

11. 6.

ÉLELMISZERVIZSGÁLATI KÖZLEMÉNYEK

**BUDAPEST FŐVÁROS VEGYÉSZETI ÉS ÉLELMISZERVIZSGÁLÓ INTÉZETE
ÉS A MEGYEI ÉS VÁROSI MINŐSÉGVIZSGÁLÓ INTÉZETEK KÖZLÖNYE**

Szerkeszti a szerkesztőbizottság

Kottász József szerkesztő (Budapest)

Pehér Tiborné (Budapest)

Lóránt Béla (Budapest)

Horváth György (Keckskemét)

Ravasz László (Budapest)

Kacs Kovács Miklós (Pécs)

Szende László (Budapest)

Kismarton Károly (Miskolc)

Telegdy-Kováts László (Budapest)

Lindner Károly (Budapest)

Vajda Ödön (Budapest)

Vas Károly (Budapest)

Élelmiszertudományi
Intézet
Budapesti. K. Gyűjteményi
Könyvtár

TARTALOM

<i>Telegdy Kováts László, Örsi Ferenc és Rásky Klára:</i> Tejsav képződés kinetikájának vizsgálata glükóz és fruktóz bomlásánál lúgos közegben ..	193
<i>Spanyár Pál és Blazovich Márta:</i> Fűszerpaprika kapszaicintartalmának meghatározása rétegekromatográfiás úton ..	196
<i>Gál Ilona, Vajda Ödön és Békés Imre:</i> A kannabidiolsav néhány tulajdonságának vizsgálata élelmiszertartósítási szempontból ..	208
<i>Jáky Miklós:</i> Zsír-savmetilészterek képződésének reakciómechanizmus vizsgálata. (Gyors metilezési eljárások gázkromatográfiás célra)....	217
<i>Biró Géza:</i> Az <i>Escherichia coli</i> meghatározásának problémái az élelmiszerbakteriológiában ..	229
<i>Csonti Ferenc, Mindszenty László, Baron Ferenc, Petheő Gábor és Csiszár Béla:</i> Klórozott szénhidrogén-maradékok vizsgálata élelmiszerekben. (I. – II. alap- és összetett élelmiszerek) ..	234
<i>Aczél Attila:</i> Kémiai folyamatok hatása a tárolt paradicsomsűrítmény színére II. Karotinoidok változása tárolás folyamán ..	246
<i>Hegedűs Mihály:</i> Élelmiszerfehérjék biológiai értékének meghatározása ..	252
Könyv és lapszemle ..	207, 228, 233, 256

A dolgozatokat lektorálták: dr. Cielezky Vilmos, dr. Gál Ilona, dr. Kottász József, Lóránt Béla, dr. Sándor Zoltánné, Dr. Telegdy Kováts László, dr. Vámos Gyula és Dr. Vas Károly.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Телегди Ковач, Л., Ёрши, Ф. и Рашки, К.</i> : Изучение кинетики образования молочной кислоты при расщеплении глюкозы и фруктозы в щелочной среде	193
<i>Шпаняр, П. и Блазович, М.</i> : Определение содержания капсаицина в пряном перце помощью слоистой хроматографии	196
<i>Гал, И., Вайда, Ёд. и Бекеш, И.</i> : Исследование некоторых свойств каннабидиоловой кислоты с точки зрения консервирования пищевых продуктов	208
<i>Яки, М.</i> : Исследование механизма реакции образования метилового эфира жирной кислоты. (Быстрый способ метилирования для целей хроматографии)	217
<i>Биро, Г.</i> : Проблемы определения <i>Escherichia coli</i> в бактериологии пищевых продуктов	229
<i>Чонти, Ф. Миндсенты, Л., Барон, Ф., Пэтъё, Г. и Чисар, Б.</i> : Испытание остатков хлорированных углеводов в пищевых продуктах	234
<i>Ацел, А.</i> : Влияние химических процессов на цвет храненного томатного концентрата II. Изменение каротиноидов в течении хранения	246
<i>Хегедюш, М.</i> : Определение биологической ценности белков пищевых продуктов	252

INHALT

<i>Telegdy Kováts, L., Örsi, F. und Rásky, K.</i> : Über die Kinetik der Milchsäurebildung bei Zersetzung von Glykose und Fruktose in alkalischem Medium	193
<i>Spanyár, P. und Blazovich, M.</i> : Bestimmung des Capsaicingehaltes von Gewürzpaprika vermittels Dünnschichtchromatographie	196
<i>Gál, I., Vajda, Ö. und Békés, I.</i> : Prüfung einiger Eigenschaften der Cannabidiolsäure von dem Standpunkte der Lebensmittelkonservierung	208
<i>Jáky, M.</i> : Über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Fettsäuremethylestern. (Rasche Methylierungsverfahren für gaschromatographische Zwecke)	217
<i>Bíró, G.</i> : Probleme der <i>Escherichia coli</i> Bestimmung in der Lebensmittelbakteriologie	229
<i>Csonti, F., Mindszenty, L., Baron, F., Petheő, G. und Csiszár, B.</i> : Untersuchung von chlorierten Kohlenhydrogen-Rückständen in Lebensmitteln. (I – II. Einfache und zusammengesetzte Lebensmittel)	234
<i>Aczél, A.</i> : Einfluss chemischer Vorgänge auf die Farbe von gelagerten Tomatenkonzentraten II. Änderung der Carotinoide während der Lagerung	246
<i>Hegedüs, M.</i> : Bestimmung der biologischen Wertigkeit von Lebensmitteliweiss	252

Tejsav képződés kinetikájának vizsgálata glükóz és fruktóz bomlásánál lúgos közegben

TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ, ÖRSI FERENC, RÁSKY KLÁRA
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék

Érkezett: 1969 június 18.

Prey és mkt. [1], majd *Weidenhagen és Stelzig* [2] igazolták, hogy mind lúgos, mind savas közegben a tejsav a glükóz és fruktóz elbomlásánál jelentős mennyiségben keletkezik. A tejsavképződés intermedijere a metilglüoxal, amely a hexózok elbomlásánál képződő triózekből keletkezik. *Kenner és Richards* [3] felhívták a figyelmet arra, hogy a β -D-glükoszaharinsav lúgos közegben tejsavvá bomlik, tehát a tejsavképződés más útja is elképzelhető.

Mivel a bomlás kinetikus viszonyait részletesen nem vizsgálták, célul tűztük ki a tejsav képződési kinetikája vizsgálatát glükózból, fruktózból, glicerin-aldehidből, dihidroxiacetonból és metilglüoxalból kiindulva abban a reményben, hogy a kinetikus viszonyok feltárása hozzájárul a mechanizmus tisztázásához is. Fenti vegyületekből 0,1 és 0,2 mol/liter koncentrációjú oldatot készítettünk és 0,1 0,2 és 0,3 mol/liter koncentrációjú nátriumhidroxidoldat egyenlő térfogathoz kevertük. Az elegyet ultratermosztátban tartottuk, pH-ját OP 401/1 típusú pH mérővel ellenőriztük és 1 mol/liter koncentrációjú nátriumhidroxid oldat adagolásával állandó értéken tartottuk. A levegő oxigénjének zavaró hatását nitrogén átbuborékolatásával küszöböltük ki.

Időnként kivett 1 ml mintát 1 ml 1 mol/liter koncentrációjú sósavoldattal megsavanyítottuk és 10 μ -l Kiesegel G-ből készült 20 \times 20 cm-es rétegre vittünk fel, majd butanol: aceton: víz: ecetsav = 40:50:9:1 térfogatarányú elegyével kifejlesztettük. A megszáritott kromatogramot olyan 10%-os káliumhidroxid oldattal permeteztük be, amely 1% káliumpermanganátot is tartalmazott. A tejsav és egyéb oxidálható vegyületek foltjai rózsaszín alapon sárga foltokként jelentek meg. A foltok nagyságát lemértük és az ugyanazon lemezre felvitt ismert mennyiségű tejsavból kapott folt nagyságok lemérésével kalibrációs görbét készítettünk, amely alapján az ismeretlen tejsav mennyiségét meghatároztuk.

A tejsav időbeli változását kifejező görbe kezdeti lineáris szakaszának meredekségét fogadtuk el a reakció sebességének és a kiindulási koncentráció felhasználásával, elsődrendű reakció feltételezése mellett a reakció sebességi állandóját kiszámítottuk.

A 0,05 és 0,1 kezdeti koncentrációnál kapott reakciósebességi értékek a hibahatáron belül állandóak voltak és így az elsődrendű reakció feltételezése helyesnek bizonyult.

A lúgkoncentráció logaritmus és a reakciósebességi állandó logaritmus közötti összefüggést lineárisnak találtuk, a kísérleti pontokat legjobban közelítő egyenes meredeksége metilglüoxal esetében $2,5 \pm 0,1$, míg glükóz, fruktóz, glicerin-aldehid és dihidroxiaceton esetében $2 \pm 0,2$ volt.

Mivel a tejsavképződés sebessége jelentősen különbözött a különböző vegyületekből kiindulva, a vizsgálatot metilglüoxal esetében 22–30–40 C°-on, glicerin-aldehid és dihidroxiaceton esetében 60–65–70 C°-on, míg glükóz és fruktóz esetében 70, 75, 80, ill. 75–80–85 C°-on végeztük.

A különböző hőmérsékleten mért reakciósebességi állandók logaritmusát a Kelvinfokban kifejezett hőmérséklet reciproka függvényében ábrázoltuk és a kísérleti pontokat legjobban közelítő egyenes egyenletét a legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk. Az eredmények összehasonlítására meghatároztuk a 100 C°-os hőmérsékletre extrapolált reakciósebességi állandókat és az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az egyenesek meredekségéből a reakciók aktiválási energiáját számítottuk ki és az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

Tejsavképződési reakciók sebességi állandója 100 C°-on

1. táblázat

Kiindulási vegyület	Reakciósebességi állandó 1/perc		
	0,05	0,11	0,15
	mol/liter lúgkoncentrációnál		
Metilglioxal	5,4	35,5	91,2
Dihidroxiaceton	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$33,1 \cdot 10^{-2}$	$74,1 \cdot 10^{-2}$
Glicerinaldehid	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$11,5 \cdot 10^{-2}$	$34,7 \cdot 10^{-2}$
Glükóz	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$14,8 \cdot 10^{-2}$
Fruktóz	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$24,6 \cdot 10^{-2}$

Tejsavképződési reakciók aktiválási energiája

2. táblázat

Kiindulási vegyület	Aktiválási energia kkal/mol		
	0,05	0,11	0,15
	mol/liter lúgkoncentrációnál		
Metilglioxal	23	24	23
Glicerinaldehid	29	32	30
Dihidroxiaceton	28	30	33
Glükóz	23	29	28
Fruktóz	22	27	29

Az 1. táblázatból látható, hogy a tejsavképződés sebessége metilglioxalból mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint a többi vizsgált vegyület esetében, amely tehát érthetővé teszi, hogy lúgos közegben metilglioxalt csak nyomokban lehet kimutatni és alátámasztja azt a feltevést, hogy a tejsav a cukorbomlásnál metilglioxalból keletkezik.

A megvizsgált triózok közül a dihidroxiacetonból, a megvizsgált hexózok közül a fruktózból képződik tejsav nagyobb sebességgel. Ez alátámasztja azt a feltevést, hogy a reakció első lépése mindkét esetben enolizáció és az enolképződés határozza meg a reakció sebességét. Alátámasztja ezt a feltevést az aktiválási energiák értéke is. Metilglioxalból a tejsavképződés aktiválási energiája mintegy 23–24 kkal/mól. Ez megegyezik a glükóz és fruktóz esetében 0,05 mol/liter lúgkoncentrációnál tapasztalt értékkel, ami azt mutatja, hogy ebben az esetben a sebességet meghatározó lépés a tejsav képződése metilglioxalból és érthető, ha figyelembe vesszük, hogy a tejsavképződés sebességi állandója a lúgkoncentráció 2,5 hatványa szerint csökken metilglioxal esetében és a többi esetben csak 2. hatvány szerint.

A triózok esetében és a vizsgált hexózoknál nagyobb lúgkoncentrációnál az aktiválási energia 30, ill. 28 kkal/mol érték, amely megegyezik az enolizáció aktiválási energiájával.

Az eredmények azt mutatják, hogy a hexózek lúgos cukorbomlásánál is — éppúgy mint azt korábban a fruktóz karamellizációjánál megfigyeltük [4] — a hexózomolekula elbomlása triózekra a 3-dezoxi-hexozoszon intermedieren keresztül következik be, akár úgy, hogy a 3-dezoxi-hexozoszon elbomlik glicerinaldehidre és metilglioxalra, akár úgy, hogy metaszaharinsav képződik és ez bomlik tejsavvá és glicerinaldehidre.

IRODALOM

- [1] *Prey, V. és mtk.*: Monatshefte 82, 856, 1951., 83, 65, 1952., 84, 551, 1953.
[2] *Weidenhagen, K. és Stelzig, C.*: Zucker. 12, 244, 1956.
[3] *Kenner, J. és Richards, G. N.*: J. Chem. Soc. 1784, 1954.
[4] *Telegdy Kováts L. és mkt.*: Nahrung. 12, 219, 1968.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ГЛЮКОЗЫ И ФРУКТОЗЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Л. Телегди Ковач, Ф. Ёрши, и К. Раши,

Результаты показывают, что гексозы и при щелочном расщеплении сахара — подобно как это наблюдали раньше при карамеллизации фруктозы — расщепление молекул гексозы на триозу происходит через 3 — дезокси гексозосон интермедий, или так, что 3 — дезокси — гексозосон расщепляется на глицериновые альдегиды и метилглиоксал, или так, что образуется метасахариновая кислота, которая потом расщепляется на молочную кислоту и на глицериновую кислоту.

ÜBER DIE KINETIK DER MILCHSÄUREBILDUNG BEI ZERSETZUNG VON GLYKOSE UND FRUKTOSE IN ALKALISCHEM MEDIUM

L. Telegdy Kováts, F. Örsi und K. Rásky

Die Ergebnisse beweisen, dass der Zerfall des Hexosemoleküls zu Triosen auch beim alkalischen Zuckerabbau von Hexosen über das intermediäre 3-Desoxy-Hexoson erfolgt — ähnlich wie dies bereits früher bei der Karamelisierung der Fruktose beobachtet wurde — entweder so, dass das 3-Desoxy-Hexoson zu Glycerinaldehyd und Methylglyoxal zerfällt, oder auf die Weise, dass sich Metasaccharinsäure bildet, die dann zu Milchsäure und Glycerinaldehyd zerfällt.

ON THE KINETICS OF LACTIC ACID FORMATION DURING GLUCOSE AND FRUCTOSE BREAKDOWN IN AN ALKALINE MEDIUM

L. Telegdy Kováts, F. Örsi and K. Rásky

It has been shown that the fragmentation of hexoses to trioses takes place in an alkaline medium through the intermediate 3-deoxy-hexosone — similarly to the pathway of fructose breakdown in caramelisation. The 3-deoxy-hexosone either yields glyceraldehyde and methylglyoxal by direct cleavage or first isomerisation occurs and the formed metasaccharinic acid degrades to lactic acid and glyceraldehyde.

Fűszerpaprika kapszaicin-tartalmának meghatározása rétegekromatográfiai úton

SPANYÁR PÁL és BLAZOVICH MÁRTA

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1968. december 22.

A fűszerpaprika kapszaicin-tartalmának meghatározására eddig a fotometriás eljárások mutatkoztak a legalkalmasabbaknak. E módszerek a kapszaicin valamely színreakcióján alapulnak, reagensként *North* [1] és *Hippenmeier* [2] foszformolibdénsavat, *Benedek* [3, 4] vanádiumoxikloridot, *Schulte* és munkatársai [5] és *Spanyár* és munkatársai diazotált [6, 7] szulfanilsavat, *Holló* és munkatársai [8] dibromkinonklórimidet ajánlanak.

Valamennyi fent említett módszer többé kevésbé alkalmas kapszaicin meghatározására, de közös hibájuk, hogy nem elég érzékenyek, és ezért kb. 10 mg/100 g-nál kisebb kapszaicin-tartalmú fűszerpaprikaőrlemények vizsgálatára nem használhatók. A legkiválóbb fűszerpaprikaőrlemények kapszaicin-tartalma gyakran esik 10 mg/100 g alá, s a 10 mg alatti különbségek is szerepet játszanak a minősítés szempontjából. Ezért szükségessé vált egy olyan kapszaicin-meghatározási módszer kidolgozása, mellyel lehetőleg rövid idő alatt, ipari laboratóriumokban is hozzáférhető eszközökkel, kisebb (1–10 mg%) kapszaicin-tartalmú minták is elemezhetők.

Valamennyi színreakcióhoz kapcsolt módszer biztonságos alkalmazásának előfeltétele, hogy a kapszaicint a paprikában levő festékanyagoktól és egyéb zavaró anyagoktól megtisztítsuk. Az eddig erre a célra használt oszlopkromatográfiai és extrakciós eljárások igen hosszadalmasak, és sokszor nagy kapszaicin veszteségekkel járnak. A papírkromatográfiai eljárásoknál (*Waldi* [9]) a paprikából a kapszaicinnal együtt kiextrahált zsír a foltok elnyúlását és farokképződést eredményez.

Az utóbbi években egyre elterjedtebben használják kapszaicin tisztítására a rétegekromatográfiai elválasztást. (*Teichert* et al. [10], *Heusser* [11], *Friedrich* és *Rangoonwala* [12]). A szerzők a legkülönbözőbb adszorbenseket, futtatókeverékeket és előhívókat ajánlják, de a kromatográfiai elválasztást általában nem követi mennyiségi meghatározás, csak minőségi kimutatás. Mennyiségi meghatározást rétegekromatográfiai tisztítás után, csak *Heusser* [11]-nél találunk, módszere azonban csak igen magas kapszaicin-tartalmú (500–1000 mg/100 g) minták elemzésére alkalmas, mert az 1 rétegre felvitt extraktnak legalább 100 µg kapszaicint kell tartalmaznia.

Az ismertetett rétegekromatográfiai eljárások közös hibája, hogy megfelelő érzékenységű előhívó hiányában viszonylag igen sok kapszaicint kell a rétegre felvinni, és ehhez kis kapszaicin-tartalmú mintákból nem lehet elég tömény extraktot készíteni.

Feladatunknak tekintettük egy olyan rétegekromatográfiai eljárás kidolgozását, mely egyrészt 1–10 mg/100 g alatti kapszaicin mennyiség meghatározására alkalmas, másrészt a 10 mg/100 g-nál nagyobb mennyiségeket az eddigi módszereknél gyorsabban, de hasonló pontossággal határozza meg.

E célra kerestünk megfelelő adszorbenst, futtatókeveréket és elég érzékeny előhívó reagenst.

1. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Adszorbensek

Az ajánlott adszorbensek közül 3 féle rétegencyag került kipróbálásra:

MN poliamid—DC 11, víz, dioxán (2:1) futtatóval. Ezen rétegen a kapszaicin feltja előhívás után nem jött elő, valószínű, hogy a frontvonallal együtt futott és az előhívóval való bepermetezés után itt elmosódott csik alakjában vált láthatóvá.

MN Kiesegel N—HR (UV 254), kloroform, metanol, ecetsav (95:5:1) futtatóval. A kapszaicin a paprikában levő festékanyagoktól jól elválasztható, a festék csaknem teljes mennyiségében a frontvonallal fut, a kapszaicin R_f -értéke: 0,75.

Kiesegel G a következő fejezetben felsorolt futtatókeverékekkel. Az előző rétegencyaghoz hasonló, jó elválasztást kaptunk.

Mivel a Kiesegel G egyszerűbben hozzáférhető, könnyebben beszerezhető, mint az MN Kiesegel N—HR/UV 254, további kísérleteinkhez 0,25 mm rétegvastagságú Kiesegel G rétegeket használtunk.

Futtatókeverékek

Az irodalomban leírt futtatók közül kapszaicin elválasztására a fűszerpaprikában levő festék és egyéb zavaró anyagoktól a következő oldószerkeverékeket próbáltuk ki.

1. Benzol: etilacetát = 1:1	R_f 0,31
2. Kloroform: ciklohexán: jégecet: metanol = 100:100:8:12	0,36
3. Éterrel telített desztillált víz	—
4. Kloroform: etilalkohol = 94:6	—
5. Kloroform: etilalkohol = 96:4	0,50
6. Kloroform: etilalkohol = 97:3	0,42
7. Kloroform: etilalkohol = 98:2	0,34
8. Kloroform: etilalkohol = 99:1	0,25
9. Ciklohexán: kloroform: ecetsav = 70:20:10	0,06
10. Kétszeres futtatás tiszta kloroformban	0,1
11. Kétszeres futtatás a) tiszta kloroform	—
b) kloroform: etilalkohol = 97:3	—
12. Kétszeres futtatás a) tiszta kloroform	—
b) kloroform: etilalkohol: 99:1	0,34
13. Kétszeres futtatás a) benzol	—
b) kloroform: etilalkohol = 99:1	—

A 3. 4. 11. és 13. futtatóval a kapszaicin feltja vagy a startponton maradt, vagy nem volt élesen megkülönböztethető a festékanyagoktól, így ezek kapszaicin elválasztására nem alkalmasak. A legjobb elválasztást a 8. futtatóval (kloroform: etilalkohol (99:1) kaptuk, így további kísérleteinknél ezt a futtatót alkalmaztuk.

Meghatározás

A fentiekben ismertetett rétegekromatográfiás elválasztás után megkíséreltük a festékanyagoktól megtisztított kapszaicint a rétegről lekaparni, oldószerrel kioldani, és fotometriásan meghatározni. A paprikaminták kis kapszaicin-tartalma miatt azonban nem tudunk olyan nagy mennyiségű extraktot a rétegre felvinni, hogy az futtatás, lekaparás és kioldás után elegendő lett volna bármelyik fotometriás meghatározáshoz.

Ezért olyan előhívót kerestünk, mellyel a réteget bepermetezve, a foltok alakja és színe lehetővé tette az összehasonlítás alapján végzett mennyiségi kiértékelést is.

Előhívóként a következő oldatokat próbáltuk ki:

1. 0,35%-os szulfanilsav oldat és 0,35%-os nátriumnitrit oldat 1:1 arányú elegye, majd ezt követően 0,1n nátriumhidroxid oldat.
Érzékenység 100 μg kapszaicin.
2. 0,5%-os anizsaldehidet, 10% ecetsavat és 5% cc kénsavat tartalmazó metanol.
Érzékenység 100 μg kapszaicin.
3. 0,5%-os alkoholos diazotált benzidin oldat.
Érzékenység: 100 μg kapszaicin.
4. 20% antimontriklorid +2% ecetsavanhidridet tartalmazó kloroform.
Érzékenység: 4 μg kapszaicin.
5. 0,1 g diazotált szulfanilsav 20 ml 10%-os szódaoldatban oldva.
Érzékenység: 2 μg kapszaicin.
6. 10%-os alkoholos foszformolibdénsav oldat.
Érzékenység: 2 μg kapszaicin.
7. 0,05%-os vizes Rodamin B oldat.
10 μg kapszaicin még ad egy erősen fluoreszkáló foltot, de a paprikában levő festékanyagok sokkal erősebben fluoreszkálnak, így paprika extraktból ezzel az előhívóval a kapszaicin nem mutatható ki.
8. 15%-os alkoholos ferriklorid oldat és 0,5%-os alkoholos káliumferricianid oldat 1:1 arányú keveréke.
Érzékenység: 0,1 μg .
9. 15%-os vizes ferriklorid és 0,5%-os vizes káliumferricianid oldat 1:1 arányú keveréke.
Érzékenység: 0,1 μg kapszaicin.

Mint a felsorolásból látható, az utóbbi két – berlinikék reakción alapuló – előhívási mód a legérzékenyebb. Ezek közül is a vizes oldatokkal való bepermetezés látszik alkalmasabbnak, mert az alkoholos bepermetezés után sokkal szétfolyóbb, diffúzabb foltokat kaptunk, melyek nehezebben értékelhetők. A reakció kapszaicinre nem specifikus, a reagenssel a paprikában levő festék és egyéb kísérő anyagok hasonlóan a kapszaicinhez, kék szineződést adnak, ezért csak abban az esetben alkalmazható, ha a kromatografálásnál igen jó elválasztást sikerült elérnünk.

