Állami Pincegazdaság budafoki üzemében pezsgő-bemutatót rendezett, ahol a hazai gyártmányú pezsgőfajtákat számos külföldi eredetű pezsgő-mintával (szovjet, ausztráliai, csehszlovák, román, bulgár és osztrák) hasonlították össze. A kialakult véleményeket és észrevételeket a jövőben a pezsgőgyártásnál figyelembe fogják venni.

(K. J.)

Méz

Az Országos Méhészeti Szövetkezeti Központ külföldi eredetű (mexikói) mézet importált. Bár a méz érzékszervi és kémiai jellemzői nem teljesen

azonosak a magyar mézszabvány szerinti I. oszt. méznek megfelelő értékekkel, a méz I. oszt. méznek minősítendő. Megjegyezzük, hogy a vállalat csak üzemi feldolgozásra hozza ezt az árut forgalomba.

(K. J.)

ÉDESIPAR

Új gyártmányok

Az édesiparban folyó évben is tovább szélesítették a választékot s már eddig is számos gyár több új gyártmányát fogadta el a kereskedelem.

A Győri Keksz és Ostyagyár hét új készítménye kerül forgalomba. Az „Úti csomag” elnevezésű töltött ostya 100 g tisztasúlyban készül. Két-két három töltött ostyalapot tartalmazó s burkoló címkével átkötött csomagot csoportosan csomagolnak. A három töltött ostya tölteléke változó. Az egyik lap három rétegű tölteléke közül kettő narancsos s egy kakaós ízű, a második mindhárom rétege barackos, a harmadik ostyaszelet két tölteléke citromos s egy mogyoros. A töltelékek részben zsírkrémszerűek, részben nугatosak. A nугatos töltelék tartalmazhat: barackmagot, madimót, kakaót és földimogyorót. Csomagonként a súlytűrés $\pm 8\%$. 20 csomagnál, melyet gyűjtőcsomagolásként alkalmaznak a súlytűrés már csak $\pm 3\%$.

Hajó, Banán és Óriás rúd elnevezéssel új töltött ostyaalakzatok készülnek. A „Hajó” 2 cm magas s 7,5 cm hosszú hajó alakú ostyahüvely, melyet megfelelően habosított barackmagot, napraforgómagbelet és kakaót tartalmazó nугatos töltelékkel töltenek. Az ostyahüvelyt ostyalappal fedik s egyharmad részt csokoládés (pormassza) mártóanyaggal vonják be. Ízesítése kellemes vaníliás karamelles. A töltelék aránya legalább 62%. A súlytűrés darabonként $\pm 15\%$, 50 darabos gyűjtőcsomagolásnál $\pm 5,0\%$.

Az „Óriás rúd” 21 cm hosszú s két fél részből összeállított 1,9 cm átmérőjű fatűrös formájú mézes tojáshabos töltelékkel töltött ostyaalakzat. A töltés mértéke, legalább 88%. Súlytűrés darabonként $\pm 15\%$, 50 darabos gyűjtőcsomagolásnál $\pm 5,0\%$.

A „Banán” 10,5 cm hosszú, 1,7 cm vastag banánra emlékeztető ostyahüvely mézes tojáshabos töltelékkel töltve, ostyalappal fedve s egyharmad részig csokoládés mártóanyaggal bevonva. A töltelék aránya legalább 60,0%. A készítmény íze kellemes mézes zamatú. Súlytűrés darabonként $\pm 15,0\%$, 90 darabos gyűjtőcsomagolásnál $\pm 4,0\%$.

A Győri Keksz és Ostyagyár „Sós uzsonna keksz” néven új lisztesárut hoz forgalomba. A sós keksz $5,5 \times 7,5 \times 0,7$ cm méretű, hullámos szélű szűrt tészta darab, melynek felületén a ráhintett sókristályok csillognak. Darabszáma 85—95 db/kg. Állaga omlós, íze fűszeres, nyhe sós zamattal. A készítmény sótartalma 2,5%. Szavatossági ideje 90 nap.