A vizsgálati módszerek leírása

Az előkísérletek birtokában két módszert dolgoztunk ki. Az első 10 mg/100 g-nál kisebb, a másik ennél nagyobb kapszaicin tartalmú fűszerpaprika vizsgálatára alkalmas. Az első érzékenyebb, a második lényegesen rövidebb, mint az eddig használt eljárások.

10 mg%-nál nagyobb kapszaicintartalmú fűszerpaprika minták kapszaicin tartalmának meghatározása.

Kémszerek:

57%-os etilalkohol
éter p.a. peroxidmentes (2%-os ferroszulfáttal peroxidmentesítve)
kloroform p.a.
0,01 mg/ml-es éteres kapszaicin oldat*
200 × 200 mm-es 0,25 mm rétegvastagságú, 105 °C-on 30 percig aktivált Kieselgel G rétegek (vasnyomoktól mentesek)
0,5%-os vizes káliumferricianid oldat
15%-os vizes ferriklorid oldat
(a két utóbbi oldatot közvetlenül használat előtt 1:1 arányban elegyítjük, és az így kapott oldatot használjuk előhívóként.)

A meghatározás menete:

50 ml-es üvegdugós rázóhengerbe bemérünk 4 g fűszerpaprikát, 3 ml 57%-os etilalkohollal megnedvesítjük, majd 2 × 30 ml peroxidmentes éterrel 10–10 percig kirázzuk. Mindkét kirázás után 5–5 percig üleptjük az elegyet, és szűrőpapíron gömbömbikba szűrjük. Vizlégszivattyúval, 30–40 °C-os vízfürdőben kb. 20 ml-re bepároljuk, és éterrel 25 ml-es mérőlombikba mossuk. Ezután – a kapszaicintartalomtól függően – a rétegekromatografáláshoz megfelelő töménységre hígítjuk az oldatot, úgy hogy az így nyert törzsoldat kapszaicintartalma 5 és 50 µg/ml között legyen.

A különböző kapszaicin-tartalmú mintákból az 1. táblázatban közölt hígításokkal kaphatunk kromatografálásra alkalmas törzsoldatot.

1. táblázat

Kromatografálásra alkalmas törzsoldat készítése a különböző kapszaicin-tartalmú mintákból

A minta kapszaicin-tartalma mg %	Bemérés g/25 ml	Hígítás
10–30	4	–
30–60	4	2x
60–100	4	6x
100–150	4	10x
150–200	4	15x

A megfelelően előkészített Kieselgel G rétegeken egymástól egyenlő távolságra 6 startpontot jelölünk ki, melyekre mikropipettával, (0,1 ml térfogatú, 100-as beosztású) a következő anyagmennyiségeket visszük fel:

1. 0,02 ml 0,01 mg/ml kapszaicin tartalmú összehasonlító oldat.
2. 0,02 ml éteres paprika törzsoldat
3. 0,04 ml összehasonlító oldat
4. 0,04 ml paprika törzsoldat
5. 0,06 ml összehasonlító oldat
6. 0,06 ml paprika törzsoldat.

* A kapszaicin oldat eltarthatósága hűtőszekrényben mintegy 14 nap

A lapot kloroform: etilalkohol (99:1) futtatókeveréket tartalmazó kádba állítjuk, és addig futtatjuk, amíg az oldószer-szint a réteg felső szélét eléri. A lapot ezután kivesszük, megvárjuk, amíg az oldószer elpárolog, és 15%-os ferriklorid + 0,5%-os káliumferricianid 1:1 arányú elegyével egyenletesen bepermetezzük. (Nagyon fontos, hogy a bepermetezés egyenletes legyen, mert különben a foltok színe a háttér színének egyenletlensége miatt nem lesz arányos a rajtuk levő kapszaicin mennyiségével.)

A mintából és a standard oldatból kapott foltok erősségének és nagyságának összehasonlítása útján meghatározzuk a mintában levő kapszaicin mennyiségét. Ha a foltok nagysága és erőssége nem összemérhető, kisebb vagy nagyobb mennyiségek felvitelével megismételjük a meghatározást.

Fontos, hogy az elbírálást a réteg bepermetezése után minél hamarabb (1–2 percen belül) elvégezzük, mert a kapszaicin környezetében olyan zavaró foltok jöhetnek elő, melyek a pontos kiértékelést lehetetlenné teszik.

10 mg%-nál kisebb kapszaicintartalmú fűszerpaprika minták kapszaicin tartalmának meghatározása.

Kémszerek:

Az előző módszernél felsorolt anyagokon kívül a következőkre van szükség: extrakciós benzín (Fp. 60–100 °C) konyhasó
0,1 n nátriumhidroxid oldat.

A meghatározás menete:

50 ml-es üvegdugós rázóhengerbe bemérünk 4 g fűszerpaprikát, 3 ml 57%-os etilalkohollal megnedvesítjük, majd 2×30 ml peroxidmentes éterrel 10–10 percig kirázzuk. Mindkét kirázás után 5–5 percig ülepítjük az oldatot, és szűrőpapíron gömblombikba szűrjük. Vízlégszivattyúval, 30–40 °C-os vízfürdőben az étert teljesen elpárologjuk, a maradékot 4×5 ml 57%-os alkohollal 100 ml-es választótölcsérbe mossuk. A gömblombik falára tapadt festéket 30 ml extrakciós benzinnel szintén a választótölcsérbe visszük.

Az alkoholos – benzines elegyhez kevés konyhasót adunk, és 5 percig rázzuk. 10 perc állás után, amikor az elegy szétvált, az alsó, alkoholos, kapszaicint tartalmazó oldatot 100 ml-es frakcionáló lombikba engedjük. A benzines részt még egyszer 10 ml 57%-os alkohollal kirázzuk és 10 perc állás után az alsó réteget ugyancsak a frakcionáló lombikba engedjük.

Az egyesített, sárgás színű alkoholos oldatot 5 ml 0,1 n nátriumhidroxid oldat hozzáadása után 75–80 °C-os vízfürdőben, nitrogén áramban alkoholmentesre desztilláljuk. Ha a vizes-lúgos kapszaicin oldat erősen habzani kezd, a desztillálást abbahagyjuk, az oldatot nitrogén áramban lehűtjük, és néhány ml desztillált vízzel választótölcsérbe visszük. Az így nyert lúgos kapszaicin oldatot 30 ml, majd 20 ml éterrel, 10–10 percig kirázzuk, az éteres oldatokat vízmentes nátriumsulfáton keresztül gömblombikba szűrjük, és az étert vízlégszivattyúval elpárologjuk. A maradékot éterben felvesszük, és 25 ml-es mérőlombikban jelig töltjük. Ezt az oldatot használjuk a rétegekromatográfiás meghatározáshoz. A meghatározást a továbbiakban az előzőekben leírtak szerint végezzük.

Fűszerpaprikához hozzáadott – 10 mg %-nál kisebb mennyiségű – kapszaicin meghatározása

Hozzáadott kapszaicin mg %	Visszakapott kapszaicin mg %	Átlagtól való eltérés mg %	s mg %	t
1,0	0,7 1,2 1,0 1,1 1,0	0,3 0,2 0,0 0,1 0,0	0,187	0,000
2,0	2,0 2,4 2,3 2,0 2,0	0,1 0,3 0,2 0,1 0,1	0,200	1,120
3,0	3,0 2,5 2,6 2,7 2,5	0,3 0,2 0,1 0,0 0,2	0,212	3,169*
4,0	3,9 4,2 4,2 4,6 4,7	0,5 0,1 0,1 0,3 0,4	0,114	5,890**
5,0	4,6 5,0 5,6 5,2 5,3	0,5 0,1 0,5 0,1 0,2	0,300	0,746
6,0	6,0 5,5 5,9 5,7 5,8	0,2 0,3 0,1 0,1 0,0	0,200	2,240
7,0	6,3 7,9 7,1 7,5 6,9	0,8 0,8 0,0 0,4 0,2	0,192	1,166
8,0	8,2 8,5 8,2 8,1 8,2	0,0 0,3 0,0 0,1 0,0	0,173	2,590
9,0	8,8 8,6 8,9 9,1 9,3	0,1 0,3 0,0 0,2 0,4	0,0895	0,250
10,0	10,5 10,0 9,3 10,1 9,9	0,5 0,0 0,7 0,1 0,1	0,138	0,000

* $t_{95} < t_{\text{szám}} < t_{99}$ ** $t_{99} < t_{\text{szám}} < t_{99,9}$

2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A módszer felhasználásával számos kísérletet végeztünk annak eldöntésére, hogy az eljárás a gyakorlatban miként válik be.

A 10 mg%-nál nagyobb kapszaicin-tartalmú minták elemzése mintegy két és fél órát vesz igénybe, mivel azonban a futtatás ideje csak várakozási idő, egy nap alatt – részben párhuzamosan – kb. 6–8 minta elemezhető.

A 10 mg%-nál kisebb kapszaicin-tartalmú minták elemzése – a sok elválasztó művelet következtében – sokkal időigényesebb, egy minta kb. 4–4 és fél óra alatt elemezhető. Egy nap alatt 3–4 vizsgálat végezhető el.

Fontos volt annak az eldöntése, hogy a viszonylag sok műveletből álló előkészítés – főleg a kis kapszaicin-tartalmú mintáknál – nem hamisítja-e meg az eredményeket. Feltételezhető volt, hogy az előkészítő műveletek során az anyag egy része elbomlik, vagy a kapszaicin kivonása nem történik meg tökéletesen. Ennek eldöntésére kapszaicint nem tartalmazó fűszerpaprikához különböző mennyiségű kapszaicint adtunk, és a mintákat rétegekromatográfiásan elemeztük. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

10 mg %-nál kisebb kapszaicin-tartalmú fűszerpaprika minták
kapszaicin tartalmának meghatározása

Minta sz.	Kapszaicin tartalom mg %	Átlagtól való eltérés mg %	s mg %
1.	10,7	0,7	0,749
	9,4	0,6	
	10,6	0,6	
	10,2	0,2	
	9,0	0,1	
2.	11,7	0,0	0,300
	11,2	0,5	
	11,8	0,1	
	11,8	0,1	
	12,0	0,3	
3.	2,0	0,3	0,282
	1,3	0,4	
	1,8	0,1	
	1,5	0,2	
	1,7	0,0	
4.	1,4	0,1	0,282
	1,1	0,2	
	1,2	0,1	
	1,8	0,5	
	1,2	0,1	
5.	2,3	0,2	0,244
	2,1	0,0	
	2,2	0,1	
	1,7	0,4	
	2,3	0,2	
6.	5,6	0,3	0,793
	6,5	0,6	
	5,4	0,5	
	5,0	0,9	
	6,9	1,0	

Annak igazolására, hogy a hozzáadott kapszaicinmennyiségek a visszakapott értékektől szignifikánsan nem különböznek, a különböző hozzáadott mennyiségekre külön-külön *t*-próbát számítottunk. A számítás eredményeit a 2. táblázatban közöljük. Az eredményekből látható, hogy az esetek nagy részében még 95%-os valószínűségi szinten sincs szignifikáns különbség a hozzáadott és visszakapott mennyiségek között.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a különböző hozzáadott mennyiségek szórásai egy eloszlásból származónak tekinthetők-e. A χ^2 próba eredménye azt mutatta, hogy a szórások 90%-os valószínűségi szinten is egy eloszlásból származónak tekinthetők, tehát közös szórással számolhatunk. Ily módon a megadott koncentrációtartományban (1–10 mg% kapszaicin) a módszer szórása $s = 0,324$ mg%.

A fenti megállapítás és a megadott szórás-érték azonban módosul, ha nem egy paprikamintához hozzáadott, különböző mennyiségű kapszaicin meghatározásáról, hanem különböző szórással paprikaminták – e koncentrációtartományba eső – kapszaicintartalmának meghatározásáról van szó (3. táblázat).

A szórások ebben az esetben 95%-os valószínűségi szinten tekinthetők egy eloszlásból származónak, a módszer szórása pedig 0,499 mg%. A különbség valószínűleg abból adódik, hogy a különböző paprikaminták festéktartalma mennyiségben és összetételben változó, ez pedig erősen befolyásolja a rétegen való szétválasztást, a foltok alakját és ezzel párhuzamosan azok kiértékelhetőségét. A különböző paprikafajták viselkedésében már az előkészítő műveletek során is lényeges különbségeket tapasztaltunk (pl. emulzióképződésben, habzásban stb.).

A 10 mg%-nál nagyobb kapszaicin-tartalmú minták vizsgálatára szolgáló módszer jellemzésére szintén elvégeztük a fenti számításokat. Kapszaicint nem tartalmazó fűszerpaprikához 20 és 50 mg% kapszaicint adtunk, és módszerünkkel mértük a visszakapott kapszaicin mennyiségét. Az eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Fűszerpaprikához hozzáadott 10 mg%-nál nagyobb mennyiségű kapszaicin meghatározása

Hozzáadott kapszaicin mg %	Visszakapott kapszaicin mg %	Átlagtól való eltérés mg %	s mg %	t
20	18,6	1,36	1,239	0,102
	20,9	0,94		
	20,9	0,94		
	20,9	0,94		
	20,9	0,94		
	20,9	0,94		
	18,8	1,16		
	17,9	2,06		
	18,9	1,06		
	20,9	0,94		
50	46,2	2,63	1,770	2,09
	49,7	0,87		
	49,7	0,87		
	49,7	0,87		
	45,9	2,93		
	49,9	1,07		
	49,9	1,07		
	50,5	1,67		
	50,0	1,17		
	46,8	2,03		

$t_{95} (f=9) = 2,262$

F-próbával igazoltuk, hogy a két szórás között szignifikáns különbség nincs, a módszer szórása: 1,498 mg%. A t-próbával bizonyítottuk, hogy a hozzáadott és visszakapott értékek között 95%-os valószínűségi szinten nincs szignifikáns különbség.

A továbbiakban néhány paprikamintát vizsgáltunk meg e rövidített módszerünkkel, és az eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze. A χ^2 próba azt mutatta, hogy a kapott szórások egy eloszlásból származnak ($\chi^2_{90} > \chi^2$ számított), így egyetlen szórással számolhatunk, mely számításaink szerint 1,060 mg%.

5. táblázat

10 mg%-nál nagyobb kapszaicin-tartalmú fűszerpaprika minták kapszaicin-tartalmának meghatározása

Minta sz.	Kapszaicin tartalom mg %	Átlagtól való eltérés mg %	s mg %
1	19,5	0,32	0,408
	19,0	0,18	
	18,7	0,48	
	19,0	0,18	
	19,7	0,52	
2	30,2	0,50	1,079
	30,3	0,40	
	31,2	0,50	
	29,5	1,20	
	32,3	1,60	
3	34,4	0,36	1,023
	33,3	1,46	
	35,1	0,34	
	36,1	1,34	
	34,9	0,14	
4	46,3	0,50	1,456
	43,5	2,30	
	46,0	0,20	
	47,5	1,70	
	45,7	0,15	

6. táblázat

Fűszerpaprika minták kapszaicin tartalmának meghatározása rétegekromatográfias és fotometriás módszerrel

Minta	Kapszaicin-tartalom rétegekromatográfias módszerrel mg %	Kapszaicin-tartalom fotometriás módszerrel mg %	Átlagok közötti eltérés mg %
1	160,0	164,0	4,0
2	62,6	69,4	6,8
3	19,2	21,9	2,7***
4	30,7	28,9	1,8
5	34,8	37,5	2,7
6	45,8	44,7	1,1
7	206,2	194,0	12,2
8	180,6	179,5	1,1

*** $t_{99,9} < t_{szám}$

Fontosnak tartottuk, hogy az eddig széles körben használt fotometriás módszerrel (Spanyár és mtsai [7]) kapott eredmények mennyire egyeztetethők össze az általunk kidolgozott rétegekromatográfiás módszer eredményeivel. Ezt természetesen csak 10 mg%-nál nagyobb kapszaicintartalmú mintákon tudtuk ellenőrizni, mert a fotometriás módszer kisebb kapszaicin-tartalom meghatározására nem alkalmas. Az összehasonlítást így a gyorsított rétegekromatográfiás módszer és a fotometriás módszer között végeztük el. Az eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

A feltüntetett eredmények 5 különböző bemérés átlagértékei. Mint a táblázat adataiból látható, egy esettől eltekintve, a két módszerrel kapott értékek között 95%-os valószínűségi szinten nem volt szignifikáns különbség.

A módszerek szórása:

10 mg%-nál nagyobb kapszaicin mennyiségek meghatározásánál: 1,060 mg%.

10 mg%-nál kisebb kapszaicin mennyiségek meghatározásánál: 0,499 mg%.

A számításokat Nonn Ferencné matematikus útmutatásai alapján végeztük, a kísérleteknél Polyák Ottóné működött közre.

I R O D A L O M

- [1] North, H.: *Anal. Chem.* 21, 934, 1949.
- [2] Hippenmeier, F.: *Zur Gehaltbestimmung von capsaicinhaltigen Arzneidrogen und Arzneidrogen-Präparaten.* Zürich. ? 1949.
- [3] Benedek, L.: *Élelmezési Ipar* 7, 123, 1953.
- [4] Benedek, L.: *Kísérletügyi Közlemények* 3, 33, 1959.
- [5] Schulte, K. E. és Krüger, M.: *Z. Anal. Chem.* 147, 266, 1955.
- [6] Spanyár, P., Kevei, J. és Kiszél, J.: *Élelmezési ipar* 10., 52, 1956.
- [7] Spanyár, P., Kevei, J. és Kiszél, J.: *Konzerv- és Paprikaipar* 7., 312, 1959.
- [8] Holló, J., Gál, I. és Sütő, J.: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 59, 1048, 1957.
- [9] Waldi, D.: *Chromatographie.* E. Merck. A. G. Darmstadt 66. 1958.
- [10] Teichert, K., Mutschler, E. és Rochelmeyer, H.: *Z. anal. Chem.* 187, 325, 1961.
- [11] Heusser, D.: *Planta Med.* 12, 237, 1964.
- [12] Friedrich, H. és Rangoonwala, R.: *Naturwissenschaften* 52, 514, 1965.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАПСАИЦИНА В ПРЯННОМ ПЕРЦЕ ПОМОЩЬЮ СЛОИСТОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

П. Шпаняр, и М. Блазовиц,

Авторы разработали два метода для определения содержания капсаицина в прянном перце помощью слоистой хроматографии. Первый метод подходящий для анализа образцов с содержанием выше 10 мг %, а второй метод для образцов ниже 10% мг капсаицина. Методы основываются на одинаковом принципе, расхождения имеются только в подготовительных операциях.

В первом случае подготовка состоит в том, что из помолы прянного перца изготовим эфирный экстракт и разбавим его до концентрации соответствующей определению помощью слоистой хроматографии.

Во втором случае, после выпаривания из эфирного экстракта и разбавления в 57%-ном спирте произведем экстрагирование одной части красящих веществ бензином, из раствора содержащего капсаицин удаляем спирт дистилляцией, из спиртового остатка капсаицин вытряхивается эфиром, эфирный раствор выпаривается и устанавливается на соответствующий объем.

Полученные растворы нанесем на слой Кизелгел Г, потом произведем наводку в смеси: хлороформ-этиловый спирт в соотношении 99 : 1. После

обрызгивания реагентом хлорида железа — железосинеродистого калия капсаицин появится в виде синих пятен. Определение проводим одновременно с образцами наведенных пятен с известным количеством капсаицина.

BESTIMMUNG DES CAPSAICINGEHALTES VON GEWÜRZPAPRIKA VERMITTELS DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

P. Spanyol und M. Blazovich

Die Verfasser arbeiteten zwei dünn-schichtchromatographische Methoden zur Bestimmung des Capsaicin-gehaltes von Gewürz-paprika aus. Die erste Methode eignet sich zur Analyse von Proben mit einem Capsaicin-gehalt über 10 mg%, die zweite für diejenigen mit einem Capsaicin-gehalt unter 10 mg %. Das Prinzip beider Verfahren ist identisch, sie unterscheiden sich nur in den vorbereitenden Operationen.

Im ersten Falle besteht die Vorbereitung darin, dass man aus dem Gewürz-paprika-Mahlprodukt einen Ätherextrakt bereitet und denselben zur dünn-schicht-chromatographischen Bestimmung in entsprechendem Masse verdünnt. Im zweiten Falle entfernt man aus dem Ätherextrakt nach Einengung und Auflösung in 57%-igen Alkohol durch Ausschütteln mit Benzin einen grossen Teil der Farbstoffe, entfernt aus der Capsaicin enthaltenden Lösung den Alkohol vermittels Destillation, schüttelt den Rückstand mit Äther aus, engt die ätherische Lösung ein und nimmt den Rückstand in einem entsprechenden Volumen auf. Die so erhaltene Lösung wird zur dünn-schichtchromatographischen Bestimmung verwendet.

Die Lösung tragen wir auf eine Kieselgel G-Schicht auf und entwickeln in einem Gemisch von Chloroform-Äthylalkohol 99 : 1. Nach Besprühung mit einem Ferrichlorid-Kaliumferricyanid Reagens wird das Capsaicin als blauer Fleck sichtbar. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleichung mit- ausbekannte Mengen Capsaicin enthaltender und mit der Probe gleichzeitig entwickelten Capsaicin-lösung entstandenen-blauen Flecken.

DETERMINATION OF THE CONTENTS OF CAPSAICIN IN GROUND PAPRIKA BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

P. Spanyol and M. Blazovich

Two different thin layer chromatographic methods were evolved by the authors for the determination of the contents of capsaicin in ground paprika. One of the methods is suitable for the analysis of samples containing capsaicin amounts over 10 mg% while the other serves for the determination of capsaicin contents below 10 mg%. Both techniques are based on the same principle, differing from each other only in the preparatory operations.

In the first method, preparation consists in extracting ground paprika with ether, and in diluting this ethereal extract to a concentration suitable for thin layer chromatographic determination.

In the other method, in turn, the major part of pigments are removed from the ethereal extract by evaporation, followed by resolution in 57% ethanol, and shaking with gasoline. On eliminating ethanol from the capsaicin-containing solution by distillation, the residue is extracted by shaking with ether, the ethereal solution evaporated and redissolved to an adequate volume. The resulting solution serves for the layer chromatographic determination of low capsaicin contents.

In the layer chromatographic determination, the solution is transferred on a Kieselgel G layer, allowed to run in a 99 : 1 mixture of chloroform ethanol and sprayed with an iron(III) trichloride-potassium hexacyanoferrate(III) reagent. Capsaicin appears as blue spots. For the determination, the spots are compared with spots obtained on using capsaicin solutions of known capsaicin contents.

DOSAGE DE LA TENEUR EN CAPSAÏCINE DU POIVRE ROUGE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

P. Spanyol et M. Blazovich

Les auteurs ont développé deux méthodes de chromatographie sur couche mince pour le dosage de la teneur en capsaïcine du poivre rouge. La première méthode se prête à l'analyse des échantillons à une teneur en capsaïcine au-dessus de 10 mg p.c., la seconde à l'analyse de ceux qui contiennent moins de 10 mg p.c. de capsaïcine. Le principe des procédés est le même, ils ne diffèrent que dans les opérations préalables.

Dans le premier cas le traitement préalable consiste en ce qu'on prépare de la mouture du poivre un extrait éthéré, qu'on dilue ensuite à une concentration appropriée pour le dosage par chromatographie en couche mince.

Dans le deuxième cas on élimine de l'extrait éthéré, après concentration par évaporation et dissolution dans de l'alcool à 57 p.c., la plupart des colorants par secouement avec de la benzène, élimine ensuite de la solution contenant la capsaïcine l'alcool par distillation, secoue le résidu avec de l'éther, concentre la solution éthérée par évaporation et la dilue dans une mesure appropriée. La solution ainsi obtenue sera employée pour le dosage chromatographique en couche mince.