„Sós teasütemény keverék” elnevezéssel forgalombakerülő készítmény vajjas, köménymagos és sajtos ízű omlós sóstészta süteményeket tartalmaz. A vajjas süteménydarabok kerek s 1 kg-ban 210 darabot tartalmaznak. A köménymagos ízesítésű darabok rombold alakúak, darabszámuk 230 db/kg. A sajtos ízesítésűek téglány alakúak, 175 db/kg. darabszámmal. Zsírartalmuk 26,0—28,0%, sótartalmuk 2,3%.

„Éva torta” elnevezéssel 1,8 cm magas nyolcszögletű, párizsikrémmel töltött csokoládéhüvely-desszert kerül forgalomba, csokoládé mennyisége legalább 40,0%. A megengedett súlytűrés darabonként $\pm 5,0\%$.

A Szerencsi Csokoládégyár az elmúlt hónap alatt két új gyártmányt mutatott be. Mindkettőt a kereskedelem forgalombahozatalra alkalmasnak tartotta. „Cuki karamella” elnevezéssel zselatin és gumiarabikum tartalmú karamella kerül forgalomba. A cukorkák mérete $25 \times 17 \times 6$ mm. Négy színben készül. A zöld színű cukorkák ananász, a fehér színűek cit-

rom, a narancssárga színűek narancs, a málnapiros színűek málna zamatúak. A készítmény képlékeny, kissé gumis állagú, darabszáma 212 db/kg, borkő-savtartalma 1,1%. Kettős paraffinált papírban kerülnek forgalomba.

A „Dió drázsé” darabos diót tartalmaz, csokoládé bevonattal. A dió korpusz mennyisége legalább 30,0%, a csokoládé aránya legalább 32%. Darabszáma 680 szem/kg.

(R. L.)

Cukoralakzatok

A szövetekezeti cukrászüzemek húsvétra cukoralakzatokat készítettek. Az alakzatokat forgalombahozatal előtt be kell mutatni a kereskedelemnek, mely csak az alábbi jellemzők esetén adja meg az árusítási engedélyt. Csomagolás: Alumíniumfóliába gyűrődés mentesen csomagolva, a száj, szem, fil stb. részek fémlakkal vagy kopállakkal tetszetősen festve. Minden darabon megfelelően felerősített címkén a gyártó nevét, a fogyasztói árat s „cukorból készült” megjelölést kell feltüntetni. Az egyes alakzatokat egyenként selyempapírba kell csomagolni. A cukoralakzatok talpa lehet nyitott vagy keménypapírlemezzel takart. A cukoranyagot édesipari eszenciákkal zamatosíthatják.

(R. L.)

Csokoládésárúk

Több csokoládésáru a nyári melegben gyakran már egy két hét alatt íz és szagelváltozást szenved. Ezek szokszor olyan mértékűek, hogy az áru már szavatossági idején belül sem hozható forgalomba. Ilyen készítmények többek közt: a Kedvenc szelet, édes teasütemény, tejszokoládé, gyümölcses, olajosmagvakkal dúsított csokoládé stb. Az ipar és kereskedelem most készíti azoknak a cikkeknek a jegyzékét melyeknek gyártását május hó elseje után az ipar megszünteti s az újbóli gyártást csak szeptember elsején kezdi meg. Javaslatokat szívesen fogadnak.

(R. L.)

Rágógumi

Az import rágógumi forgalombahozatalával bebizonyosodott, hogy a hazai fogyasztók is szívesen vásárolnak rágógumit. A Győri Keksz és Ostyagyár csehszlovák tapasztalatok alapján rövidesen megkezdi a gyártást. A bemutatott előminták megfelelő minőségűek voltak. A különböző ízek különböző színben kerülnek forgalomba.

(R. L.)

Dextróz

Külföldön a keményítőcukrot, közismert nevén krumplicukrot lassan kiszóritja a kristályos dextróz. A Demecseri Keményítőgyár dextróz készítménye után most a Zamat Kávészer és Édesiparigyar is megkezdte a gyártását. A készítmény dextróz tartalma legalább 86,0%.

(R. L.)

Kávé

A kereskedelem és ipar képviselői megegyeztek abban, hogy a jövőben világosabb színűre pörköljük a kávé. A pörkölés mértékének ellenőrzésére jellemmintákat készítettek. Mind a pörkölés alsó, mind felső határának ellenőrzésére készült etalon. A megegyezéssel egyidejűleg a kereskedelem rendelkezést adott ki, melyben megtiltotta a vendéglátóipari üzemeknek, hogy a kávé utánpörköljék.

Január hónapban a pörkölt kávé az alábbi keverésben került forgalomba: Santos 80%, Etióp kávé 20%.

(R. L.)

Fagylalt

A Csemegekereskedelmi V. új fagylaltkészítményeket hozott forgalomba. A „Jégkrém rúd” csokoládés mártóanyaggal bevont hengeralakú tejszínűs fagylalt. A „Jégkrémtorta” tejszínhabbal dúsított torta alakú, tejszínhabbal díszített fagylalt, kerek tortadobozba csomagolva. Mindkét készítmény állományának stabilizálására monogliceridet használnak.

(R. L.)

FŰSZEREK

Vanília

A közelmúltban e rovatban megjelent tájékoztatás szerint, a szálanként, szabadon árusított vaniliánál a minőségi értécsökkenés mellett — a beszáradásokra hivatkozással — a fogyasztói árnál sok visszaélesi lehetőség állt fenn. Számos, jogos kifogás után, ezen változtatott az a helyes intézkedés, hogy ezután nettó 10 g-os előrecsomagolásban (celofán fiolákban) kerülhet csak a vanília kiskereskedelmi forgalomba. Minden csomagolási egységen fel kell tüntetni a tisztasúlyt, a fogy. árat Ft. (10 g. 9,— Ft) a szavatossági időt és a csomagolás napját. Az előrecsomagolást az ÉCSV. végzi. Az ilyen csomagolás a kiszáradástól is jobban védi az árut, de elmulaszthatatlan, hogy a kiskereskedelemben mindenkor jól záródó üvegekben, vagy szagmentes, jól záródó dobozban tartsák a vanília fiolákat.

(S. L.)

KOZMETIKA

Régi hiányt pótol a Magyar Forradalmi Munkás Paraszt Kormány 8/1959. II. 12. sz. rendelete a kozmetikai készítmények előállításáról és forgalombahozataláról, valamint ezt követően az Élelmezésügyi Miniszter 1/1959. II. 22. sz. rendelete az előbbi Kormányrendelet végrehajtásáról. Felsorolja milyen készítmények tartoznak a rendelet hatálya alá, hogyan kell gyártási engedélyt szerezni, előírja a kozmetikai készítmények kötelező ellenőrzését, felsorolja azokat az eseteket, amelyek szabálysértésnek minősülnek. Mellékletében megtaláljuk azoknak a festékeknek a névsorát, melyek 1960. XII. 31. után kozmetikai készítmények színezésére felhasználhatók. Kivétel a szárvíz és a fogkrém, melyeknek színezésére csak olyan festéket szabad felhasználni, amelyik élelmiszer festésére is megengedett.

(H. L.-né)

Szappan

Még mindig sok a kis súlyú (90—92 g illetve 149—150 g) és kevés zsírsavtartalmú (72—75%-os) pipereszappan. Különösen a Klub, Bohém, Lanolin, Dominó, Calita, Elida-szappanok között fordult elő. Az Elida 1/10-es Favorit szappan felülete a csomagolásra felhasznált sötétkék csomagolópapírtól kék színű.

(H. L.-né)

Fogkrém

A belföldi fogkrémek konzisztenciája nem kifogástalan, a tubus nyakán kemény dugó keletkezik, ezért a fogpasztát kezdetben alig lehet kinyomni. Állandó panasz a közönség részéről, hogy habzó fogkrémet nem lehet kapni. A Dentofil fogkrém habtfogata az utóbbi időben 0—40 ml között változott, a régebben lált 140—200 ml helyett.

(H. L.-né)