On dépose la solution sur une couche de Kieselgel G. L'élution se réalise dans le solvant chloroforme - alcool éthylique (99 : 1). Après pulvérisation du réactif chlorure ferrique - ferricyanide de potassium la capsaïcine devient visible sous forme de taches bleues. Le dosage s'effectue par comparaison avec les taches obtenues à partir d'une solution à teneur connue de capsaïcine, éluées sur la même plaque que l'échantillon.

MAIER, H., G., DIERMAIR, W. és GANSMANN, J.:

A kávé barnaszínű pörkölési anyagainak elkülönítése és jellemzése

(Zur Isolierung und Charakterisierung der braunen Kaffeeröststoffe.)

ZUL 137., 282, 1968.

A pörkölt kávé főzetének barnaszínű anyagait gélszűrőssel és nylonporos szorpció segítségével választották szét. Így az élettanilag hatásos alkotórészeket a főzetből szét tudták választani. Eluálószerként desztillált vizet, étert és 1%-os ammóniaoldatot használtak.

Esetleg használható kloroformmal telített desztillált víz is. Eljárásukkal nyolcféle barnaszínű frakciót kaptak. Egy frakció tartalmazta a lipoidokat, öt a kismolekula súlyú anyagokat, amelyben a klorogénsavat, a trigonellint és az 5-hidroxiimetilfurfurolt meghatározták. Két frakció tartalmazta a Maillard-reakció termékeit.

A kiértékelést UV-spektrofotometrián végezték. Vizsgálataik kiterjedtek a szénhidrátokra és a fehérjékre is. A vizsgált babkávék extrakttartalma 24% körüli, koffeintartalma 1% körüli, klorogénsavtartalma 4% körüli érték volt.

Bátyai J. (Szeged)

A kannabidiolsav néhány tulajdonságának vizsgálata élelmiszertartósítási szempontból

GÁL ILONA, VAJDA ÖDÖN és BÉKÉS IMRE
Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

Érkezett: 1969. április 20.

Egy korábbi kísérletsorozatunkban Magyarországon – kenderhulladékból előállított kristályos kannabidiolsav (CS) – készítménynek tejsav típusú baktériumokra való hatását vizsgáltuk [1, 2]. Megállapítottuk, hogy a fitoncid paradicsomszérumban 1:200 000 hígításban oldva még gátolja *Lactobacillus plantarum* és *Leuconostoc mesenteroides*lesztőzrsek fejlődését, valamint azt is, hogy ilyen hígításban alkalmazva gyümölcslevegekben (málnalé, paradicsomszérum) izel-térést nem okoz.

E nagyhatásúnak ígérkező baktériumgátlószer esetleges tartósítóipari alkalmazását megelőzőleg szükségesnek tartottuk néhány olyan tényező vizsgálatát, amelyek alkalmazásának indokoltóságát alátámasztják, valamint a fitoncid néhány olyan tulajdonságának tisztázását, amelyek hatását döntő módon befolyásolhatják.

Ennek a célkitűzésnek keretében az alábbi kísérleteket végeztük [3]:

I. Vizsgáltuk tejsav típusú baktériumoknak a romlást leggyakrabban okozó élesztők jelenlétében való fejlődését abból a szempontból, hogy ilyen körülmények között a baktériumok okozhatnak-e romlást, vagyis egyáltalán szükséges-e baktériumgátlószert is alkalmazni a tartósítás érdekében, gyümölcslevegekben, illetve gyümölcsleálapú üdítőitalokban.

II. Vizsgáltuk a hatóanyag aktivitásának alakulását vizes oldatban való hőkezelése során, valamint nyers gyümölcslevegekben való feloldása esetében.

III. Foglalkoztunk a kannabidiolsav kimutathatóságának kérdésével is. Ilyen jellegű vizsgálatok elvégzése új tartósítószer bevezetését megelőzőleg ugyan nem feltétlenül szükségesek, de nagyon is ajánlatosak.

I. Baktériumfejlődés élesztők jelenlétében

Az élesztőkkel és tejsavbaktériumokkal általában is fertőzött gyümölcslevegekben a hozzáadott répacukor következtében az irodalom szerint különösen a *Leuconostoc mesenteroides*-szel való fertőződés és az ettől eredő romlás veszélye fokozódik:

Vajda [4] közölte, hogy élesztő mellett ez a baktériumfajta is elősegítheti a cukortartalmú üdítőitalok romlását. Prévot és Thouvenot [5] üdítőitaloknak *Leuconostoc* okozta romlásáról számoltak be, a baktérium valószínűleg a cukorról jutott az italokba. A Lille-i Pasteur Intézetben ezért a cukor mikrobiológiai tisztasági vizsgálatának keretében rendszeresen végeznek *Leuconostoc* számlálást is. Az ott alkalmazott módszerrel Nikodémusz és Szántha [6] 147 cukorminta közül 56-ot, vagyis a vizsgált cukrok több mint egyharmadát találták *Leuconostoc*-pozitívnak.

Az élesztőknek *Leuconostoc*-ra és laktobacilusokra gyakorolt hatásával kapcsolatban közölt kísérleti eredmények (viszont) igen eltérőek: *Nikodémusz* és *Szántha* [6] tapasztalatai szerint kifejezett antagonizmus áll fenn élesztő és *Leuconostoc* között, melynek következtében utóbbi nem tudott fejlődni, hanem – modellkísérletekben – 24 órán belül elpusztult. Hasonló antagonizmust írt le néhány egyéb szerző is: Így pl. *Ribéreau* – *Gayon* és *Peypnaud* 15 különböző fajta élesztőnek kétféle tejsavbaktériumra gyakorolt hatását vizsgálták szőlőlében és azt találták, hogy közülük 11 gátolta a tejsavbaktériumok fejlődését [7]. Ezzel szemben *Webb* és *Ingraham* [8] megállapították, hogy tejsavbaktérium törzseik 5 borélesztő törzs jelenlétében változatlanul jól fejlődtek. *Thorne* szerint [9] az élesztős erjedés végszakaszában bizonyos növekedési tényező és aminosavak szabadulhatnak fel, *Joslyn* szerint [10] pedig baktériumnövekedést elősegítő anyagok kerülhetnek a közegbe az élesztő autolízise során is. – A kérdéssel borászati szempontból *Radler* is részletesen foglalkozott [11], legújabban pedig *Fornachon* megállapította, hogy a különböző élesztőtörzsek nagymértékben különböznek egymástól a baktériumfejlődésre gyakorolt hatás szempontjából [12].

Tekintettel arra, hogy az üdítőitalipar élesztőktől származó romlás megakadályozására élesztőgátló szert – ez idő szerint leginkább káliumszorbátot (KS)-használ, a baktériumfejlődést élesztő- és baktériumtörzsekkel egyidejűleg beoltott és hozzáadott KS-t is tartalmazó tápoldatokban is tanulmányoztuk.

Kísérleti rész

Testtörzsek: *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* T₂₂ (409), *Saccharomyces carlsbergensis* (66/LXII), *Candida utilis* (67/531), *Candida pulcherrima* (66/148), *Hansenula anomala* (63/XXXII) élesztőtörzsek, valamint *Leuconostoc mesenteroides* (ATCC 8014) és *Lactobacillus plantarum* (ATCC 8014) baktériumtörzsek.

Tápoldatok: paradicsomszérum [1] szerint készítve, valamint málnalé kereskedelmi málnaszörpéből vezetéki vízzel (1+5) hígítva, NaOH-val pH 4,5-re beállítva és – 10 ml-enként kémcsövekbe töltés után sterilizelve.

Élesztőgátlószert: Káliumszorbát puriss.

A vizsgálatok módja: Mindkét tápoldatot egy-egy élesztőtörzssel oltottuk be (végkoncentráció a tápoldatban 10^4 /ml, egyik kísérletsorozatban 10^2 /ml is), majd hozzáadtuk a *Leuconostoc*- vagy *Lactobacillus* szuszpenziót. (Végkoncentráció a tápoldatban 10^5 /ml.) Az „A” sorozat nem tartalmazott konzerválószeret, a „B” sorozathoz kémcsövenként 70%-os etanollal készült 0,1 ml káliumszorbátoldatot adagoltunk, oly módon, hogy végkoncentrációja 1% legyen (egyik kísérletsorozatban csak $0,5\%$). A sorozatok minden tagja 3 párhuzamosból állt és a kísérleteket kétszer megismételtük. Egységesen 27°C -on inkubáltunk és figyelemmel kísértük a romlás megindulását. Mikroszkóposan állapítottuk meg, hogy a romlás melyik mikroorganizmus elszaporodására vezethető vissza. Minden esetben élesztő nélküli vakpróbát is beállítottunk.

Kísérleti eredményeinket az 1. táblázatban állítottuk össze.

A táblázatból látható, hogy a mikroorganizmusok paradicsomszérumban sokkal jobban fejlődtek, mint a málnalé tápoldatban. Ez a jelenség összhangban áll a paradicsomlé stimuláló hatására vonatkozó megállapításunkkal [1, 2].

Antagonizmust élesztő és baktérium között egyetlen esetben sem állapítottunk meg, *Leuconostoc*-kal beoltott málnalében sem, minthogy itt – ismeretlen okokból – a vakpróbában sem volt megfigyelhető fejlődés. A baktériumtörzsek összcsíráinak nagyságrendje minden esetben megfelelt az élesztő nélküli vakpróbáénak. A mikroorganizmusok fejlődési üteme a kísérleti körülményekhez igazodott: Káliumszorbát távollétében általában az élesztők fejlődtek gyorsab-

Baktériumfejlődés élesztővel beoltott tápoldatokban

± = 5–8 · 10⁶/ml, + = 1–5 · 10⁷/ml, +++ = 5–8 · 10⁸/ml összcsíra. pH = 4,5

Élesztő	L. mesenteroides		L. plantarum	
	Paradicsomlé	Málnalé	Paradicsomlé	Málnalé
S. ellipsoideus T ₂₂	+	–	+++	±
S. carlsbergensis	+	–	+++	±
C. utilis	+	–	+++	±
C. pulcherrima	+	–	+++	±
H. anomala	+	–	+++	±
Élesztő nélküli vakpróba	+	–	+++	±

ban, 3–6 nap múlva, a sejtek pusztulása után még több napon át volt megfigyelhető a baktériumok növekedése. Ha az élesztők koncentrációja a tápoldatokban aránylag csekély volt (kísérletsorozatok 10²/ml élesztővel), kezdetben a baktériumnövekedés jutott túlsúlyba, az élesztők csak lassanként szaporodtak el. – Káliumszorbát *jelenlétén* 1⁰/₁₀₀ koncentráció esetén szinte kizárólag baktériumfejlődés volt megfigyelhető, mégpedig olyan ütemben és intenzitással, amely megegyezett mindkét vakpróbáéval (A és B sorozatok); 0,5⁰/₁₀₀ koncentráció esetében a baktériumnövekedést megkésve nyomon követte az élesztők fejlődése.

II. A kannabidiolsav aktivitását befolyásoló tényezők vizsgálata

1. Hőkezelés hatása a CS aktivitására

Modellkísérleteket végeztünk deszt. vízben oldott CS-vel. Az oldatokat két órán át tartottuk 60 és 100 C°-on, pH 3, 5 és 7-en, félóránként mintákat vettünk és aktivitásukat megvizsgáltuk.

Kísérleti módszerek

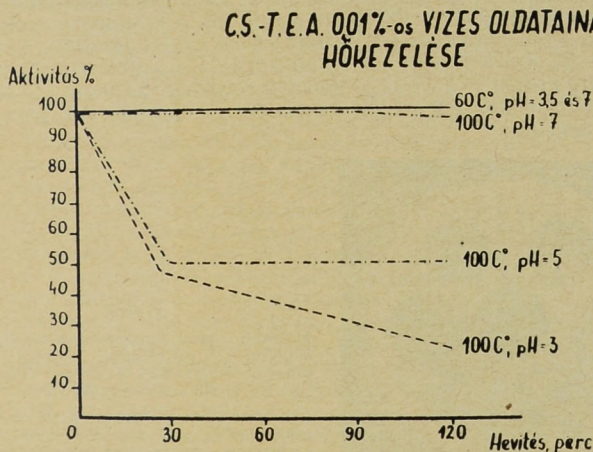
Több oldatnak a vizsgálatok során fellépő saját zavarossága miatt turbidimetriás mérések helyett a növényi antibiotikumok tájékoztató meghatározására széles körben alkalmazott *agardiffúziós* módszerrel dolgoztunk, annak is lyuklemez változatával. Mint ismeretes, ennél beoltott agarlemezekbe fúrt lyukakba töltjük a vizsgálandó oldatokat és a gátlási zónák átmérőjének mérésével kalibrációs görbe alapján határozzuk meg a hatóanyagtartalmat.

Testtörzs: *Bacillus cereus* volt. Tápagar: Szabvány szerint készült húslé-alapú standardagar (MSZ 3644), pH 7,2. A Petri csészékbe öntött lemezeket felületileg oltottuk. A lyukak átmérője 9 mm volt. Hatóanyag-oldatok készítése: A kannabidiolsav 0,1%-os, alkoholos törzsoldatát citromsav, vagy NaOH segítségével pH 3, 5 vagy 7-re beállított deszt. vízzel 1:100 000-re hígítottuk. A hatóanyag-tartalmú oldatokból 9–9 ml-t kémcsövekbe pipettáztunk, majd ezeket vattadugóval láttuk el. A kémcsövek egyik sorozatát termosztátban 30, 60, 90 és 120 percig 60 C°-on tartottuk, egy másik sorozatát pedig 100 C°-on hőkezeltük. (A sorozatok minden tagja 3 parallel kémcsőből állt.) Ezenkívül hőkezeletlen vakpróbákat is készítettünk. A többé-kevésbé opalizáló oldatok pH-ját – ahol ez szükséges volt – 7-re állítottuk be és pH 7-es deszt. vízzel azonos térfogatra

töltöttünk fel. Az így előkészített oldatokból 0,1 ml-eket töltöttünk be a lyukakba.

A Petri csészéket ezután éjjelen át hűtőszekrényben 4 C°-on tartottuk, hogy a diffúzióknak – a baktériumnövekedéssel szemben – előnyt biztosítsunk, majd 24 órán át 27 C°-on inkubáltunk, végül pedig leolvastuk a gátlási zónák átmérőit.

A kísérleti eredmények az 1. ábrában tekinthetők át.



1. ábra

Kannabidiolsav 0,01%-os vizes oldatainak hőkezelése

Mint látható, a CS aktivitása 60 C°-os hőkezelés mellett a pH-tól függetlenül végig, vagyis két órán át változatlan maradt. 100 C°-os hőkezelés esetében az aktivitás csak pH 7-en maradt változatlan, pH 5-nél már 30 perc múlva kb. 50%-os aktivitás-csökkenés következett be és ez így maradt végig; pH 3-nál az első 30 percben az aktivitás még nagyobb mértékben (kb. 55%-ban) csökkent, 2 óra múlva pedig a csökkenés elérte a 80%-ot.

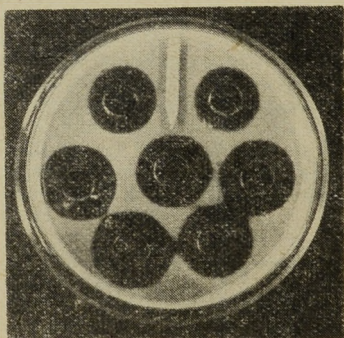
A leírt modellkísérleteken kívül néhány esetben megvizsgáltuk a hőkezelés hatását almalében oldott CS-re is, mégpedig annak eredeti savanyú pH-ja mellett (3–3,5). Párhuzamosan Ferenczy is végzett Szegeden hasonló méréseket. Mindketten megállapítottuk, hogy almalében – ugyanazon pH mellett – valamivel nagyobb az inaktiválódás, mint deszt. vízben. Az a tapasztalatunk is megegyező volt, hogy autoklavozás esetében (121 C°, 30 perc) az aktivitás nemcsak almalében, hanem deszt. vízben is teljesen tönkremegy [13].

2. Nyers gyümölcslevekben oldott CS aktivitása

Nyers (hőkezeletlen) gyümölcslevek esetleges befolyásának kérdése a CS aktivitására részben a vér inaktiváló hatására vonatkozó irodalmi adatok [14], részben Ferenczynek a tej inaktiváló hatására vonatkozó közlései [13], valamint az azokkal megegyező saját tapasztalatok alapján merült fel.

A vizsgálat módszere:

A gyümölcslevek saját turbiditása miatt itt is agardiffúziós módszerrel dolgoztunk. Teszt törzs és tápagar megegyezett az 1. alattival. A hatóanyag oldatainak készítése: A kereskedelmi forgalomból származó, vizsgálandó gyümölcsöket késsel, vagy reszelővel feldaraboltuk és a levet nylon-rongyon át kpréseltük. Valamennyi levet NaOH-val pH- 6-ra állítottuk be. (A CS nélküli vakpróbánál ezen a pH-n nem keletkezik saját gátlási zóna.) A CS 0,1%-os, alkoholos törzsoldatából ezután 0,1 ml-t adtunk az illető gyümölcslé minden 10 ml-éhez, vagyis a hatóanyagot 1:100 000-re hígítottuk. A beoltott lemezek lyukaiba való betöltést és további kezelést az 1. alatt leírtak szerint végeztük. A kalibrációs görbéket deszt. vízben (pH 6) oldott, különböző koncentrációjú CS oldatokkal vettük fel. Ily módon a következő gyümölcslevekben feloldott CS aktivitását vizsgáltuk: alma, őszibarack, paradicsom, szilva, málna, eper. A 2. ábra egy ilyen kísérletet szemléltet:



2. ábra

Különböző nyersgyümölcslevekben oldott kannabidiolsav (CS) gátlási zónái. Hígítás 1:100 000, pH=6. Teszt törzs: *B. cereus*. Húsleálapú standardagar, pH 7,2.

Középen: CS deszt. vízben. Jeltől óramutató irányában egymás után: CS szilva-, alma-, paradicsom-, málna-, eper- és őszibaracklében oldva.

Az ábrából kitűnik, hogy egyes gyümölcslevek (különösen közvetlenül a jel mellett kétoldalt helyet foglaló szilva- és őszibaracklé) gátlási zónái jól észrevehetően csökkentek a közepen levő vakpróbához képest. Tapasztalataink szerint az inaktíválódás mértéke általában 20–50% között volt, legkisebb eper- és málnalé esetében (kb. 20%), majd növekvő mértékű alma, paradicsom, őszibarack és szilvalé sorrendben.

Néhány további kísérletünk során nyers és hőkezelt (autokláv, 121 °C 30 perc) paradicsomlé inaktíváló hatását hasonlítottuk össze egymással Ferenczy kezdeményezésére [13]. Megállapítottuk, a hőkezelt paradicsomlében utólag feloldott CS aktivitása megegyezik a hideg deszt. vízben oldott hatóanyag aktiválásával, vagyis inaktíválódás ilyen körülmények között nem mutatható ki. Ez a kiegészítő kísérlet egyértelműen bizonyítja, hogy – legalábbis a paradicsom esetében – csak a nyers gyümölcslé tartalmaz inaktíváló komponens(ek)e)t, a hőkezelt nem. A CS-t inaktíváló anyag(ok) tájékozódó vizsgálataink szerint valószínűleg elsősorban a fehérjék és a lipoidok (lecitin) csoportjaiba tartoznak. Ez a kérdés – beleértve az egyes vegyületek okozta inaktíválás hatásmechanizmusát is – részletesebb tanulmányozásra szorul.

III. Kannabidiolsav kimutatása

A legtöbb hatóanyag gyors laboratóriumi kimutatására – beleértve a konzerválószerékét is – ez idő szerint a vékonyrétegkromatográfia a legalkalmasabb és legkorszerűbb eljárás. A hasis tartalmi anyagok vékonyrétegmato-

gráfiájával főképpen *Korte* és munkatársai [15] foglalkoztak. A szerzők N,N-dimetil-formamiddal impregnált szilikagél-G lemezeken futtattak, előhívókor a CS foltja a startponthoz igen közel esett. Egyszerűbbnek és célravezetőbbnek látszott a konzerválószerek vékonyrétegekromatográfiájának alapulvétele, annál is inkább, mint hogy a CS mint élesztőtápláló tartósítószer (pl. káliumszorbát) hatását kiegészítő baktériumgátlószer kerülhetne csak alkalmazásra. Optimális R_f értékek mellett kimutatásának problémáját így kezdettől fogva összekapcsoltuk a káliumszorbáttól való megfelelő elválasztásának és a két tartósítószer egymás melletti kimutatásának problémájával.

Számos előkísérlet után a *Copius-Peereboom*tól benzoe- és szorbinsav elválasztására ajánlott módszerrel [16], szilikagél-G és kovaföld-G (1+1) arányú keverékből álló rétegen, hexán-jégecet (96+4) futtatószerrel, sikerült elválasztani a két tartósítószeranyagot a kívánt R_f tartományban. Az elválasztás élessége lényegesen jobb volt az esetben, ha a keverék-réteg helyett egyszerű szilikagél-G réteget használtunk és a futtatást háromszor megismételtük. (Az R_f értékek KS-nél átlagosan 0,36, CS-nél 0,45-nél voltak.)

Előhívóként a nem specifikus kénsavoldaton kívül – a káliumszorbát (szorbinsav) specifikus kimutatására telített vizes (kb. 0,5%-os) tiobarbitursav oldatot használtunk [17], amely – tapasztalataink szerint – CS-vel nem ad színreakciót. A kannabidiolsav UV fényben általában – halvány foltként – minden különösebb előhívás nélkül is észlelhető volt, de sokkal élesebben jelentkezett, ha a réteget az általános előhívóval ajánlott és konzerválószerek számára (p-oxibenzoészav és észterei) is megfelelő alkoholos rodamin-B oldattal (0,025 – 0,5%-os etanolos oldat) permeteztük be [18], majd UV fényben tekintettük meg. Ilyen körülmények között a CS sötét foltként emelkedett ki a rózsaszín, fluoreszkáló háttérből, a KS pedig láthatatlan maradt.

Ilyen módon 25 μg CS és 50 μg KS még jól előhívható volt.

A 3. ábra CS és KS elválasztását szemlélteti modellkísérletben.

3. ábra

Kannabidiolsav (CS) és káliumszorbát (KS)
vékonyrétegekromatogramjai.

Réteg: szilikagél-G. Lemez nagyság: 9x14 cm.
Futtatószer: hexán-jégecet 96:4. Futtatási idő:
háromszor kb. 10 perc, minden esetben – levegőn
szárítás után – 15 perces szárítás 100 °C-on.

Előhívók:

A = 0,4%-os etanolos rodamin-B oldat.
Megtekintés UV-fényben.

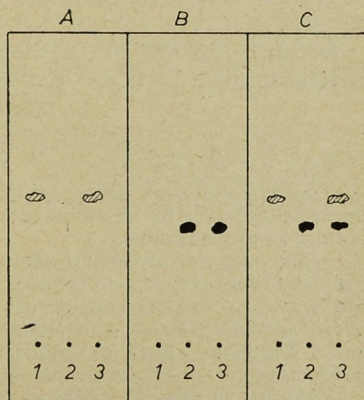
B = 0,5%-os vizes tiobarbitursav-oldat.

C = kb. 10%-os kénsavoldat + hevítés
130 °C-on.

1 = CS

2 = KS

3 = CS + KS



Következtetések:

1. Kísérleti eredményeink szerint élesztők és tejsav típusú baktériumok egymás mellett akadálytalanul fejlődhetnek gyümölcslevegekben, a leggyakrabban használt élesztőtápláló konzerválószert, a káliumszorbát pedig a baktériumfejlődés

számára kifejezett előnyt biztosít. Ezért rendkívül ajánlatos gyümölcslevek, illetve gyümölcsleálapú üdítőitalok tartósítására élesztőgátlószer mellé bakteriumgátló tartósítószerrel, pl. kannabidiolsavat is adagolni.

2. Kísérleti eredményeink szerint a kannabidiolsav nyers gyümölcslevekben való feloldás, valamint oldott állapotban való hőkezelés folyamán — különösen a savanyú tartományban — veszt aktivitásából, ezért ajánlatos a hatóanyagot utólag, hőkezelés után adagolni a konzerválandó italhoz.

3. Amennyiben a kannabidiolsav ipari felhasználásra kerülne, káliumszorbát melletti kimutatására egy általunk kidolgozott vékonyrétegekromatográfiás módszer áll rendelkezésre, amely még tovább finomítható.

I R O D A L O M

- [1] Gál, I. E. und Vajda, Ö.: *Nahrung* 12, 587 (1968).
- [2] Gál I. és Vajda Ö.: *ÉVIKE* 14, 3 (1968).
- [3] Gál, I. E., Vajda, Ö. und Békés, I.: *Nahrung* (Közlés alatt).
- [4] Vajda Ö.: *Élelmészeti Ipar* 17, 10 (1963).
- [5] Prévot, A. R. et Thouvenot, H.: *Ann. Inst. Pasteur, Lille*, 11, 39 (1960).
- [6] Nikodémusz, I. and Szántha, J.: *Zbl. für Bakt. etc. II.* 121, 287, (1967).
- [7] Ribéreau-Gayon, J. et Peynaud, E.: *Traite d'Oenologie II.* Béranger, Paris, 1961. p. 497.
- [8] Webb, R. B. and Ingraham, J. L.: *Em. J. Enol. Vitic.* 11, 59 (1960).
- [9] Thorne, R. S. W.: *J. Inst. Brew.* 57, 6 (1945).
- [10] Jostyn, M. A.: *Wallerst. Lab. Comm.* 18, 107 (1955).
- [11] Radler, F.: *Zbl. für Bakt. etc. II.* 120, 237 (1966).
- [12] Fornachon, J. C. M.: *J. of the Science of Food and Agric.* 19, 374 (1968).
- [13] Ferenczy, L.: Szóbeli közlés.
- [14] Krejci, Z.: *Pharmazie*, 13, 155 (1958).
- [15] Clausen, U. und Korte, F.: *Naturwiss.* 53, 541 (1966). Idézte: (18) nyomán.
- [16] Copius—Peereboom, J. W.: *Nature* (London) 204, 748 (1964) Id. (18) nyomán.
- [17] Copius—Peereboom, J. W. and Beekes, H. W.: *J. Chromat.* 14, 417 (1964).
- [18] Egon Stahl: *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1967. (Reagens Nr. 212 A).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КАННАБИДИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

И. Гал, Эд. Вайда и И. Бекеш,

Авторы в опытах исследовали существенные свойства каннабидиоловой кислоты нескольких фруктовых соков и освежающих напитков, с точки зрения консервирования.

Помощью дрожжевых и молочнокислых штаммов бактерий инокулированных одновременно в томатную сыворотку и в малиновый сок установили, что штаммы — согласно одиночным литературным данным и в противоположности другим данным — в присутствии дрожжей развиваются точно так, как и без них. Добавление сорбата калия к питательному раствору не воздействовало — на величину числа зародышей бактерий.

Авторы опытными данными подтверждают обоснованность использования бактериальных тормозящих веществ (каннабидиоловой кислоты) в качестве дополнения тормозящего действия дрожжей для предотвращения порчи фруктов.

Из факторов влияющих на активность агента в первой очереди, в опытах на модели, испытали влияние тепловой обработки на водянные растворы каннабидиоловой кислоты при разных рН. Установили, что активность не

изменяется при двухчасовой термообработке проводимой при температуре 60°C и при pH 3, без изменения остается только в нейтральном диапазоне, а в кислой среде в значительной степени уменьшается.

Сырые фруктовые соки содержат малое количество инактивирующие компоненты, которые уменьшают активность растворения уже при комнатной температуре.

Авторы разработали метод тонкослойной хроматографии для выявления в водной среде растворенной каннабидиоловой кислоты и отделения ее от сорбата калия.

PRÜFUNG EINIGER EIGENSCHAFTEN DER CANNABIDIOLSÄURE VON DEM STANDPUNKTE DER LEBENSMITTELKONSERVIERUNG

I. Gál, Ö. Vajda und I. Békés

Die Verfasser befassten sich in neueren Versuchen mit solchen Eigenschaften der Cannabidiolsäure (CS), welche bei der Konservierung von Fruchtsäften bzw. erfrischenden Getränken auf Fruchtsaftgrundlage – von grundlegender Bedeutung sein können.

Vor allem stellten sie – vermittels in Tomatensaft bzw. Himbeersaft gleichzeitig eingepfhten Hefen – bzw. Lactobazillenstämmen – fest, dass die Bakterien im Einklang mit einigen und im Widerspruch zu anderen literarischen Angaben – sich in Anwesenheit von Hefen ebensogut entwickeln, als in deren Abwesenheit. Die Grössenordnung der Gesamtkeimzahl der Bakterien wurde durch Zufügung von Kaliumsorbat zu den Nährlösungen nicht beeinflusst. Die Zweckmässigkeit der Verwendung eines bakterienhemmenden Mittels (CS) wurde so durch eigene Versuchsergebnisse bestätigt.

Von den die Aktivität des Wirkstoffes beeinflussenden Faktoren wurde in Modellversuchen vor allem der Einfluss der Hitzebehandlung auf wässrige Lösungen der CS bei verschiedenen pH untersucht. Die Verfasser stellten fest, dass die Aktivität bei 60°C selbst während zweistündiger Hitzebehandlung und bei pH 3 unverändert bleibt, bei 100°C jedoch nur im neutralen Bereich und nimmt im sauren Medium in bedeutendem Masse ab.

Rohe Fruchtsäfte enthalten einigermassen inaktivierende Komponenten, welche die Aktivität der gelösten CS bereits bei Zimmertemperatur verringern.

Schliesslich arbeiteten die Verfasser ein einfaches dünn-schichtchromatographisches Verfahren zum Nachweis der in Lösung enthaltenen Cannabidiolsäure und ihrer Trennung von Kaliumsorbat aus.

INVESTIGATION OF CERTAIN PROPERTIES OF CANNABIDIOLIC ACID FROM THE ASPECT OF FOOD PRESERVATION

I. Gál, Ö. Vajda and I. Békés

In these recent experiments, some properties of cannabidiolic acid were investigated by the authors which are of essential importance from the aspect of preservation of fruit juices and soft drinks of fruit juice base.

First of all, it was found that, on simultaneously inoculating tomato serum and raspberry juice with yeast strains and with bacterial strains of lactic acid

type, the test strains of the bacteria, quite in contrast to certain data of literature and in accordance with other literature data, showed the same fair development both in the presence and in the absence of yeasts. The order of magnitude of the total number of germs was not affected by the addition of potassium sorbate. Thus, the suitability of the application of cannabidiolic acid as an antibacterial agent complementing the effect of an anti-yeast agent for the inhibition of the decay of fruit juices was supported also by own experimental evidences.

Of the factors affecting the activity of the agent, mainly the effect of heat treatment on aqueous solutions of cannabidiolic acid at various pH values was investigated in model experiments. It was found that no changes in activity are perceptible at 60° at pH 3 during a 2-hour heat treatment, while at 100°C the activity was maintained only in the neutral domain while marked decrease occurred in an acidic medium.

Raw fruit juices contain small amounts of inactivating component(s) which reduce the activity of cannabidiolic acid even when it is dissolved at room temperature.

Lastly, a simple thin-layer chromatographic method was developed by the authors for the detection of cannabidiolic acid dissolved in water and for its separation from potassium sorbate.

LA MISE AU POINT DE QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE L'ACIDE CANNABIDIOLIQUE DU POINT DE VUE DE LA CONSERVATION DES DENRÉES

I. Gál, Ö. Vajda et I. Békés

Les auteurs ont, au cours de leurs expériences récentes, soumis à l'examen quelques caractéristiques de l'acide cannabidiolique, importantes du point de vue de la conservation des jus de fruits et des boissons rafraîchissantes à base de jus de fruits.

A l'aide des souches de levure et de bactéries lactiques ensemencées en même temps dans un serum de tomate et un jus de framboise on a, tout d'abord, constaté — en accord avec quelques données de littérature et en contraste avec d'autres — que les souches-test des bactéries se développent autant bien dans la présence des levures qu'en leur absence.

L'adjonction du sorbate de potassium aux solutions nutritives n'a pas influencé l'ordre de grandeur du nombre total des germes de bactérie. Ainsi on a pu, à force de propres données expérimentales, soutenir, que l'application d'un inhibiteur de bactéries qui complète l'effet d'un inhibiteur de levures (l'acide cannabidiolique) pour empêcher la détérioration des jus de fruits, est justifiée.

Parmi les facteurs qui influencent l'activité de l'agent, c'est l'effet du traitement thermique qu'on a, en premier lieu, soumis à l'examen dans des expériences modèles. On a établi, qu'à 60°C, l'activité ne change même pas après un traitement thermique de deux heures au pH 3, tandis qu'à 100°C elle ne reste constante que dans le domaine neutre, et diminue appréciablement dans un milieu acide.

Les jus de fruits crus contiennent des composés faiblement inactivants, qui réduisent l'activité de l'acide cannabidiolique déjà à la température ambiante.

Enfin les auteurs ont développé un procédé à chromatographie en couche mince, afin de détecter l'acide cannabidiolique dissous dans un milieu aqueux et de le séparer du sorbate de potassium.

Zsírsvmetilésztetek képződésének reakciómechanizmus vizsgálata

(Gyors metilézési eljárások gázkromatográfiás célra)

JÁKY MIKLÓS

(Délkelet-dunántúli Mezőgazdasági Kísérleti Intézet)

Iregszemce

Érkezett: 1969. március 5.

Bevezetés

A zsírsvmetilésztetek képződésével, előállításával sok tanulmány foglalkozik. Különösen a zsírsvak gázkromatográfiás vizsgálatainak az elterjedésével kapcsolatban vált ez a téma időszerűvé, hiszen köztudomású, hogy a vizsgálatokhoz a zsírsvakat előzőleg metilésztterekkel kell átalakítani (1–13).

A téma fejtegetésénél tulajdonképpen a zsíradékok hidrolízisének a különböző fajtaival kellene foglalkozni, tehát a zsírsvbontással és a szappangyártással is, továbbá az átészterezés és észterezés folyamataival is, azonban a témát célszerű leszűkíteni a zsíradékhidrolízis egyik kisebb területére, valamint az észterezés és átészterezés egy-egy fajtájának a tanulmányozására.

Kísérleteink célja részben a leszűkített területeken a hidrolízis mechanizmusának a vizsgálata, az észterezés és átészterezés speciális eseteinek tanulmányozása és végül olyan gyakorlati zsírsvmetilésztter-előállítási eljárások kidolgozása volt, amelyek a legkíméletesebb körülmények mellett biztosítják a nagyobb telítetlenségű, bomlékony zsírsvaknak is bomlás nélküli észterképződését.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz két utat választottunk, az egyik a természetes zsíradékoknak hidegúti közvetlen átészterezése metilésztterrel. A másik út a természetes zsíradékoknak hidegúti elszappanosítási folyamatával való zsírsv előállításához vezet, majd a továbbiakban a szabad zsírsvaknak hidegúti észterezésével a metilésztterek előállítására a cél.

Az első úton a *Henriques* [14] elvből indultunk ki, e szerint alkoholos közegben homogén lúgos oldatban a zsíradékok rövidebb-hosszabb idő alatt nyugalmi állapotban is teljesen elszappanosodnak. A folyamat – megfelelő lúgfelesleg alkalmazásával – annyira kvantitatív, hogy az elszappanosítási szám (Köttsdorfer szám) is meghatározható ilyen módon. A módszer kivitelezésénél módosítottuk a *Henriques* előírást, ugyanis ő normál etanolos nátronlúgot használt elszappanosításhoz; miután a vizsgálandó zsíradék 3–4 g-ját 25 ml petroléterben feloldotta, ehhez 25 ml norm. etanolos nátronlúgot adott. Ebben az esetben a lúgfelesleg kb. 50%, az oldat nátriumhidroxid koncentrációja pedig 2%, ami a teljes elszappanosításhoz ugyan elegendő, azonban az elszappanosítási reakció végső szakaszát vontatottá teheti. Előfordulhat az is, hogy az eredeti előírásban szereplő 96%-os alkohollal készített norm. nátronlúgos oldat a petroléterrel nem elegyedek tökéletesen, ilyenkor az oldat két fázisra különülhet, ez pedig azt jelenti, hogy az elszappanosodás tökéletlenül megy végbe.

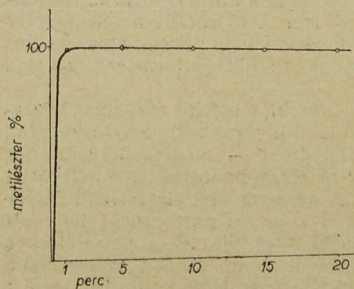
A *Henriques* elvet felhasználva, az eljárást úgy módosítottuk, hogy a tiszta, friss zsiradékot peroxidmentes etiléterben oldottuk, majd 5%-os absz. metanolos káliúgot adtunk hozzá, átráztuk, mikoris homogén oldat keletkezett. Ilyen oldatban a zsiradék elszappanosodása szobahőmérsékleten bizonyos idő elteltével végbement. Mint a továbbiakban látni fogjuk, gyorsabban megy végbe az elszappanosodás, ha 10%-os absz. metanolos káliúgot alkalmazunk.

Fortini, *Anderson* és *Brown* már régebben megállapította, hogy alkoholos alkáliakkal történő zsiradék-hidrolizisnél közbülső terméként mindég keletkeznek zsírsav-metil- vagy etil-észterek, aszerint, hogy a lúg oldásához milyen alkoholt használtunk. Később ezt *Toyama*, *Tsuchiya* és *Ishikawa* is igazolták kísérleteikben, arról azonban nem tesznek említést, hogy az átmeneti észterképződés (átésztereződés) mennyi idő alatt és szelektíve vagy inszelektíve megy e végbe.

Az alkoholos közegben való elszappanosításhoz nyers sajtolt, friss és szűrt napraforgóolajat használtunk, a hidrolízis folyamatát pedig azonos koncentráció és hőmérsékleti viszonyok mellett az idő függvényében vizsgáltuk.

Módszer: kémcső sorozat mindegyikébe 0,2 g frissen sajtolt napraforgóolajat mérünk be, majd 2–2 ml peroxidmentes éterben oldjuk, azután 2–2 ml 5%-os metanolos káliumhidroxid oldatot keverünk hozzá, majd meghatározott időközben az átészterezési, illetve hidrolízis folyamatot megszakítjuk oly módon, hogy 2 ml vizet adunk a homogén oldathoz. A reakcióelegy két részre különül: felül helyezkedik el az éteres réteg, amely oldva tartalmazza az esetleg még változatlanul visszamaradt olajat és a képződött metilésztert, míg a vizes metanolos lúgos részben az olaj hidrolizált zsírsavjai oldott kálicsappan alakban vannak jelen. Az átészterezési, ill. hidrolízis folyamatot 1, 5, 10 perc, majd ezután óránként szakítottuk meg és vizsgáltuk a metilészter, illetve zsírsav képződést.

A felső réteghez még 2 ml petrolétert adtunk, majd választótölcsérben a két réteget elválasztottuk. Az éter-petroléteres réteget vízzel mostuk, majd további vizsgálatok céljaira használtuk fel (vékonyrétegű lapkromatografia és gázkromatografia). Az alsó metanolos vizes réteget 5 ml petroléterrel átráztuk, majd az elkülönített vizes-metanolos réteget 50–60 fok C-ra felmelegítettük, sósavval felszabadítottuk a zsírsavakat, ezeket 4 ml petroléterben felvettük és ezt az oldatot használtuk fel a továbbiak folyamán kromatografiai vizsgálatainkhoz.



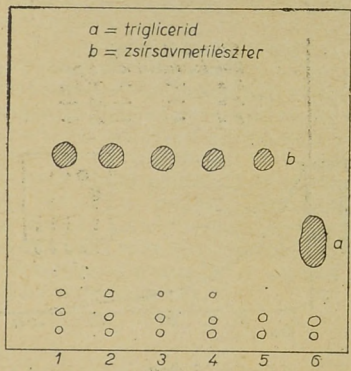
1. ábra

A napraforgóolaj átészterezése zsírsavmetilészterre metanolos lúgos közegben 20 fok C-nál

A folyamatot szemléltető vizsgálati eredményeket az 1., 2., és 3. ábra tünteti fel

Az 1. ábrából megállapítható, hogy az átészterezés szobahőmérsékleten homogén fázisban szinte pillanatok alatt kvantitatíve végbemegy.

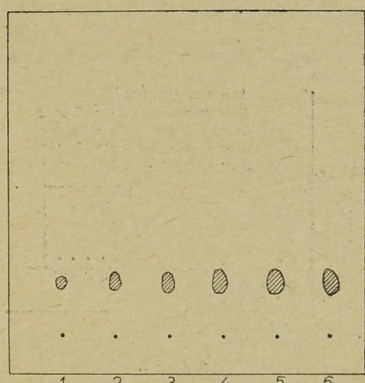
A 2. és 3. ábrából megállapítható, hogy a napraforgóolaj szelektíve észtereződik át metilészterre és ennek megtörténte után indul csak meg a metilészterek elszappanosodása, ez a folyamat már az első 5 percben megindul.



a = triglicerid
 b = zsírsavmetilészter
 1 = átészterezési idő 1 perc
 2 = -"- -"- 5 -"-
 3 = -"- -"- 10 -"-
 4 = -"- -"- 15 -"-
 5 = -"- -"- 20 -"-
 6 = napraforgóolaj
 „Kieselgel 6 Stahl“ 0,3 mm, kifejlesztés :
 petroléter-éter-ecetsav / 90:10 : 1 v/v/v,
 felvitel: 500 mikro g., előhívás jódgőz.

2. ábra

A zsírsavmetilészter-képződést szemléltető vékonyrétegű lapkromatográfiás kép



1 = átészterezési idő 1 perc
 2 = -"- -"- 5 -"-
 3 = -"- -"- 10 -"-
 4 = -"- -"- 15 -"-
 5 = -"- -"- 20 -"-
 6 = napraforgómetilészter

3. ábra

A hidrolízis folyamatot szemléltető vékonyrétegű lapkromatográfiás kép

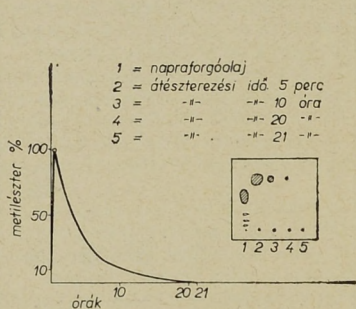
A 4. ábrán feltüntetett diagram az észterképződés és hidrolízis folyamat mennyiségi értékeit szemlélteti. Megállapítható, hogy a metilészter elszappanosodás, tehát a metilészter fogyása, ill. az ezzel összefüggő zsírsavképződés növekedése nem egészen lineáris görbékkel ábrázolható. A felezési idő az adott viszonyoknak megfelelően kb. 7 óra alatt következik be, a teljes elszappanosodás ideje pedig 40–41 óra közé esik.

A kísérletet megismételtük nagyobb lúgkoncentráció alkalmazásával: 10%-os lúgot vettünk. A folyamatot az 5. ábra szemlélteti.

Az 5. ábrából látható, hogy itt a görbe lefutása meredekebb és ha az előző ábrához viszonyítva megnézzük az időbeli különbségeket, úgy azt látjuk, hogy a metilészter képződés reakciójában nem lehetett különbséget tenni, ellenben a metilészter elszappanosodása fele annyi idő alatt ment végbe, mint 5%-os lúg alkalmazásával. A görbe lefutás itt sem tekinthető lineárisnak, azaz a felezési idő 3 óra, viszont a reakció teljes lefolyásához 20–21 óra vált szükségessé.

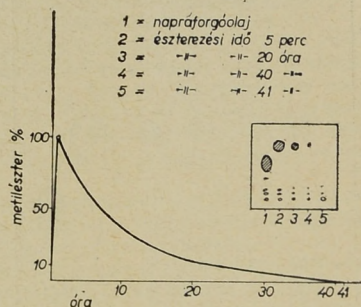
A továbbiakban vizsgáltuk az elszappanosodás folyamatát olyan szempontból, hogy a metilészter növekvő elszappanosodásával a visszamaradt metilészter zsírsavösszetételében megváltozik-e az egyes komponensek aránya és ha igen, ez a megváltozás milyen mértékű. A zsírsavösszetételi vizsgálatokat Giede f. keletnémet gázkromatográfiás készüléken végeztük (Chromosorb W 60 mesh,

15% dietilénlglikol-succinattal impregnálva, lángionizációs detektor, vívdőgaz argon, hőfok 180 fok C, gázsebesség 40 ml/perc, anyagfelvitel 0,2 mikroliter). A gázkromatografiás vizsgálatokhoz az 1., 2., 3. ábrák értékeléséhez használt napraforgómetilészterek különböző elszappanosodási fokú mintáit alkalmaztuk.



4. ábra

A napraforgóolaj átészterezési és elszappanosodási folyamatának diagramja 2,5%-os lúg koncentráció mellett



5. ábra

A napraforgóolaj átészterezési és elszappanosodási folyamatának diagramja 5%-os lúg koncentráció mellett

Az eredményeket az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

Különböző fokú elszappanosodás után vett napraforgómetilészterek zsírsavösszetétele

Minta	Elszappanosodási idő, megszakítva	Zsírsavösszetétel %			
		Palmitin	Sztearin	Olaj	Linol
1 sz.	1 perc	4,9	3,9	19,3	71,9
3 sz.	30 perc	5,3	3,9	19,3	72,2
6 sz.	2 óra	5,—	4,—	19,6	71,4
9 sz.	10 óra	4,7	4,4	19,7	71,2
10 sz.	20 óra	4,7	4,—	19,4	71,9

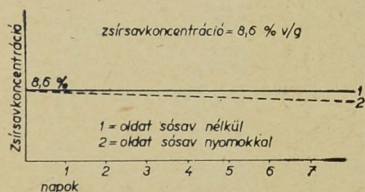
A táblázat adataiból megállapíthatjuk, hogy az elszappanosodás előrehaladásával a metilészter zsírsavjai százalékos arányuknak megfelelően szappanosodnak el, azaz a különböző lánc hosszúságú és telítetlenségű zsírsavak hidrolízise terén nem volt tapasztalható szelektivitás.

A téma második részében a már ismertetett Henriques elv alapján hidegűton előállított szabad zsírsavaknak a metilészterekké történő közvetlen észterezésével foglalkoztunk.

Mint említettük, a hideg elszappanosítás alkoholos közegben órák alatt kvantitatíve végbemegy. Ha az elszappanosodott zsíradék alkohol-etiléteres oldatát vízzel felhígítjuk (legmegfelelőbb az 1:1 arányú hígítás), úgy a vizes metanolos zsírsavszappan rétegtől az éteres rész külön válik és ebben a rétegben maradnak oldva a természetes zsíradékok el nem szappanosítható alkotórészei (szterinek, vitaminok, lipokromok, szénhidrogének stb). Ha tehát a teljes elszappanosodás után ezt a réteget leemeljük és a visszamaradt vizes metanolos

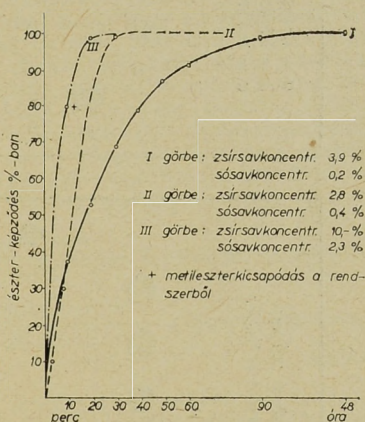
szappanoldatot még egyszer elegendő petroléterrel kirázzuk, úgy nagy tisztaságú zsírsavakat nyerhetünk a szappanoldatból. A szappanoldatból való zsírsavfelszabadítás és kinyerés ismert módszereit alkalmaztuk és végeredményben hideg úton kiméletes körülmények mellett állítottuk elő a szabad zsírsavakat. Kiindulási zsíradékunk ez esetben is frissen sajtolt, vagy hidegen extrahált napraforgóolaj volt.

Elképzelésünk az volt, hogy a kiméletes körülmények mellett előállított zsírsavakat a továbbiakban hideg úton észterezzük metilészterré és ennek a folyamatnak a mechanizmusát vizsgáljuk közelebbről. Kísérleteinket egy régebbi észlelésünk alapján végeztük, amely szerint a tiszta zsírsavak metanolban vagy etanolban jól oldódnak. Ha azonban egy ilyen stabil zsírsavoldathoz sósavat vagy kénsavat adunk, úgy ezeknek már egészen kis mennyisége katalitikus reakciót indít el és már szobahőmérsékleten megindul a zsírsav és alkohol között az észterképződés.



6. ábra

Sósav nyomokat tartalmazó metanol-zsírsav oldat észterezési görbéje



I görbe: zsírsavkoncentr. 3,9 %
sósavkoncentr. 0,2 %
II görbe: zsírsavkoncentr. 2,8 %
sósavkoncentr. 0,4 %
III görbe: zsírsavkoncentr. 1,0 - %
sósavkoncentr. 2,3 %

+ metilészterkicsapódás a rendszerből

7. ábra

Sósavas metanol-zsírsav oldatok észterezési görbéi az idő függvényében

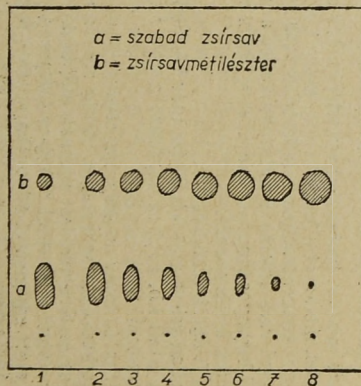
E megfigyelésünkből kiindulva növeltük az alkoholos zsírsavoldat sósavkoncentrációját és azt tapasztaltuk, hogy ezáltal az észterezési reakció meggyorsul.

A tiszta zsírsavak oldásához általában abs. metanolt használtunk és a sósavkoncentráció változtatásához olyan abs. metanolt alkalmaztunk, melyet előzőleg száraz sósavgázzal telítettünk. Az ismert koncentrációra beállított oldatok aliquot részeiben 0,1 norm. metanos káliúggal való titrálással határoztuk meg a szabad zsírsav mennyiségének csökkenését bizonyos időközökben, illetve ebből számítottuk a képződött zsírsavmetilészterek mennyiségét.

Kísérleti eredményeinket a 6. és 7. ábrák szemléltetik.

A 6. ábrából látható, hogy a szabad zsírsavnak kb. 5%-a már két nap alatt metilészterré alakul és 7 nap alatt az érték kb. 15%-ra nő, tehát a sósav katalitikus hatása már nyomokban is érvényesül.

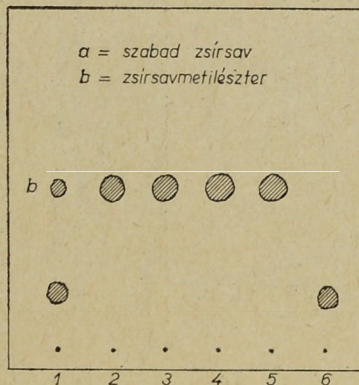
A 7. ábra görbéiből megállapítható, hogy a sósavkoncentráció növelése szinte ugrásszerűen fokozza az észterképződés sebességét. Amíg sósavnyomok még napok múlva is csak 10–15%-os észterképződést idéznek elő, addig 0,2% sósavtartalom a folyamatot másfél óra alatt már közel 100%-os észterképződésig viszi előre, 0,42% sósav már fél óra alatt egyensúlyi állapotba hozza a reakciót, míg 2,3% sósavtartalom a folyamat időtartamát 20 percre csökkenti.



1	=	észterezési idő	10 perc
2	=	- -	- - 20 - -
3	=	- -	- - 30 - -
4	=	- -	- - 40 - -
5	=	- -	- - 50 - -
6	=	- -	- - 60 - -
7	=	- -	- - 90 - -
8	=	- -	- - 24 óra

8. ábra

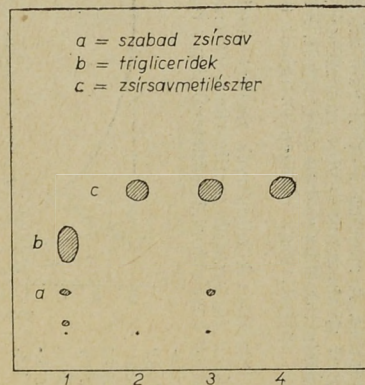
A 7. ábra I. görbéjéhez tartozó vékonyrétegű lapkromatográfiás kép



1	=	észterezés ideje	10 perc
2	=	- -	- - 30 - -
3	=	- -	- - 90 - -
4	=	- -	- - 180 - -
5	=	- -	- - 24 óra
6	=	zsírsavmetilészter	

9. ábra

A 7. ábra II. görbéjéhez tartozó vékonyrétegű lapkromatográfiás kép



1	=	napraforgóolaj
2	=	olajos kicsapódás 10 perc után
3	=	tiszta metanolos oldat, az olajos rész kiválása után
4	=	zsírsavmetilészter

10. ábra

A 7. ábra III. görbéjéhez tartozó vékonyrétegű lapkromatográfiás kép

A 7. ábra egyes görbéihez tartozó vékonyrétegű lapkromatografiás képek szintén jól szemléltetik a reakció időbeli lefolyásának menetét (I. görbéhez a 8. ábra, II. görbéhez a 9. ábra és a III. görbéhez a 10. ábra tartozik).

Megbeszélés

A kísérleti rész eredményei alapján a napraforgóolajnak alacsony hőmérsékleten alkoholos közegben lúgok hatására végbemenő hidrolízis-mechanizmusra lehet következtetni.

Fortini, Anderson és Brown az előbbieken már említett azon megállapítása, hogy „alkoholos alkáliakkal történő zsiradék-hidrolízisnél közbülső terméként mindig keletkeznek zsírsav-etil vagy metil-észterek”, valóban helyesnek bizonyult, de ki kell egészíteni a megállapításaikat azzal, hogy a zsiradék-hidrolízis kizárólag zsírsavészter-képződésen keresztül történik, azaz az alkoholos lúgos közegben és homogén fázisban a zsiradékot alkotó trigliceridek szinte pillanatok alatt kvantitatíve átésztereződnek zsírsav-metil- vagy etil-észterre (1. ábra) és a továbbiakban ez a primier termék szappanosodik el lúgos közeg hatására. Ezzel is magyarázható az a régi megfigyelés, hogy alkoholos közegben az elszappanosodás lényegesen gyorsabban megy végbe, mint vizes közegben, ugyanis a zsírsav-észterek könnyebben szappanosodnak, mint a trigliceridek (forralással már szódaoldat is elszappanosítólag hat). A folyamat tehát két szakaszban megy végbe:

1. Triglicerid + alkohol + KOH $\xrightarrow[20 \text{ fok C}]{\text{homogén fázis}}$ Zsírsavészter + glicerin
2. Alkoholos zsírsavészter + KOH $\xrightarrow[20 \text{ fok C}]{\text{homogén fázis}}$ Zsírsavas káliumsó +
+ alkohol.

Az 1. fázisnál a lúg tehát csak mint átészterező katalizátor hat, és szinte pillanatok alatt észtereződik át a triglicerid, úgy, hogy közbülső terméként még di- és mono-gliceridek átmeneti képződését sem sikerült kimutatni.

A reakció 2. szakaszában történik azután a zsírsavak alkoholos észtereinek feles lúg hatására a hidrolízise, amely egyszerű biner reakció. Ez a második szakasz 20 fok C-nál homogén fázisban már hosszabb lefolyású (4. és 5. ábra). A napraforgóolaj átészterező reakciójának időbeli lefolyását a kísérleteknél használt két különböző lúgkoncentráció azonos módon katalizálta, mindkét esetben pillanatok alatt ment végbe a metilészterre történő átalakulás. Ez a felismerés tette lehetővé, hogy a természetes zsiradékból kiméletes körülmények között hideg úton percek alatt metilészterek készíthetők és felhasználhatók pl. zsírsavak gázkromatografiás vizsgálataihoz, vagy preparatív célokra.

A kísérleti részben közölt metodika egyúttal alkalmasnak látszott annak a kérdésnek az eldöntésére is, hogy a metilészter-keverékben jelen levő palmitin-, sztearin-, olaj- és linolsav-metilészter elszappanosodása szelektíve, vagy pedig az alkotó zsírsavak százalékos megoszlásának arányában megy e végbe. Erre vonatkozó adatokat az 1. táblázat szemlélteti, ezekből megállapítható, hogy a kezdeti átészterezési stádiumból eredő napraforgómetilészter és az elszappanosodás különböző állapotában vett metilészter minták zsírsavösszetétele között nincs szignifikáns különbség, tehát a napraforgózsírsav-metilészterek alkoholos közegben, homogén fázisban, szobahőmérsékleten végbemenő elszappanosodása nem szelektíve megy végbe, azaz az elszappanosodás az eredeti zsírsavösszetételnek megfelelően halad előre egészen a teljes hidrolízisig. Tehát a vizsgált esetben a négy különböző zsírsav %-os egyensúlya a hidrolízis folyamán nem változott meg.

A téma második részében vizsgáltuk a nagy tisztaságban, hideg úton előállított napraforgózsírsavak metanollal való észterezésének a mechanizmusát. Itt azt tapasztaltuk, hogy a metanol a zsírsavaknak jó oldószere, ellenben ha a metanol ásványi savak nyomait tartalmazza (sósav, kénsav stb.), úgy az ilyen metanol már nem tekinthető csak oldószernek, hanem reakciós közegnek, amennyiben az ásványi savak katalitikus hatására a metanol és szabad zsírsavak között észterezési reakció indul meg.

Úgy találtuk, hogy a reakció sebességét és teljes lefolyását a metanol sósav tartalmának növelésével nagy mértékben lehet növelni. Amíg sósav nyomok még napok múlva is csak kb. 15–20%-os metilészterképződést katalizálnak, addig 0,42% sósav tartalom már fél óra alatt egyensúlyi állapotba hozza a reakciót, közel 100%-os lefolyásban. Érdekes, hogy 10% zsírsavat és 2,3% sósavat tartalmazó metanolban a frissen tisztá oldat néhány perc alatt erősen megzavarosodik, olajos kicsapódás tapasztalható, amely tiszta zsírsavmetilészternek bizonyult. Ezt a jelenséget szemlélteti a 10. ábra.

A szabad zsírsavaknak hideg úton való metanolos észterezésénél szintén vizsgáltuk a különböző fázisokból eredő metilészterek zsírsavösszetételét. Itt ugyanazokat az eredményeket kaptuk, mint az átészterezésnél, ill. részleges hidrolízis után nyert metilészterek esetében. Tehát az észterezés sem történik szelektíve, hanem az eredeti zsírsavösszetétel arányában.

Ez a felismerés a gyakorlat szempontjából is fontos, ugyanis a zsírsavak metanolos észterezésének a teljes lefolyását nem is kell megvárni, hanem pl. nagy sósav koncentráció mellett (pl. 1–2% sósav g/v) a folyamat fél óra után már megszakítható és a képződött zsírsavmetilészter gázkromatografias célokra felhasználható. A gázkromatografias célokra történő hidegúti zsírsav-észterezési reakció különösen olyan esetekben előnyös, midőn a vizsgált lipid anyagok nagy mennyiségű el nem szappanosítható részt tartalmaznak (pl. koleszterint, lipokromokat, szénhidrogéneket stb.), ezek ugyanis teljesen eliminálódnak, továbbá akkor, amidőn érzékeny, nagy telítetlenségű zsírsavak vizsgálatáról van szó (orvosi, klinikai, biológiai lipid vizsgálatok).

Abban az esetben, ha a vizsgált zsiradék el nem szappanosítható része elhanyagolható mennyiségben van jelen (1–5% körül), úgy gázkromatografias célokra előnyösebb a tanulmány első részében ismertetett lúgos átészterezési metodikát alkalmazni.

Meg kell emlékezni Szabó Rózsa és Pálos Lilla közvetlen munkatársaimról, akik a téma kidolgozásához szükséges adatokat szolgáltatták, értékes közreműködésüket e helyről megköszönöm.

IRODALOM

- [1] Seifen Öle Fette Wachse 21, 1950.
- [2] Grün A.: Lunge—Berl: Chem. Tech. Untersuchungsmethoden III. 532.
- [3] U. S. Patent: 2271619 és 2360844.
- [4] Tyutyunikov—Markmann—Juchnovszkij: Technologija pererabotki zsirov 469, 1950.
- [5] Széplaky M.: Növényolaj és Szappanipari Kutató Intézet évkönyve (NOSZIKI) 148—153 Budapest 1951—52.
- [6] Jáky M.: NOSZIKI évkönyv, 154—166, Budapest 1951—52.
- [7] Roper R.: Microchem. J? 245, 1957.
- [8] Stoffel W., Ahrens E. H., Chu F.: Anal. Chem. 37, 307, 1959.
- [9] Horsttein I., Alford J. A., Elliott L. E., Crowe P. F.: Anal. Chem. 32, 540, 1960.
- [10] Rogozinski M.: J. of Gaschrom. 2. 136, 1954.
- [11] Rogozinski M.: J. of Gaschrom. 2. 328, 1964.
- [12] Metcalfe L. D., Schmitz A. A.: Anal. Chem. 33, 363, 1961.
- [13] Szöke K., Krämer M., Lindner K.: Fette Seifen Anstrichmittel 67, 257, 1965.
- [14] Henriques R.: Zeitschr. Angew. Chemie 721, 1895.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ

(Быстрый способ метилирования для целей хроматографии)

М. Яки,

Автор при испытаниях механизма гидролизом жира подтвердил, что установление Фортиния, Андерсона и Брауна, на основании которого, влиянием метанольных щелочей при низких температурах при гидролизе жиров всегда образуется, в качестве промежуточного продукта, метиловый эфир жирной кислоты. На основании экспериментальных результатов возможно установить и то, что в условиях испытания гидролиз жира происходит исключительно посредством образования метилового эфира жирной кислоты, то есть в метаноловой щелочной среде, в гомогенной фазе, триглицериды составляющие жир моментально переэтерифицируются в метиловый эфир а в дальнейшем происходит его омыление.

Испытуя процессы эстерификации в метаноловых растворах жирных кислот, автор установил, что в то время когда метанол, являющийся растворителем жирной кислоты, содержит следы минеральных кислот (соляную —; серную — кислоту и т.д.) то метанол не может считаться растворителем, а является партнером реакции и — если и медленно — не происходит реакция эстерификации между жирной кислотой и метанолом. В дальнейшем было доказано, что повышая содержание минеральной кислоты метанола, и при низких температурах быстро будет протекать реакция эстерификации.

Автор в процессе гидролиза жиров и эстерификации жирных кислот в условиях испытания исследовал, что двусторонняя, реакция протекает соответственно отношению компонентов жирных кислот, или селективно. Испытаниями проводимых газовой хроматографией было установлено, что даже в конечной фазе реакции не изменилось соотношение жирных кислот эфиров и свободных жирных кислот. С точки зрения практики важные результаты были получены при испытаниях механизма переэтерификации жиров и эстерификации жирных кислот, так как на основании этих удалось разработать два быстрые метода получения метилового — эфира, такие методы подходящие тогда, когда идет реч о метилировании и газохроматографическом испытании высоконасыщенных жирных кислот. Если неомыляемая часть испытываемых жирных кислот не значительная (около 1%), то успешно применяется метод холодной переэтерификации метанольным раствором едкого калия. Если испытываемый жир содержит большое количество неомыляемой части (напр. при биологических испытаниях органические жиры), то целесообразно применять метод холодной переэтерификации. В статье автор ознакомляет несколько альтернатив применения обоих методов.

ÜBER DEN REAKTIONSMEECHANISMUS BEI DER BILDUNG VON FETTSÄUREMETHYLESTERN

(Rasche Methylierungsverfahren für gaschromatographische Zwecke)

М. Jáky

Der Verfasser bestätigte durch Prüfung des Mechanismus der Fettstoffhydrolyse die Richtigkeit der Feststellung von *Fortini, Anderson und Braun* nach welcher durch Einwirkung von in Methanol gelösten Laugen während der Fettstoffhydrolyse bei niederen Temperaturen als Zwischenprodukt Fettsäure-

methylester immer entsteht. Aufgrund der Versuchsergebnisse jedoch konnte auch festgestellt werden, dass die Fettstoffhydrolyse unter den geprüften Umständen ausschliesslich durch Bildung der Methylester von Fettsäuren erfolgt, in dem alkalischen Methanol-Medium, in homogener Phase erfolgt die Umesterifikation der Fette bildenden Triglyceride zu Methylestern nahezu in Sekunden und dieselben werden dann weiter verseift.

Bei der Prüfung der Esterifikationsvorgänge der Fettsäuren in Methanol-Lösungen stellte der Verfasser fest, dass, falls das Methanol als Lösungsmittel der Fettsäuren Spuren von Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure usw.) enthält, dasselbe nicht mehr als reines Lösungsmittel, sondern als Reaktionspartner zu betrachten ist und die Esterifikationsreaktion zwischen Fettsäure und Methanol wenn auch langsam, dennoch einsetzt. Ferner liess sich erweisen, dass im Falle der Zunahme des Mineralsäuregehaltes im Methanol die Esterifikationsreaktion auch bei niedriger Temperatur rasch verläuft.

Unter den geprüften Bedingungen, im Laufe der Fettstoffhydrolyse und Esterifikation der Fettsäuren, untersuchte der Verfasser auch ob die in zwei Richtungen verlaufende Reaktion dem Verhältnis der verschiedenen Fettsäurekomponenten entsprechend oder aber selektiv vor sich geht. Durch gaschromatographische Versuche wurde ermittelt, dass selbst im Endstadium der Reaktion keine Änderung im Fettsäure-Verhältnis der Ester und freien Fettsäuren erfolgte. Die Mechanismenprüfungen von Umesterifikationsreaktionen der Fettstoffe, sowie der Esterifikationsreaktionen der Fettsäuren lieferten auch für die Praxis wertvolle Resultate, es gelang nämlich aufgrund derselben zwei rasche und schonungsvolle Darstellungsmethoden für Methylester auszuarbeiten, welche besonders in solchen Fällen Hilfe leisten, wo es sich um Methylierung und gaschromatographische Untersuchung von hoch ungesättigten Fettsäuren handelt. Kann der unverseifbare Teil des geprüften Fettstoffes vernachlässigt werden (cca 1%) ist die Umesterifikationsmethode mit Methanol-Kalilauge auf kaltem Wege sehr erfolgreich anwendbar. Enthält aber der zu prüfende Fettstoff viel Unverseifbares (z. B. Organ-Fettstoffe bei biologischen Untersuchungen), ist die Umesterifikation auf kaltem Wege zweckdienlich. Die Arbeit gibt für beide Methoden mehrere Alternativen an.

INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM OF THE FORMATION OF THE METHYLESTERS OF FATTY ACIDS

M. Jáky

On investigating the mechanism of hydrolysis of fats, the correctness of the observations of Fortini, Anderson and Braun, according to which methylesters of fatty acids are always formed as intermediates in the hydrolysis of fats by methanol-containing alkalies at low temperature, was confirmed by the author. However, the experimental results proved also at the same time that under the conditions applied, the hydrolysis of fats takes place exclusively through the formation of the methylesters of fatty acids. The triglycerides as main fat components are being transesterified instantaneously by these methylesters in the methanol-containing alkaline medium, in a homogeneous phase, and in the later steps, the esterified product is undergoing saponification.

By the investigation of the esterification processes of fatty acids in methanolic solutions the author proved that when even traces of mineral acids (such as hydrochloric, sulphuric acid etc.) are present in methanol serving as fat solvent, methanol becomes, in addition to being a simple solvent, also a reaction partner

and an esterification reaction starts between fatty acid and methanol, though at a rather slow rate. It was found in further experiments that the esterification reaction becomes much quicker even at low temperature when the mineral acid content of methanol is raised.

Under the applied experimental conditions, the author examined whether the bilateral reaction takes place according to the ratio of the various fatty acid components or in a selective way, during the hydrolysis of fats and the esterification of fatty acids. Gas chromatographic investigations showed that the proportion of fatty acids in free fatty acids and esters did not change even in the last period of reaction, either. The investigations of the mechanism of the transesterification of fats and of the esterification of fatty acids gave results of prominent importance also for industrial practice. Namely, on the basis of the experimental results, it was possible to evolve two quick and mild methods for the production of methylesters which are of particularly great advantage when highly unsaturated fatty acids must be methylated or examined by gas chromatography. When the non-saponifiable portion of the examined fat is negligible (about 1%), cold transesterification with methanol-containing potassium hydroxide can be applied. In presence of higher contents of non-saponifiable components (e.g. in case of fats of organs in biological investigations), esterification in cold is suggested.

Alternative techniques for both methods are described.

ÉTUDE SUR LE MÉCANISME DE RÉACTION DE LA FORMATION DES ESTERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES GRAS. (PROCÉDÉS RAPIDES DE MÉTHYLATION POUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE)

M. Jáky

L'auteur a, lors de ses études sur le mécanisme de l'hydrolyse des matières grasses, prouvé la pertinence de la thèse émise par Fortini, Anderson et Braun. Selon celle-ci, au cours de l'hydrolyse des matières grasses, il se forme, sous l'influence des lessives à méthanol, aux températures basses, toujours des esters méthyliques des acides gras, comme produits intermédiaires. A la base des résultats des expériences on a pu, cependant, constater de même, que l'hydrolyse des matières grasses se déroule, entre les conditions de l'examen, exclusivement par voie de formation des esters méthyliques des acides gras. C'est que dans le milieu alcalin au méthanol, dans une phase homogène, les triglycérides composant la graisse se transforment, pour ainsi dire, à l'instant même en esters méthyliques et ce sont ces derniers qui se saponifient ensuite.

En étudiant les processus d'esterification des acides gras dans des solutions au méthanol, l'auteur a établi que dès que le méthanol en tant que solvant des acides gras contient des traces d'acides minéraux (acides chlorhydrique, sulfurique etc.), il ne peut plus être considéré comme simple solvant, mais comme partenaire de la réaction et — bien que lentement — l'esterification entre l'acide gras et l'alcool méthylique commence. Par la suite il s'est avéré, qu'en augmentant la teneur en acide minéral du méthanol, le déroulement de l'esterification s'accélère aussi à basse température.

L'auteur a étudié, si lors de la hydrolyse des matières grasses et l'esterification des acides gras entre les conditions de l'examen, la réaction à deux directions se déroule conformément à la proportion des différents composés d'acides gras, ou bien selectivement. L'examen à chromatographie en phase gazeuse a révélé, que la proportion des esters et des acides gras libres n'a, même dans

l'étape finale de la réaction, pas changé. L'étude du mécanisme des réactions de trans-esterification des graisses et de l'esterification des acides gras libres ont apporté des résultats importants aussi pour la pratique, étant donné, qu'on a, à la base de ces réactions, développé deux méthodes rapides et modérées pour obtenir des esters méthyliques. Ces méthodes sont utiles en particulier quand il s'agit de méthyler et de soumettre à l'analyse chromatographique en phase gazeuse des acides gras fortement insaturés. Si la partie non saponifiable de la matière grasse soumise à l'examen est négligeable (environ 1%), la trans-esterification à froid avec de la lessive de potasse au méthanol est très efficace. Si, par contre, la matière grasse en question contient une grande quantité de substance insaponifiable (p.e. les graisses des organes dans les examens biologiques), l'esterification à froid est plus convenable. L'étude décrit plusieurs alternatives par rapport à toutes les deux méthodes.

SILANO, V. – D'ERRICO, AM. –
MICCO, C. – MUNTONI, F.:

**Tészta tojástartalma: a tojás jellegzetes
fehérjéinek meghatározásával**

(Egg Content of Noodles by Quantitative
Analysis of Characteristic Proteins of
Egg.)

J. A. O. A. C. 51, 1213 (1968.)

Az elterjedt szterin mérés módszer kiegészítésére javasolják a géloszlop-elektroforézist. Előkészítés: 1 g porított tészta 5 ml 0,15 M NaCl oldatban rázatják 3 óráig, a szuszpenziót centrifugálják, 20 μ l tisztá extraktumot 11%-os szaharóz oldattal készített akrilamid (7,5%) gél-oszlop tetejére rétegeznek. Nyomjelző: Br-fenolkék, pH: 9,5; oszloponként 5 mA áramerősség, idő: 75 perc. Színezés anilin-kékes-feketével 7,5%-os ecetsavban, felesleg eltávolítása elfő-val (12,5 mA).

Égész-tojás ferogramja alapján az $M = 0,21$ rel. mozgékonyaságú (Br-fenolkék $M = 1$) fehérje alkalmas mennyiségi értékelésre. A legintenzívebb sávot adó $M = 0,72$ fehérje a búzafehérjével kapcsolódik s oldhatósága csökken. A denzitométeres összefüggés lineáris 0–200 g tojás/kg tészta tartományban. A ferogram elárulja a sárgája-fehérje arányt, továbbá tájékozathat a tészta előállítás körülményeiről is (denaturálódásra céloznak a szerzők, ref. megj.)

Kismarton K. (Miskolc)

COFFIN, D. E.:

Néhány alkotórész töménységének összefüggése narancslében

(Correlation of the Levels of Several
Constituents of Commercial Orange
Juices.)

J. A. O. A. C. 51, 1199 (1968.)

A gyümölcslevet szárazanyag tartalom és összes titrálható sav alapján ellenőrzik – mindkettőt műveleti úton be lehet állítani. A valódi narancslé minősítésére az összes aminosav (formol titer), az összes polifenol, a betain, a hamu K_2O , vagy P_2O_5 -tartalmának mérését javasolták. Valamennyi adat erősen ingadozik, ezért csak több vegyületcsoport egybehangzó mérési eredménye bizonyít.

A szerző 32 narancslé fenti adatait meghatározta. (Aminosav $1,9 \pm 0,41$ m. ekv./100 ml; polifenol abszorpció $0,577 \pm 0,108$; betain $55 \pm 13,6$; hamu $0,394 \pm 0,050$; P_2O_5 $0,029 \pm 0,006$ g/100 ml; összes sav $12,4 \pm 1,2$ m. ekv./100 ml). Szoros összefüggést talált ($r > 0,9$) az aminosav-hamu adatsor között, jelentőset ($r > 0,8$) az aminosav-betain, aminosav-polifenol, aminosav- P_2O_5 között, lazábbat ($r > 0,6$) a betain-hamu, betain-polifenol, betain- P_2O_5 , polifenol-hamu között, és nem szignifikáns a polifenol többi korrelációja. Nincs összefüggés az összes titrálható sav és a többi analitikai mérőszám között.

Kismarton K. (Miskolc)

Az *Escherichia coli* meghatározásának problémái az élelmiszer-bakteriológiában

BÍRÓ GÉZA

Állatorvostudományi Egyetem, Élelmiszerhigiéniai Tanszék
Budapest

Érkezett: 1968. november 15

Escherich már 1885-ben elkülönítette a *B. coli-commune* és *B. lactis-aerogenes* törzseket, *Schardinger* pedig az *Escherichia coli*-t már 1892-ben a fekális eredetű szennyeződést jelző indikátor baktériumként használta. Mégis a jelenleg alkalmazott *E. coli* és coliform baktériumok elbírálási elve és tenyésztési módszerei az utóbbi egy-két évtizedben alakultak ki. Időközben kiderült ugyanis, hogy egyes *coli*-féléket nem lehet minden kétséget kizáróan béltartalom eredetűnek tekinteni. 1917-ben [1] és 1920-ban [2] az *Aerobacter aerogenes*-t olyan *coli*-aerogenes típusú baktériumnak tekintették, amely elsősorban előfordul a talajban. Újabb tanulmányok is nagy számú vizsgálati anyagra vonatkoztatva kimutatták egyes coliform baktériumoknak a talajban, növényzetben és rovarokban való előfordulását [3, 4, 5]. Főleg a táptalaj problémák és a baktérium-törzsek pontos meghatározásának nehézsége vezetett el az indikátor baktériumnak indikátor flórává való kiszélesedéséhez.

Nagyon sok adat halmozódott fel a baktériumok fizikai, biokémiai és szerológiai vizsgálatai során és ezek alapján többen megkísérelték azok taxonómiai besorolását. A *coli*-aerogenes csoportba sorolják az *Escherichia* és *Aerobacter* csoport tagjait, a coliform csoportba az *Escherichia*, *Aerobacter* és *Paracolobactrum* csoport tagjait. *Schönberg* szerint [6]:

1. *Escherichia* csoport
 - E. coli*
 - E. freundii*
 - E. intermedium*
2. *Aerobacter* csoport
 - A. aerogenes*
 - A. cloacae*
3. *Paracolobactrum* csoport
 - P. aerogenoides*
 - P. intermedium*
 - P. coliforme*

Az egyes species-ek elnevezéseiben is találunk eltérő megjelöléseket. Legismertebb a *Citrobacter* (*E. freundii*), *Klebsiella* (*A. aerogenes*), *Enterobacter* (*Aerobacter*) elnevezés. De a *Bergey*, *Topley-Wilson*, *Breed* baktérium meghatározók összefüggéseit is megtaláljuk a „*Nomina und Synonyma*” című munkában [7].

Az egyes csoportok tagjainak nemcsak az emberi és állati béltraktusban, hanem a környezetben való előfordulása szükségessé tette a *fekál* és *nem fekál*

coli-, vagy coliformok elkülönítését. Az elkülönülés alapjául *Eijkmann* megfigyelése szolgált [8]. *Eijkmann* a coliform csoportot szétválasztotta egy *fekál csoportra*, amelynek tagjai a glukózból gázt képeznek 46 °C-on és egy *nem fekál csoportra*, amelyek tagjai erre nem voltak képesek. Ebből alakult ki azután az az *elkülönítő tenyésztési hőmérséklet*, amely ma is alapja a fekál és nem fekál eredet meghatározásának. *Wilson* és munkatársai Mac Conkey-talajban 44 °C-on, víz-fürdőben [9], *Hajna* és munkatársai epesót tartalmazó tápközegben 45,5 °C-on [10], *Vaughn* és munkatársai bórsavas közegben 43 °C-on végezték a fekál típus tenyésztését [11].

Az *Escherichia coli* I. típusának fekál eredetét több szerző megerősítette [12, 13, 14], míg a többi coli-aerogenes baktériumoknál ez vitatott. *Buttiaux* [14] véleménye szerint az a *Klebsiella* csoport, amelyet *Cowan* és munkatársai [15] nem mozgó, de általában tokkal rendelkező, Voges – Proskauer és ureaze pozitív tulajdonságokkal jelöltek, szintén specifikusan fekál típus.

Időközben kialakítottak olyan biokémiai próbákat is, amelyek az egyes baktériumok elkülönítését szintén elősegítették. Ezeket a biokémiai reakciókat kezdetben egyenként is a fekál- és nem fekál eredet kimutatására kívánták felhasználni, időközben azonban ezek összessége mutatkozott alkalmasnak az egyes típusok elkülönítésére.

A metilvörös próba alapját *Hardin* és *Walpole* még 1905-ben kidolgozta [16]. Megállapították, hogy a hidrogén és széndioxid gáz aránya *E. coli* tenyésztésekor 1:1, az *Aerobacter aerogenes*-nél pedig 1:2. *Clark* és *Lubs* [17] ennek megfelelően a végső PH értéket 4.2–4.3, illetve 5.6-, vagy magasabbnak találták. A metilvörös indikátort alkalmazták a két pH érték elkülönítésére, mivel az a 4.4 pH érték-nél piros színű, amely fokozatosan sárgás színbe megy át a pH értékre emlékedésével.

Az indol reakció lényegét már *Friber* 1921-ben [18] megmagyarázta, mikor kimutatta, hogy minden coliform törzs a triptofánból indolecetsavat képez, amiből egyes törzsek képesek indolt termelni (indol pozitív), míg mások nem (indol negatív). *Geldreich* és munkatársai [19] kimutatták, hogy a fekál eredetű coli törzsek 94,9%-a indol pozitív.

Voges és Proskauer 1898-ban [20] említettek meg egy színes reakciót néhány csepp nátriumhidroxidnak pepton-glukóz tápközeghez való cseppentésekor. *Hardin* és *Walpole* [16] ugyanis a glukóz fermentációja során azt is kimutatták, hogy az *Aerobacter aerogenes* a tápközegben levő glicerolból acetilmetilkarbinolt képez, amely diacetillé változik tömény nátriumhidroxid hatására. Ez reakcióba lép a peptonnal, vagy más frakciókkal és a levegő oxidáló hatására belőle rózsaszín fluoreszkáló vegyület keletkezik. *Williams* és *Marrow* [21] kimutatták, hogy minden coliform törzs képez acetilmetilkarbinolt, de egyesek – a negatív törzsek – a fejlődésük során azt gyorsan elborítják. *Brown* [22] 1921-ben közölte, hogy a coliform csoport különböző tagjai másként viselkednek a citrátos vérből készült agaron. *Koser* és *Retzger* [23] már előbb elkezdték a coliform baktériumok fejlődésének vizsgálatát különböző nitrogén és szén forrású tápközegben. Később *Koser* [24] megerősítette *Brown* megfigyeléseit, amely szerint az *E. coli* nem tudja hasznosítani a citrátot, mint egyedüli szénforrást, míg az *A. aerogenes* ezt felhasználja és úgy fermentálja, hogy a közeg pH-ja 8,4–9,0 lesz.

Parr [25] tanulmányozta ezeket a reakciókat és javasolta mind a négy reakció (IMViC) elvégzését a fekál- és nem fekál típus elkülönítésére.

Geldreich és munkatársainak [26] nagyszámú coli törzsre irányuló vizsgálatát szerint a fekál törzsek 87,2%-a ++ – reakciót adott az IMViC próbák során.

Takács [27] összefoglaló közleményében az irodalmi adatok alapján összeállított táblázat alkalmas arra, hogy a 44 °C-on való sav- és gáztermelés és az IMViC próbák segítségével az *E. coli* I. típusnak más coliform bakteriumoktól való elkülönítését elvégezzük (az I A C megjelölés az intermedius-aerogenes-

cloaca csoport rövidítése). A tenyésztés és meghatározás menetét, az alkalmazott táptalajokat és módszereket az irodalmi adatok, Takács [27] és a saját [28] vizsgálataink alapján az alábbiak szerint javasoljuk.

Az irodalom alapján ismert Mac Conkey leves és a Hajna, Perry „E. C. Medium” [10] helyett a nálunk használatos Kessler-Swenarton féle gencianaibolyás-epés-peptonos-tejcukros bouillon megfelelő. A vizsgálati anyagnak e tápközegbe való oltása és 44 C°-n, illetve 30 C°-on való 24, 48 órás tenyésztés és a sav-, és gáztermelés vizsgálata az első lépés a meghatározás során. Az E. coli I., vagy coliform baktériumok nagyságrendjének a megállapítására a vizsgálati anyagból készített hígítási sor tagjaiból kell a bouillonok beoltását elvégezni. A két hőmérsékleti értéken történt viselkedés alapján előzetes megállapítást tehetünk az E. coli I., vagy a coliformok előfordulására. A pozitív bouillon csövekből szilárd táptalajra kell leoltást végezni a további vizsgálatok céljára. Ez a szilárd tápközeg lehet a Takács által ajánlott [27] módosított Drigalski-, vagy az általunk vizsgált [28] Klimmer-TTC agar. Ez az eljárás arra is alkalmas, hogy az esetlegesen jelen levő laktóz negatív, vagy a laktózt lassan bontó egyéb enterobacteriaceák, mint az Arizona, Citrobacter, Klebsiella csoport egyes tagjai szintén kitenyészthetők legyenek. A további vizsgálatokat a szilárd táptalajon kifejlődött baktérium telepekkel végezzük el. Az IMViC próbákhoz alkalmas táptalajok és reagensek megjelölése Takács [27] közleményében, részletes leírása Bálint, Hegedűs [29] könyvében található meg. Egyes coliform csírák is képesek arra, hogy 44 C°-on a laktózt sav- és gáztermeléssel elbontsák. Ezért is szükséges a további vizsgálatok során elsősorban az indol reakciót elvégezni, mivel ezek a coliform baktériumok az E. coli I. típusától eltérően indol-negatívak. Az indol próbát 37 C° és 44 C°-on egyaránt el kell végezni, mivel az E. coli I. mindkét hőmérsékleten indol pozitív. Az indok kimutatására tripaflavin tartalmú bouillont használunk, amelyhez 24 órás inkubálás után paradimetilaminobenzaldehid tartalmú Kovács-féle reagenst adunk.

A metilvörös próba során a bouillon végső pH értékét jelzi a hozzáadott metilvörös oldat.

A Voges-Proskauer reakciót a kreatint tartalmazó bouillon tenyésztethez adott nátrium hidroxiddal végezzük el.

A citrát hasznosítást a Koser-féle nátriumcitrátos tápközegben való fejlődéssel értékeljük.

Az élelmiszerbakteriológiában még más, az Enterobacteriaceae családba tartozó baktériumoknak a kitenyésztése is fontos és ezek jelenléte az elbírálást döntően befolyásolhatja. Ezek, az Arizona és Citrobacter-csírák, amelyek ételmérgezést okozó szerepükkel már inkább a salmonellákhoz állnak közelebb, szabályos-, vagy lassú laktózbontók és laktóz-negatívak is lehetnek. Ezeknek a meghatározása az IMViC próbákon túl cukros vizsgálatokkal, gelatin és ureum bontással, valamint H₂S képzés vizsgálatával lehetséges.

Az elbírálás során alapvetően kell értékelni az E. coli I. előfordulását. E. coli I. előfordulása fekal eredetű szennyeződést jelez. A szennyeződés E. coli I. esetén friss eredetűnek tekinthető, mivel e baktérium ellenállása, illetve túlélése a környezetben csak kis mértékű. A coliform csoport többi tagjának előfordulása, a fekal-, vagy nem fekal szennyeződés tekintetében bizonytalan elbírálást ad. A coliform csoport legtöbb tagja ugyanis előfordul az emberi és állati béltraktusban. Mennyiségük és arányuk azonban lényegesen kisebb az E. coli I. típusnál. A környezetben viszont nagyobb ellenállóképességük révén túlélésre, sőt szaporodásra is képesek. Jelenlétük ezért korábbi fekal-, vagy általános környezeti szennyeződésre utal. Az élelmiszerek, valamint élelmiszeripari berendezések vizsgálata során figyelembe kell venni azt is, hogy a coliform csoport tagjai – az E. coli I. típusa is – szénhidrát, fehérje jelenlétében, megfelelő nedvesség, hőmérséklet és pH viszonyok esetén képesek elszaporodni. Ezt bizonyos nagyság-

renden felüli kimutathatóságuk esetén feltételezni lehet, mivel általában masszív szennyeződéskor sem érte el számuk a $10^2/g$ nagyságrendet.

Hőkezelt készítmények esetében jelenlétük utófertőzésre, vagy a hőkezelés elégtelen voltára utal, mivel a coliform baktériumok, hasonlóan egyéb Gram-negatív bélbaktériumokhoz, 60–65 °C-on elpusztulnak.

IRODALOM

- [1] Johnson, B. R., Levine, M.: J. Bacteriol. 2, 379, 1917.
- [2] Chen, C. C., Rettger, L. F.: J. Bacteriol. 5, 253, 1920.
- [3] Geldreich, E. E., és mtsai: J. Appl. Microbiol. 25, 87, 1962.
- [4] Drasel, D. J., Geldreich, E. E., Clarke, N. A.: J. Appl. Microbiol. 15, 1367., 1967.
- [5] Geldreich, E. E., Kenner, B. A., Kabler, P. W.: Appl. Microbiol. 12, 63, 1964.
- [6] Schönberg, F.: Milchkunde und Milchhygiene. Hannover, 1956.
- [7] Mraz, O., Tesarik, J., Varejka, F.: Normina und Synonyma. Jena 1963.
- [8] Eijkman, C.: Cent. Bact. I. Orig. 37, 742, 1904.
- [9] Wilson, C. S., és mtsai: Spec. Rep. Ser. Med. Res. Counc. London, 1935. No 206.
- [10] Hajna, A. A., Perry, C. A.: J. Bacteriol. 38, 275, 1939.
- [11] Vaughn, R. H., Lewine, M., Smith, H. A.: Food Res. 16, 10, 1951.
- [12] Report, J.: J. Appl. Bacteriol. 19, 108, 1956.
- [13] Buttiaux, R., Gangon, P.: Ann. Inst. Pasteur, Lille 10, 121, 1959.
- [14] Bartley, C. H., Slanetz, L. W.: Amer. J. publ. Hlth. 50, 1545, 1960.
- [15] Cowan, S. T., Steel, K. J., Shaw, C., Dugrid, J. P.: J. gen. Microbiol. 23, 601, 1960.
- [16] Hardin, A., Walpole, S. G.: Proc. Roy. Soc. Bact. 77, 399, 1905–06.
- [17] Clark, W. M., Lübs, H. A.: J. Infect. Dis. 17, 160, 1915.
- [18] Frieber, W.: Cent. f. Bact., I. Abt. 87, 254, 1921.
- [19] Geldreich, E. E.: J. Appl. Bacteriol. 25, 87, 1962.
- [20] Voges, O., Proskauer, B.: Zeit. f. Hyg. 28, 20, 1898.
- [21] Williams, O. B., Marrow, M. B.: J. Bacteriol. 16, 43, 1928.
- [22] Brown, H. C.: Lancet, 1, 22, 1921.
- [23] Koser, S. A., Rettger, L. F.: J. Infect. Dis. 24, 301, 1919.
- [24] Koser, S. A.: J. Bacteriol. 9, 59, 1924.
- [25] Parr, L. W.: J. Bacteriol. 36, 1, 1938.
- [26] Geldreich, E. E., és mtsai: Appl. Microbiol. 6, 347, 1958.
- [27] Takács J.: Magyar Allatorvosok Lapja. 23, 38, 1968.
- [28] Biró G.: Magyar Allatorvosok Lapja. 22, 533, 1967.
- [29] Balint P., Hegedüs A.: Klinikai Laboratóriumi Diagnosztika. Budapest, 1955.

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ESCHERICHIA COLI В БАКТЕРИОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Г. Бура,

Автор на основании литературных данных знакомит методы определения бактерий колиформ и развитие принципов их оценки. На основании своих и отечественных сравнительных испытаний описывает рабочий процесс культивирования и определения *Escherichia coli* I. Знакомляет в настоящее время принятые методы оценки.

PROBLEME DER ESCHERICHIA COLI-BESTIMMUNG IN DER LEBENSMITTELBAKTЕРИОЛОГИЕ

G. Biró

Der Verfasser berichtet aufgrund literarischer Angaben über die Bestimmungsmethoden der coliformen Bakterien und über Entwicklung des Prinzips der Beurteilung. Aufgrund von eigenen und einheimischen vergleichenden Untersuchungen beschreibt er den Arbeitsgang bei der Züchtung und Bestimmung von *E. coli* und anderen Coliformen, sowie die zurzeit übliche Beurteilungsweise.

PROBLEMS IN THE DETERMINATION OF ESCHERICHIA COLI IN FOOD BACTERIOLOGY

G. Biró

On the basis of data of literature, methods of the determination of coliform bacteria and the development of the principles of their assay are surveyed by the author. Based on own and other Hungarian comparison tests, the techniques and the flowsheet of the growing and determination of *E. coli* I. and of other coliform bacteria are described. The evaluation method accepted for the time being is presented.

LES PROBLÈMES DE L'IDENTIFICATION DE L'ESCHERICHIA COLI DANS LA BACTÉRIOLOGIE ALIMENTAIRE

G. Biró

L'auteur rend compte, à partir de données de littérature, des méthodes de détermination des bactéries coli et du développement du principe de leur qualification. A la base de ses propres travaux et des études comparatives, exécutées en Hongrie, il décrit la course de travail de la cultivation et de la détermination de l'*E. coli* I. et d'autres coliformes. Il expose ensuite la qualification adoptée à présent.

LÓRÁNT, B.:

Antioxidánsok hőstabilitása

(Zur thermischen Stabilität von Antioxydanten.)

Nahrung 12., 425, 1968.

A szerző négy antioxidáns; az izopropilgallát, dodecilgallát, nor-dihidrogaujaretsav és butilhidroxianizol derivatográfiás vizsgálatáról számol be. Az izo-propilgallát csak 230 °C körüli hőmérsékleten bomlik galluszsavra és propilénre. A dodecilgallát bomlása 210 °C hőmérsékleten galluszsavra és dodecilénre történik. A nor-dihidrogaujaretsav 265 °C-nál bomlik, és dimetildehidroadipinsav keletkezik két mol. kétértékű fenol mellett. Feltételezhető, hogy ezek a vegyületek a sütési és főzési folyamatokban sem változnak.

Bátyai J. (Szeged)

CHEN S. L., COOPER E. J. ÉS GUTMANIS F.:

Aktív szárított élesztő: védelem oxidatív károsodás ellen a raktározás folyamán

(Activ dry yeast: Protection against oxidativ deterioration during storage.)

Food Technol. 20, 12, 79, 1966.

A szokásos módon szárított 8%-os nedvességtartalmú élesztő élettartama oxigén behatásakor 1 vagy 2 hónap, nitrogén gázban vagy légritkított térben ellenben 1 év. Ha a szárított élesztő nedvességtartalma 4–6%, úgy az élesztő hőstabilitása javul ugyan, de az oxigén káros behatása nem szűnik meg. Az élesztő szárítása előtt különféle antioxidánsok hozzáadása útján sikerült a levegő oxigénjének hatását az élesztőre kikapcsolni.

Kieselbach Gy. (Budapest)

Klórozott szénhidrogén-maradékok vizsgálata élelmiszerekben (I. – II. alap- és összetett élelmiszerek)

CSONTI FERENC, MINDSZENTY LÁSZLÓ, BARON FERENC,
PETHEŐ GÁBOR és CSISZÁR BÉLA

Somogy megyei Közegészségügyi-Járványügyi Allomás, Kaposvár
és Közegészségügyi-Járványügyi Allomás, Szeged

Érkezett: 1968. szeptember 17.

Élelmiszereink kártevőkkel szembeni megőrzése jelenleg vegyszeres agrotechnika nélkül nem képzelhető el. Az alkalmazott vegyi védekezés azonban – az agrotechnikai hatásokon felül – a hasznos élővilágra, köztük az emberre is káros következményekkel járhat.

Bár a szakemberek felfogása a peszticid gyűjtőnéven ismert különböző anyagok hatásáról ellentétes, azt azonban ma már általánosan elfogadják, hogy a klórozott szénhidrogén típusú vegyületek idült mérgezési veszélyt jelentenek. Közismert, hogy e vegyületcsoport perzisztens tagjainak a táplálékkal felvett mennyiségei (maradékai) az élőszervezetekben felhalmozódnak és irreverzibilis folyamatokat indíthatnak meg. Számos szerző idevonatkozó munkájából *Kemény és Tarján* [1] figyelemre méltó állatkísérleteit emeljük ki. A széles körű külföldi és hazai kutatások érlelték meg azt a rendeletet, amely 1970-ig a klórozott szénhidrogén típusú perzisztens peszticideket gazdasági életünk egész területéről számúzi [2].

A peszticidek felhasználása évről évre fokozódik. Alapvetően fontos tehát, hogy az emberi táplálékok maradék szintjét minél szélesebb területen meghatározzuk. Ezzel párhuzamosan hangsúlyozzuk, hogy a kérdésnek az emberre vonatkoztatott része önmagában kielégítő eredményt nem ad. A teljes tápláléklánc és környezet részletes felmérésének együttes értékelésére van szükség.

Munkánkban 1966–68-ban elvégzett vizsgálatok alapján adatokkal szolgálunk élelmiszereink klórozott szénhidrogén típusú peszticid maradék szintjéről. Vizsgálataink hazánk két délvidéki tájegységén végeztük; Somogy megyében és Szeged környékén. A kereskedelemben vett minták egy része természetesen e két tájegységen kívül, az egész országra jellemző értékeket is tükrözi.

Vizsgáló módszerek

A felhasznált peszticidek nagy száma a meghatározásra szolgáló módszertani közlemények ugrásszerű emelkedését vonta maga után [3]. Az analitikusok számára azonban ez a körülmény nem egyértelműen kedvező. Az áttekinthetőség napról napra nehezebb, s a közölt metodikák gyakran reprodukálhatatlanok. Vizsgálataink módszertani részét illetően *Kovács* [4], *Cieleszky–Dénes* [5], *Dénes* [6] közleményeire és saját tapasztalatainkra támaszkodtunk.

A minta tökéletes aprítása, homogenizálása és nátriumszulfátos víztelenítése után a kivonást n-pentánnal, illetve petroléterrel egy éjjelen keresztüli oldás, majd megfelelő szűrés útján végeztük. Tapasztalataink szerint a kioldás ezzel a módszerrel a legtökéletesebb. A tisztítás során arra törekedtünk, hogy a maradékokat a kísérő anyagoktól (zsír, viasz) minél rövidebb úton, lehetőleg minden

veszteség nélkül válasszuk el. Kevés kísérő anyag mellett az oszlop-kromatográfiás tisztítás egymagában is elegendőnek bizonyult. A folyadék – folyadékmegoszláson alapuló tisztítási eljárást csak a fenti anyagok nagyobb mennyisége tette szükségessé.

A tisztítás után *Burke és munkatársai* [7] kísérleteit figyelembe véve a bepárlás mesterséges (infralámpás, exhausztoros) gyorsítását kerültük.

A maradékok szétválasztása rétegekromatográfiásan történt. Adsorbens: alumínium oxid-G, *Stahl* szerint, 10%-os gipsztartalommal. Futtatószer pss. n-hexán. A futtatást előfeltételt futtatókádban, valamint S-kamrában végeztük. A DDT, DDE és Aldrin szétválasztása tapasztalataink szerint 15–20 perces nyújtott futtatással eredményesebb. Ezen kívül a DDT és DDE foltja között a klórozott szénhidrogének kromatográfiás viselkedését követő vegyület kimutatása valósul meg, amely a DDE foltjától „elválik” és ma már bizonyítottan a DDT-nek az élő szervezet által lebontott származéka [8].

A kromatogramok előhívását *Abbott* [9] módszerének *Mindszenty–Petheő* [10] által közölt módosításával végeztük el. Az eljárás előnye, hogy az ezüstnitrát az adsorbensbe épülve a gélállapot kialakulását elősegíti és a réteg száradását gyorsítja. Ugyanakkor a réteg kloridion mentesítése is szükségletlené válik.

A kifejlesztett kromatogramot néhány perces szobahőn való szárítás után – közönséges asztali kvarclámpát használva – UV-sugárzásnak tettük ki. Az UV spektrummal együtt bekapcsolható infravörös tartomány az előhívásnál előnyös. Körülbelül 4–5 perces kezelés után a kromatogramot 10 percig szórt fénynek vagy közvetlen napsugárzásnak tettük ki, amikor is a klórozott szénhidrogén maradékok foltjai az adsorbensbe épített ezüstnitráttal reagálva jól látható barnás-fekete foltot adnak. A kromatogramok előhívására használt módszer nagy előnye a már említetteken kívül az, hogy maga az adsorbens (a háttér) fehér marad, csak a barnás-fekete foltok láthatók.

Az azonosítást és a kiértékelést standardok különböző mennyiségeinek felvitelével és egyidejű futtatásával semikvantitatív úton végeztük. A kimutatás alsó határa 0,01 ppm volt.

I. Alapélelmiszerek vizsgálata

Az említett peszticidekkel alapélelmiszereink a termelés (permetezés vagy termőtalaj szennyezés), a raktározás és a felhasználás közben juthatnak érintkezésbe.

Vizsgálataink első részében a piacokon és kereskedelemben vett gyümölcs- és zöldségárak, az import déli gyümölcsök, növényi olajok, valamint állati eredetű zsírok maradék szintjét ismertettjük. A 3 éves felmérés nagyszámú anyaga lehetővé teszi, hogy a kérdéses élelmiszerek maradék szintjéről kielégítően reális adatokat kapjunk.

Eredmények, megbeszélés

A 1. táblázatban a Somogy megyében vizsgált gyümölcs- és zöldségárak eredményeit foglaltuk össze. A szegedi piacról begyűjtött minták eredményét pedig a 2. táblázat tartalmazza.

Hazánkban a DDT megengedett maradékszintje gyümölcsöknél és zöldségárúknál 1 mg/kg. A két táblázat adataiból kitűnik, hogy a vizsgált minták maradékszintje átlagosan a határérték felénél kisebb. Környezetünk teljes DDT elszennyeződését igazolja viszont az, hogy még a szelidgesztenyéből is DDT nyomot mutattunk ki. Az 1968-ban csökkent DDT felhasználás kedvező hatását a táblázatok megfelelő adatai egyértelműen jelzik.

A 3. táblázatban a délgyümölcsök vizsgálatát foglaltuk össze. Mint látható, a DDT maradékszintje a vizsgált időszak alatt 1967-ben volt a legmagasabb. A viszonylag alacsony maradékszintek közül a közerv alakban árusított vietnámi banán peszticid tartalma emelkedik ki. Narancsnál, citromnál és banánnál a belső részt és a héjat külön-külön is megvizsgáltuk. A héjban valamivel több maradék mutatkozott, mint a belső részben. Összehasonlítva almánál és körténél szerzett tapasztalatokkal megállapítottuk, hogy minél vastagabb a héj, minél tömöttebb a gyümölcs szerkezete, a héj annál több maradékot „tart” vissza.

Eredményeinket *Duggan és munkatársainak* [11] hasonló vizsgálataival összevetve azt tapasztaljuk, hogy a vizsgált területeken a gyümölcs- és zöldség-árak maradékszintje magasabb, pedig a szerzők által közölt adatok sem érik el a WHO által javasolt szinteket. Feltehetően az általunk közölt adatok Magyarország más területeire is közel jellemzők.

A klórozott szénhidrogén peszticidek nagymennyiségű – gyakran észszerűtlen – felhasználása előreláthatólag még sok éven át érezhetően kedvezőtlen hatását, s egyben jelen vizsgálataink aktualitását és még további vizsgálatok szükségességét igazolja.

I. táblázat

Gyümölcs- és zöldségárak vizsgálata Somogy megyében
(Klórozott szénhidrogén maradék nyers ételiszerve számítva mg/kg)

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1966						
Alma	10	0,020	0	0	0	ny
Körte	10	0,010	0	0	0	ny
Málna	2	0,025	0	0	0	ny
Földieper	2	0,030	0,005	0	0	0,005
Szamóca	2	0,020	0,003	0	0	0,005
Ribizke	2	0,005	ny	0	ny	0
Gesztenye	—	—	—	—	—	—
Dióbél	—	—	—	—	—	—
Sárgabarack	—	—	—	—	—	—
Őszibarack	—	—	—	—	—	—
Gyümölcszörpök	—	—	—	—	—	—
Fejes káposzta	5	0,250	0,100	0,025	0,025	ny
Kelkáposzta	2	0,200	0,085	0,005	0,010	0,010
Vöröskáposzta	—	—	—	—	—	—
Sárgarépa	5	0,300	0,100	0,050	0,050	0,020
Gyökér	5	0,400	0,075	0,050	0,025	0,150
Gyökér zöldje	—	—	—	—	—	—
Cékla	3	0,180	0,020	0,010	0,005	0,040
Vöröshagyma	2	0,050	0,001	0	0	0,010
Fokhagyma	2	0,060	0,003	0	0	0,015
Champignon gomba	—	—	—	—	—	—
Burgonya	10	0,400	0,050	0,050	0	0,100
Paradicsom	5	0,350	0,040	0	0	0,100
Paradicsomlé	—	—	—	—	—	—
Száritott zöldség	1	0,500	0	0	0	ny
Karaláb	3	0,350	0,040	0,010	0,020	0,150
Karfiol	3	0,190	0,010	0,020	0,010	0,050
Fehér paprika	2	0,120	0,010	ny	ny	0,020
Hegyes paprika	—	—	—	—	—	—
Örölt pirospaprika	1	0,030	0	0	0	0,005
Uborka	4	0,320	0,100	0,020	0,015	0,180

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1967						
Alma	10	0,025	0	0	0	ny
Körte	5	0,015	0	0	0	ny
Málna	4	0,020	0	0	0	ny
Földieper	4	0,001	0	0	0	0,005
Szamóca	2	0,015	0,001	0	ny	0,002
Ribizke	2	ny	0	0	0	ny
Gesztenye	3	ny	0	0	0	0
Dióbél	3	0	0	0	0	0
Sárgabarack	5	0,025	0,005	0	0	0,005
Őszibarack	5	0,020	0,001	0	0	0,004
Gyümölcszörpök	5	0	0	0	0	0
Fejes káposzta	5	0,300	0,120	0	0	0,015
Kelkáposzta	4	0,150	0,072	0	ny	0,010
Vöröskáposzta	5	0,098	0,030	0	0,005	0,018
Sárgarépa	10	0,280	0,080	ny	ny	0,020
Gyökér	10	0,350	0,100	0,010	0,010	0,100
Gyökér zöldje	—	—	—	—	—	—
Cékla	7	0,200	0,030	ny	ny	0,020
Vöröshagyma	10	0,080	0,010	0	0	0,010
Fokhagyma	2	0,100	0,008	0	0	0,010
Champignon gomba	3	0,300	0,020	0	0	0,200
Burgonya	10	0,500	0,040	0	0	0,100
Paradicsom	10	0,500	0,070	0	0	0,200
Paradicsom-lé	6	0,500	0,030	0	0	0,100
Száritott zöldség	2	0,200	0	0	0	0,010
Karaláb	3	0,450	0,038	0	0	0,220
Karfiol	5	0,210	0,012	0,010	0,003	0,038
Fehér paprika	3	0,200	0,010	ny	ny	0,020
Hegyes paprika	4	0,110	0,005	0	ny	ny
Órölt piros paprika	—	—	—	—	—	—
Uborka	8	0,400	0,100	0,010	0,015	0,220
1968						
Alma	5	ny	0	0	0	0
Körte	—	—	—	—	—	—
Málna	4	ny	0	0	0	ny
Földieper	4	0,005	ny	0	0	0,003
Szamóca	2	0,005	0	0	0	0,004
Ribizke	2	ny	0	0	0	ny
Gesztenye	—	—	—	—	—	—
Dióbél	—	—	—	—	—	—
Sárgabarack	5	0,010	0,003	0	0	ny
Őszibarack	5	0,005	ny	0	0	0
Gyümölcszörpök	—	—	—	—	—	—
Fejes káposzta	10	0,050	0,020	0	0	ny
Kelkáposzta	4	0,025	0,002	0	0	ny
Vöröskáposzta	3	0,010	0,005	0	0	ny
Sárgarépa	5	0,050	0,015	0	ny	0,015
Gyökér	5	0,080	0,011	0	ny	0,010
Gyökér zöldje	5	0,100	0,020	0	ny	0,025
Cékla	—	—	—	—	—	—
Vöröshagyma	6	0,010	0,002	0	0	ny
Fokhagyma	3	0,005	0,002	0	0	0
Champignon gomba	—	—	—	—	—	—
Burgonya	12	0,150	0,080	0	0	0,100
Paradicsom	6	0,100	0,010	0	0	0,080
Paradicsom-lé	—	—	—	—	—	—
Száritott zöldség	—	—	—	—	—	—
Karaláb	4	0,100	0,010	0	0	ny
Karfiol	3	0,050	ny	0	0	ny
Fehér paprika	12	0,085	ny	0	0	0,010
Hegyes paprika	4	0,030	ny	0	0	0,010
Órölt piros paprika	—	—	—	—	—	—
Uborka	8	0,060	0,005	0	0	0,010

Zöldségárak vizsgálata Szeged környékén
(Klórozott szénhidrogén maradék nyers árura számítva mg/kg)

Minta	1966					
	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
Sárgarépa	10	0,500	0,150	0,050	0,050	0
Burgonya	10	0,370	0,050	0,050	0	0
Zöldség	10	0,250	0,100	0,050	0,025	0
Karaláb	10	0,370	0,050	0,050	0,025	0
Káposzta	10	0,370	0,100	0,050	0,050	0

3. táblázat

Déligyümölcsök vizsgálata Somogy megyében
(Klórozott szénhidrogén maradék nyers árura számítva mg/kg)

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1966						
Narancs	5	0,050	0,003	0	0	0
Citrom	5	0,100	0,005	0	0	0
Füge	7	ny	0	0	0	0
Banán	3	0,150	0,003	0	0	0,060
Banánkonzerv (vietnami)	—	—	—	—	—	—
1967						
Narancs	10	0,070	0,002	0	0	0
Citrom	10	0,100	0,004	0	0	ny
Füge	18	ny	0	0	0	0
Banán	4	0,200	0,003	0	0	0,050
Banánkonzerv (vietnami)	2	0,350	0,090	0	0	0,210
1968						
Narancs	5	0,060	0,002	0	0	0
Citrom	10	0,100	0,002	0	0	ny
Füge	—	—	—	—	—	—
Banán	—	—	—	—	—	—
Banánkonzerv (vietnami)	—	—	—	—	—	—

A növényi olajok és állati eredetű zsírok vizsgálatával kapcsolatos eredményeinket a 4. és 5. táblázatokban ismertetjük. Somogy megyében, Szeged környékén 1968-ban az étolajban és a margarinban a DDT-szint egyaránt 0,018 mg/kg volt. A disznózsír 1966-ban elvégzett vizsgálata a fenti összehasonlításban közel hasonló eredményekhez vezetett (Somogy megye 0,64 mg/kg, Szeged környéke 0,77 mg/kg). Szegeden 1967 tavaszán a disznózsírban 0,26 mg/kg DDT-t találtunk, amely a téli takarmány alacsonyabb maradékszintjével lehet összefüggésben.

Adatainkat összehasonlítva Dénes [6] eredményeivel megállapíthatjuk, hogy az általunk vizsgált minták maradékszintje alacsonyabb.

Növényi és állati eredetű zsírok és olajok vizsgálata Somogy megyében
(Klórozott szénhidrogén maradék mg/kg értékben)

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1966						
Margarin	4	0,100	0,050	ny	ny	ny
Étolaj	4	0,150	0,050	ny	ny	0,120
Disznózsír	15	0,640	0,400	0	0	0,500
Tyúkszír	5	0,750	0,200	0	0	0,300
1967						
Margarin	4	0,110	0,060	ny	0	ny
Étolaj	4	0,090	0,020	0	0	0,100
Disznózsír	15	0,300	0,200	ny	ny	0,600
Tyúkszír	5	0,600	0,200	0	0	0,150
1968						
Margarin	10	0,018	0,016	0	0	0,015
Étolaj	—	—	—	—	—	—
Disznózsír	20	0,250	0,200	0	0	0,100
Tyúkszír	—	—	—	—	—	—

Növényi és állati eredetű zsírok és olajok vizsgálata Szeged környékén
(Klórozott szénhidrogén maradék mg/kg értékben)

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1966						
Disznózsír	10	0,770	0,350	0	0	0,530
Margarin	—	—	—	—	—	—
1967						
Disznózsír	10	0,260	0,220	0	0	0,700
Margarin	—	—	—	—	—	—
1968						
Disznózsír	—	—	—	—	—	—
Margarin	10	0,018	0,016	0	0	0,015

II. Összetett élelmiszerek vizsgálata

A nyers élelmiszerek vizsgálata után munkánk az említett területekről begyűjtött összetett élelmiszerek maradékszintjének meghatározásával folytatódott. Ezek a vizsgálatok két szempontból is érdekesnek ígérkeztek; egyrészt a napi táplálékkal felvett peszticidek mennyiségére következtethettünk, másrészt a hőkezelés során végbement maradék bomlásról kaphattunk megközelítő tájékoztatást. Gyermekek közétkeztetéséből 55 db, felnőttek közétkeztetéséből pedig 60 db mintát vizsgáltunk meg.

A bébi gyümölcskonzervek, csecsemőtápszerek vizsgálatával külön foglalkoztunk, mint összetett élelmiszereket azonban e helyen tárgyaljuk.

A különböző közétkeztetési helyekről két-három adag ételmintát vettünk, azokat turmix-szal felaprítottuk, illetve homogenizáltuk és az így előkészített mintákból 100–200 g-ot dolgoztunk fel. A minták éteres kivonatát (zsír és viasz tartalmát) minden esetben megmértük. A vizsgálatokat egyebekben a már leírt módon végeztük.

Eredmények, megbeszélés

A közétkeztetésből vett minták eredményeit 6. táblázatunkban mutatjuk be. Elsősorban a két terület ebédmintáinak közel azonos maradékszintje figyelhető meg. A gyermek közétkeztetésből származó minták maradéktartalma esetenként magasabb. Okait a következőképpen magyarázhatjuk: a gyermek közösségek táplálékai közismerten, de saját – éveken át folytatott – méréseink [12] alapján is a felnőtt közétkeztetés ebédjeihez képest lényegesen több állati eredetű (magasabb maradékszintű) alapélelmiszereket tartalmaznak. Külön kiemeljük a magas zsírtartalmat, ami táplálkozásélettani szempontból sem kedvező. A fenti adatok birtokában a felnőtt és gyermek közösségek napi maradékfelvételét számítottuk ki. A naponként elfogyasztott táplálék mennyiségét felnőtteknél 2,5 kg-ban, gyermekeknél (4–12 éves) 1,5 kg-ban határoztuk meg. Számításaink útján nyert értékeket 7. táblázatunk tartalmazza.

Eredményünk összehasonlítására *Durham* [13] közléseit használtuk fel. Az USA-ban 1962–64-es évek között, egy kijelölt közösségen belül, az egész napi táplálék peszticid maradék tartalmára vonatkozóan 0,026 mg DDT-t és 0,015 mg DDE-t mértek. Nálunk, mint ahogyan azt a táblázat adatai mutatják, a DDT és a DDE naponként felvett mennyiségei ennél nagyobbak. A táplálék útján szervezetünkbe került peszticidek magas szintjét *Dénes–Tarján* [14, 15], *Baron–Csontó* [16] és *Cieleszky–Ceglédy–Jankó* [17] humán szövetvizsgálatai is igazolják.

Az összetett élelmiszerek vizsgálata során az egyes ebédmintákat komponenseire bontottuk és az 1. és 2. táblázatainkban ismertetett átlag eredmények alapján kiszámítottuk a várható peszticid tartalmat. Minden esetben magasabb maradékértékeket kaptunk. A ténylegesen mért és a számítás útján nyert adatok között átlagosan 10–30%-os eltérést tapasztaltunk. Ez azt jelenti, hogy a hőkezelt, összetett élelmiszereinknél minden esetben maradécsökkenés következik be. Ezt igazolja az is, hogy a megvizsgált ebédminták 5%-ában maradékot nem találtunk. Nagyszámú vizsgálataink alapján pedig nem tételezhetjük fel azt, hogy a nyers összetevők eredetileg maradék anyagokat nem tartalmaztak.

Hasonló vizsgálatokat végezve *Farrow és munkatársai* [18] a paradicsom súrlítmények hőkezelése után szintén jelentős maradécsökkenést tapasztaltak. Természetes, hogy a peszticidek okozta veszély alapvető elhárításában a fenti tény nem elsőrangú. A hőkezelt élelmiszerek alacsonyabb maradékszintje az ember védelmében mégis egy olyan pozitív hatás, melynek jelentőségét nagy kár volna lebecsülnünk.

A fejlődő, fiatal szervezetekre a peszticid maradékok kedvezőtlen hatásai sokkal jelentősebbek. A különböző csecsemő eledelék maradéktartalmának vizsgálatakor elsősorban ezt a szempontot vettük alapul. Vizsgálatainkat a kereskedelemben kapható, igen népszerű bébi (1–10 számjelzéssel ellátott, valamint a sárgabarack-, alma-, birs-, őszibarack- és a szamócápüré) konzervekre, végül a hazánkban forgalomba hozott csecsemőtápszerekre (maltiron, oriza, lactorizán, predapta, adapta, dexmalton) terjesztettük ki. 8. táblázatunk ezeket az eredményeket mutatja be.

Felnőtt és gyermek közétkeztetésből vett ételminták vizsgálata
(Az adatokat eredeti ebédmintára vonatkoztatva mg/kg-ban adtuk meg)

Mintavétel helye	Korcsoport	1967						1968					
		minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
Somogy megye	felőtt	10	0,020	0,005	0	0	0,040	25	0,060	0,007	0	0	0,040
	gyermek	25	0,060	0,008	0	0	0,050	5	0,040	0,003	0	0	0,050
Szeged	felőtt	—	—	—	—	—	—	27	0,058	0,015	0	0	0,068
	gyermek	25	0,090	0,045	0	0	0,075	—	—	—	—	—	—

Klórozott szénhidrogén maradékok napi felvétele mg-ban

Vizsgált hely	Korcsoport	1967					1968				
		DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
Somogy megye	felőtt	0,050	0,013	0	0	0,100	0,150	0,011	0	0	0,040
	gyermek	0,090	0,020	0	0	0,075	0,060	0,005	0	0	0,050
Szeged	felőtt	—	—	—	—	—	0,058	0,015	0	0	0,068
	gyermek	0,090	0,045	0	0	0,075	—	—	—	—	—

Bébi gyümölcskonzervek és csecsemőtápszeres vizsgálata
(Az adatokat nyers árura számítva mg/kg-ban adtuk meg)

Minta	minta száma	DDT	DDE	dieldrin	aldrin	HCH
1966						
Bébi gyümölcskonzervek	10	0,020	0,002	0	0	0,010
Csecsemőtápszeres	8	0,060	ny	0	0	0
1967						
Bébi gyümölcskonzervek	20	0,032	0,005	0	0	0,012
Csecsemőtápszeres	8	0,040	0,005	0	0	0,055
1968						
Bébi gyümölcskonzervek	10	0,008	0,002	0	0	ny
Csecsemőtápszeres	6	0,020	0,006	0	0	ny

1966-os, 1967-es évek viszonylag magas és közel azonos maradékszintje után 1968-ban már észrevehető maradécsökkenés mutatkozik. A női tejek magas peszticid tartalma [16], a vizsgált csecsemőledelekből naponként felhalmozódó maradékok mennyisége azonban aggályainkat korántsem oszthatják el. 1968-as adataink alapján például egy 1 éves csecsemő szervezetébe napi 400 g gyümölcskonzerv elfogyasztásakor 0,0032 mg DDT és 0,008 mg DDE jut be. Bár ezek a maradékok 7. táblázat adataihoz viszonyítva lényegesen kevesebbek, testsúly kg-ra vonatkoztatott értékük azonban a felnőttek napi maradékfelvételeinek felét éri el.

Az úgynevezett peszticid kérdés napjaink egyik legjobban kutatott, a veszély elhárításának részleteiben sajnos még korántsem megfelelően koordinált problémája. A peszticidek felhasználásával jelentős anyagi károktól mentesítjük magunkat, de ezzel párhuzamosan – hangsúlyozzuk, elsősorban objektív okok miatt – környezetünk teljes peszticid szennyeződését hoztuk létre. Munkánk következő fejezeteiben ezt az állítást további adatok bizonyítják.

I R O D A L O M

- [1] Kemény, T. és Tarján, R.: MTA V. Oszt. Közl. XVIII. 431, 1967.
- [2] 1/1968. I. 9. (MÉM–EüM számú együttes rendelet: Egészségügyi Közlöny, XVIII. (3), 32, 1968.
- [3] Lídny, W. és Cook, W. J.: Anal. Chem. Ann. Rev. 39, 142R, 1967.
- [4] Kovacs, M. F.: Journal of the AOAC. 46, 884, 1963.
- [5] Cielezky, V. és Dénes, A.: Élelmiszerek kémiai-toxicológiai vizsgálati módszerei I/Az Orvostovábbképző Intézet Jegyzete. Kézirat. Budapest) 1966.
- [6] Dénes, A.: Egészségtudomány, 11, 158, 1967.
- [7] Burke, J. A.: és mtsai: J. Assoc. Offits. Anal. Chem. 49, 999, 1966.
- [8] Baron, F. és Csonti, F.: Közlés alatt.
- [9] Abbott, D. C.: J. Chromatog. 16, 481, 1964.
- [10] Mindszenty, L. és Pethő, G.: Ujtási javaslat, Közegészségügyi-Járványügyi Állomás, Szeged, 1966.
- [11] Duggan, R. E. és mtsai: PMJ. 1 (2), 2, 1967.
- [12] Baron, F. és Csonti, F.: IX. Balatoni Közegészségügyi Napok előadásai Siófok, 1966. május 15–17.
- [13] Durham, W. F.: Jour. AWWA. 57, 1311, 1965.

- [14] Dénes, A.: *Nahrung*, 6, 48, 1962.
 [15] Dénes, A. és Tarján, R.: MTA. V. Oszt. Közl. XVIII. 380, 1967.
 [16] Baron, F. és Csonti, F.: X. Balatoni Közegészségügyi Napok előadásai Siófok, 1967. május 15-17.
 [17] Cielešzky, V. és Czeglédi - Jankó, G.: MTA. V. Ott. Közl. XVIII. 399, 1967.
 [18] Farrow, R. P. és Lamb, C. F.: *Jour. of Agric. and Food Chem.* 16, 65, 1968.

ИСПЫТАНИЕ ОСТАТКОВ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

(основные I и II и сложные пищевые продукты)

Ф. Чонти, Л. Миндсенти, Ф. Барон, Г. Пэтё и Б. Чисар.

Авторы в течении 3 лет исследовали содержание хлорированных углеводородных пестицидов в разных (основных и сложных) пищевых продуктах.

Кроме ознакомления подробных результатов сообщают методом исчисления полученных данных предположения о усвоении остаточной суточной пищи разными возрастными группами (взрослые, дети, грудные дети).

В статье сообщают, что подобные сообщения результатов испытаний будут продолжать и в будущем.

UNTERSUCHUNG VON CHLORIERTEN KOHLENHYDROGEN- RÜCKSTÄNDEN IN LEBENSMITTELN

(I - II. Einfache und zusammengesetzte Lebensmittel)

F. Csonti, L. Mindszenty, F. Baron, G. Petheő und B. Csiszár

Die Verfasser untersuchten 3 Jahre lang den aus chlorierten Kohlenhydraten bestehenden Pesticidgehalt in verschiedenen (einfachen und zusammengesetzten) Lebensmitteln.

Sie berichten über ihre Resultate ausführlich; auch folgern sie aufgrund von Berechnungen auf die tägliche Rückstandsaufnahme der verschiedenen Altersgruppen (Erwachsene, Kinder, Säuglinge). Sie erwähnen in ihrer Arbeit, dass sie den Bericht über ähnliche Untersuchungen fortzusetzen gedenken.

INVESTIGATION OF CHLORINATED HYDROCARBONS RESIDUES IN FOODS. (I - II. BASIC AND COMBINED FOODS)

F. Csonti, L. Mindszenty, F. Baron, G. Petheő and B. Csiszár

During a three-year period of investigation, the contents of chlorinated hydrocarbon pesticide residues in various (basic and combined) foods were established by the authors. In addition to a detailed presentation of the analytical results, conclusions were drawn, by calculations, as regards the daily residue uptake of various age groups (adults, children, babies). Similar investigations are in progress.

ANALYSE DES RÉSIDUS DES HYDROCARBURES CHLORURÉS DANS LES DENRÉES. (I – II. DENRÉES DE BASE ET COMPLEXES)

F. Csonti, L. Mindszenty, F. Baron, G. Petheő et B. Csiszár

Les auteurs ont étudié pendant trois ans la teneur en pesticides à base d'hydrocarbures chlorurés de différentes denrées (de base et complexes).

La description détaillée de leur résultats suivie des calculs par rapport à la résorption quotidienne des résidus par les différents groupes d'âge (adultes, enfants et nourrissons).

Ils indiquent que ce compte rendu sera suivi d'autres, relatifs à des examens pareils.

A SZERKESZTŐBIZOTTSÁGHOZ A KÖVETKEVŐ DOLGOZATOK ÉRKEZTEK:

André László: Borok sárgavérlúgsó igényének meghatározása potenciometrikus titrálás alapján. (1969. aug. 4.)

Lóránt Béla és Nádori Pálné: A klorofiltartalom meghatározása kozmetikai készítményekben. (1969. aug. 4.)

Vámos Gyula: Szárasztézták *Staphylococcus* fertőzöttsége. (1969. aug. 12.)

Vámos Gyula: Üdítőitalok bakteriológiai vizsgálata. (1969. aug. 12.)

Békés Imre: Baktériumtörzsek proteináz termelésének vizsgálata. (1969. aug. 15.)

FREYTAG, W. és NEY, K., H.:

Dimetilszulfid előfordulása és keletkezése a spárga aromában

(*Vorkommen und Entstehung von Dimethylsulfid im Spargelaroma.*)

ZUL 137., 293, 1968.

Fővő spárgából 28 mg/kg dimetilszulfidot különítettek el. Az elkülönítést S,S-dimetil (p-tolilszulfonil)-szulfimidin alakban képezték. Az azonosítást rétegekromatográfiával és olvadáspont meghatározással végezték.

A dimetilszulfid képződésének megvilágítására modell-kísérletben, fővő spárgához 25 mg dimetilszulfidot, 60 mg metionint, 20 mg metilmerkaptánt és 90 mg S-metilmetionin-szulfoniumkloridot adtak. A szulfimidin képződés S-metilmetionin-szulfoniumkloriddal és friss spárgával időben egyformán folyik le. Metionin és metilmerkaptán nem képez dimetilszulfidot.

A dimetilszulfid igen kellemetlen szagú folyadék, jelenléte az élelmiszerek élvezeti értékét nem növeli. Az elkészített élelmiszerben nem kell dimetilszulfiddal számolnunk, ugyanis Fp-ja 37,8 °C.

Bátyai J. (Szeged)

HERMANN J. ÉS TUNGER L.:

A B₁-vitaminvesztésének kinetikája különböző őrlésű lisztekéből készült rozsenyérben

(Zur Kinetik der Vitamin-B₁-Zerstörung in Roggenbrot aus Mehl verschiedener Ausmahlung.)

Nahrung 11, 317, 1967.

Rozsenyerek sütésekor a kémiaiilag meghatározott B₁-vitaminvesztéséget egy matematikai eljárással értékelték ki. Teljes rozsenyér héjában 68%-os, az egész kenyérben pedig 25%-os, világos rozsenyér héjában 72%-os, az egész kenyérben viszont 19%-os tiaminszökkenést állapítottak meg.

Kieselbach Gy. (Budapest)

TANG C. S. és JENNINGS W. G.:

A sárgabarack illó vegyületei
(Volatile components of apricot.)

J. Agric. Food Chem. 15, 24, 1967.

Sárgabarackból a következő eljárások útján nyertek aromakonzentrátumokat:

a) Egy konzervgyár 2280 liter vizes sárgabarackpárlatát izopentánnal vonták ki.

b) Egy légritkított térben dolgozó dobozzáró készülék gőzeit 48 órán keresztül aktív szénen át vezettek. A szent fagyaszttva szárították és étterrel kivonták.

c) Sárgabarackokat éterben homogenizáltak és izopentánnal kivonták.

Az összes koncentrátumoknak igen erős szaguk volt; hígítás után a sárgabarackaroma határozottan érezhető volt. A gázkromatográfiai elemzés eredménye a következő volt: minden koncentrátumban mirécint, limonént, p-kimolt, terpinént, transz-2-hexenolt, α -terpineolt, geraniolt, geraniált, 2-metilvajsavat, ecetsavat, cisz- és transz-epoxidihidrolinaloolt, γ -oktalaktont és γ dekalaktont találtak. Ezeknek a vegyületeknek a töménységét a gyümölcsben nem lehetett meghatározni, mert az elkülönített mennyiségek a kiválasztott kivonási eljárástól

függtek. A töménységek pontosabb meghatározása céljából szerzők javasolják 600 g sárgabarackpépnek az átöblítését tisztított nitrogénnel, az eluált vegyületek adszorbeálását (150 mg) aktív szénen, az aktív szén kivonását 0,25 ml széndiszulfiddal és a kivonat gázkromatográfiai elemzését.

Kieselbach Gy. (Budapest)

SCHOENEMAN, R. L. – DYER, R. H.:

Szeszfűzdei gabonapálinkák kémiai jellegzetességéről

(Analytical Profile of Cistern Room Whiskies.)

J. A. O. A. C. 51, 973 (1968).

A nyers viszki összetételét a nyersanyag, az erjesztés és főképpen a desztillálás módja szabja meg. A desztillálási technika fejlődésével változó párlat minőséget csak érzékszervileg elbírálni nem lehet. A szerzők 85 bourbonviszki (72% kukorica, 15% rozs), 10 rozs-pálinka (65% rozs) és 17 kukorica pálinka (86% kukorica) összetételét vizsgálták. Meghatározták az illósavat, az észtert (acidi- és kolorimetr.), a kozmaolajat, az aldehidet, továbbá gázkromatográffal a kozmaolaj főbb alkotórészeit (n-propanol, i-butanol, i-pentanol) és az etilacetátot.

A szokványos 50 tf.-os pálinkákban hl-ként a következő átlagokat mérték (g-ban):

sav: 7,3–3,6–4,4; észter (acid.): 12,2–12,3–12,4; észter (kolor.): 9,3–9,6–10,1; kozmaolaj: 189–233–192; aldehid: 1,4–1,5–1,9; etilacetát: 6,9–7,3–8,9; n-propanol: 12,7–18,2–14,0; i-butanol: 37,6–75,2–41,7; i-pentanol: 153,6–157,4–154,7. A sav: észter arány a nyers pálinkában semmit nem mond. A n-propanol töménység független a kozmaolaj mennyiségétől; ez utóbbi a vegyes cefrűjű italokban a rozs mennyiséggel arányos. A kozmaolaj alkotórészek aránya egyegy italban állandó: C₅-alkohol = $= 4 \times$ C₄-alkohol (bourbon-viszki), vagy kétszeres arányú (rozs-pálinka).

Kismarton K. (Miskolc)

Kémiai folyamatok hatása a tárolt paradicsomsűrítmény színére II.

Karotinoidok változása tárolás folyamán

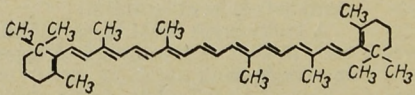
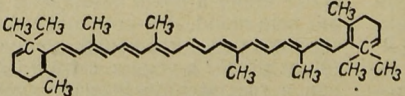
ACZÉL ATTILA

Szegedi Konzervgyár

Érkezett: 1968. február 15.

Mint már előzőleg közöltük [1], tárolás folyamán káros kémiai folyamatok rontják a paradicsomsűrítmény minőségét. A készítmény elszíneződéséhez vezető nem enzimatikuss barnulási reakció a közbenső termékkel-hidroximetilfurfurolal volt jellemezhető. A tárolási idő növekedésével a hidroximetilfurfurol mennyisége folytonosan emelkedő tendenciát mutatott. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a közbenső termék aktív karbonilcsoportja révén könnyen képes más élelmiszerkomponensekkel reakcióba lépni, ugyanakkor polikondenzációra is hajlamos. Mindezek ellenére a készítményben fellépő káros színváltozást kizárólag a hidroximetilfurfurol képződésével magyarázni nem lehetett, mivel feltétlenül figyelembe kell venni a paradicsomkészítmények színét meghatározó karotinoidok szerkezeti felépítését, valamint a tárolás folyamán fellépő változásait is [2, 3].

Ismeretes, hogy az érett paradicsom főpigmentje a likopin és a β -karotin, mely karotinoid-féleségek mennyisége, valamint megoszlása a készítmény színintenzitását döntően befolyásolja. Mindkét karotinoid hosszú telítetlen szénláncot tartalmaz, melyen folytonos konjugáció vonul végig. Éppen erre a szer-

 <p style="text-align: center;">β-karotin</p>	<p>Olvadáspont</p> <p>$^{\circ}\text{C}$</p> <p>176-182</p>	<p>Abszorpciós maximum nm</p> <p>456 nm 485 nm</p> <p>(ciklohexánban)</p>	<p>Oldhatóság</p> <p>etanol: - víz: - kloroform: + benzol: + széndiszulfid: +</p>
 <p style="text-align: center;">likopin</p>	<p>Olvadáspont</p> <p>$^{\circ}\text{C}$</p> <p>172-173</p>	<p>Abszorpciós maximum nm</p> <p>446 nm 472 nm 505 nm</p> <p>(petroléterben)</p>	<p>Oldhatóság</p> <p>metanol: - víz: - kloroform: + benzol: + széndiszulfid: +</p>

1. ábra

kezeti tényezőre vezethető vissza a karotinoidok élénk színe, nagy reakcióképessége, valamint könnyű oxidálhatósága. Szerkezeti képletüket, olvadáspontjukat, abszorpciós maximumaikat, oldhatóságukat, 1. ábrában foglaltuk össze [4].

A fentiek figyelembevételével érdekesnek mutatkozott a tárolás folyamán bekövetkező karotinoidváltozás regisztrálása. A paradicsomsűrítmény és a nullpróba készítését és tárolását az előzőekben leírtak szerint végeztük.

I. Összehasonlító anyagok előállítása:

β-karotin

Willstätter és Escher leírása alapján [5] a Kuhn és Lederer által ajánlott módosítás [6] figyelembevételével készítettük a preparátumot.

Szárított és darabolt sárgarépa szeletekkel metanolos előextrahálást végeztünk, majd a maradékot szobahőmérsékleten petroléterrel kimerítően extraháltuk. Az egyesített kivonatokat kis vákuumban maximum 45 C°-on amennyire csak lehetséges bepároltuk, a maradékot azonos mennyiségű széndiszulfidba felvettük. Ezt az oldatot etanollal hoztuk össze és kis várákozási idő után gyorsan megszártuk. Az anyalúghoz kevés etanolt adva egy éjjelen át -12 C°-on állni hagytuk. Ez idő után a nyers karotint szűrtük, széndiszulfidba oldottuk és etanol, valamint kevés petroléter hozzáadásával melegén extraháltuk, végül sok petroléterből átkristályosítottuk. Az így nyert karotin-elegyből a *β*-izomert Karrer és Walker leírása szerint (7) kalciumhidroxid oszlopon petroléterrel izoláltuk.

Likopin

A paradicsom piros pigmentjének izolálását a már közöltek szerint végeztük [8], Kuhn és Grundmann útmutatása alapján [9].

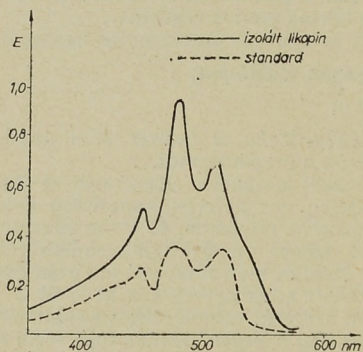
Az izolált két karotinoid azonosítása kalciumhidroxid-Kieselgel G 6:1 arányú keverékből készített 250 μ -os rétegen, normál telítési kádban, petroléterbenzol 95:5 futtatóval történt Stahl leírása szerint [10].

II. karotinoidok meghatározása paradicsomsűrítményben:

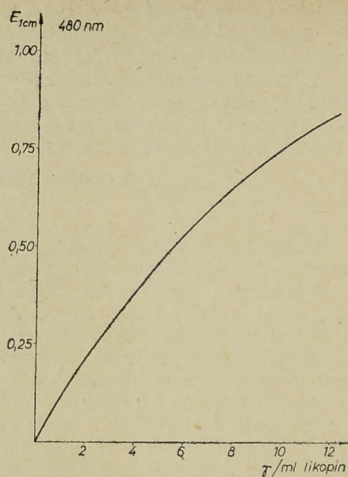
Karotinoidoknak paradicsomkészítményekben történő meghatározására igen sok módszer ismeretes. Vizsgálatainkhoz a Hamed által ajánlott eljárás [11] általunk módosított változatát használtuk.

100 g paradicsomsűrítményt 100 ml vízben alaposan elkevertük. Ebből 10 g-ot pontosan kimértünk és 100 ml metanollal magneses keverő segítségével homogenizáltuk, az oldatot nuccsolva szűrtük, az anyalúgot eldobtuk. A szűrőn maradt anyagot 100 ml hexán-aceton ciklohexán 5:4:1 keverékével intenzív keverés mellett extraháltuk. Ezt követően az oldatot szűrtük és az extrakciót a fenti módon még egyszer megismételtük. Az extraktumot választótlócsérben 200 ml vízzel alaposan összeráztuk, a vizes-acetonos fázist eltávolítottuk. A hexános extrakciót vízzel többször átmostuk, nátriumszulfáton szárítottuk, szűrtük és kromatografáltuk.

A kromatografálást magnéziumoxid-alumíniumoxid (Brockmann II.) 1:1 oszlopon végeztük. Az adszorbensek fölé vízmentes nátriumszulfátot rétegeztünk. Az ún. száraz oszloppal dolgoztunk, erre vittük fel a meghatározandó karotinoidkeverék hexános oldatát. Megvártuk, míg az oldat a száraz adszorbens rétegbe szívódik, ezután kezdtük el az oldószeres kifejlesztést vákuumos szivatás mellett. A *β*-karotint hexán-aceton 9:1, a likopint hexán-metanol 9:1 keverékével eluáltuk. A frakciókat vízzel mostuk, nátriumszulfáton szárítottuk, szűrtük és nitrogén atmoszférában rotációs bepárolóval az oldószert lepároltuk. A maradékot

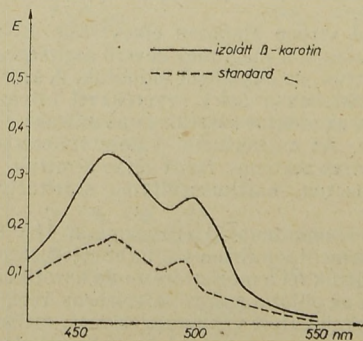


2. ábra

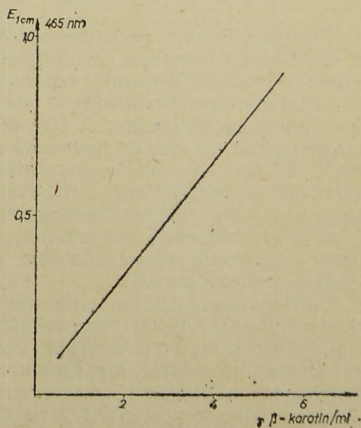


2/a. ábra

petroléterben oldottuk és az oldatok extinkcióját λ_{max} -nál β -karotin esetében 465 nm-nél, likopin esetében 480 nm-nél – 1 cm-es küvettában „Spektromom 360” készülékkel meghatároztuk. A kalibrációs görbét tiszta β -karotin és likopin preparátummal vettük fel (2/a, 3/a ábra). Ugyancsak „Spektromom 360” spektrofotométerrel felvettük a két standard és a két izolált karotinoid abszorpciós spektrumát a szinkép 360–600 nm-ig terjedő tartományában, az extinkciókat 10 nanométerenként mértük. Likopin esetében három, β -karotinnál két maximummal rendelkező görbét nyertünk (2., 3. ábra).



3. ábra

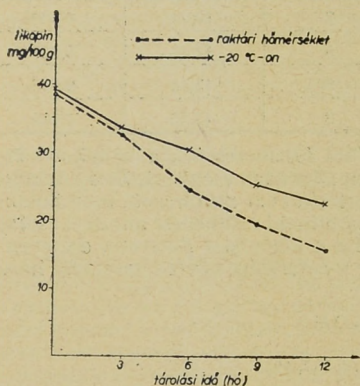


3/a. ábra

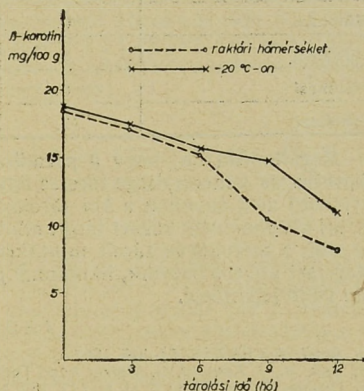
Vékonyrétegekromatográfiára minden esetben kalciumhidroxid-Kieselgel G 6:1 arányú keverékéből készített lemezt használtunk, futtatószer petroléter-benzol 95:5 elegye volt. A kromatografálásnál kapott frakciók rétegen jól elkülöníthető két foltot adtak a standard anyagok R_f -értékével közel egy magasságban.

III. Eredmények értékelése:

Mennyiségi meghatározásnál nyert eredményeinket táblázatokban (1., 2. táblázat) foglaltuk össze. A kétféleképpen raktározott minták karotinoidjainak változását a tárolási idő függvényében grafikusán rögzítettük (4., 5. ábra).



4. ábra



5. ábra

1. táblázat

Likopin változása a tárolás folyamán

Tárolási mód	Tárolási idő (hó)	Mérések száma N	Számtani középérték mg/100 g \bar{x}	Szórás s
Raktári	0.	4	38,30	0,176
Raktári	3.	3	32,66	0,070
Raktári	6.	3	24,45	0,156
Raktári	12.	3	15,40	0,035
Hűtőházi	0.	3	39,15	0,174
Hűtőházi	3.	3	35,13	0,700
Hűtőházi	6.	3	30,15	0,072
Hűtőházi	12.	3	22,85	0,035

Tárolási mód	Tárolási idő (hó)	Mérések száma N	Számtani középérték mg/100 g \bar{x}	Szórás s
Raktári	0.	3	18,50	0,495
Raktári	3.	3	16,95	0,070
Raktári	6.	3	15,30	0,495
Raktári	12.	3	8,40	0,027
Hűtőházi	0.	3	18,75	0,070
Hűtőházi	3.	3	17,10	0,028
Hűtőházi	6.	3	15,55	0,146
Hűtőházi	12.	3	11,35	0,089

Megállapítottuk, hogy a paradicsom két főszínezésének a lipokinnal és a β -karotinnal a mennyisége tárolás folyamán állandóan csökkent. Éles különbség figyelhető meg azonban a két tárolási hőmérsékleten raktározott mintáknál: a raktári körülmények között tárolt minták karotinoid csökkenése mindkét esetben nagyobb a mélyhűtve tárolt mintáknál. Ez a különbség β -karotin esetében a betárolást követő hatodik, lipokinnál pedig a betárolást követő harmadik hónap után válik jelentőssé.

IRODALOM

- [1] Aczél, A.: ÉVIKE 13, 315 1967.
- [2] Lüh, B., J. Leonard, G. Marck: Food Technol. 12, 347, 1958.
- [3] Diemar, W., E. Jury: Z. U. L. 113, 189, 1960.
- [4] Borenstein, B., R. H. Bunnell: Advances in Food Research, Vol. 15. Academic Press Inc., New York, 1967.
- [5] Willstätter, H., Escher H.: Z. physiol. Chem. 64, 47, 1910.
- [6] Kuhn, R., Lederer, E.: Berichte 64, 1349, 193.
- [7] Karrer, P., Walker, O.: Helv. Chim. Acta 16, 641, 1933.
- [8] Aczél A.: ÉVIKE 15, 35, 1969.
- [9] Kuhn, R., Grundmann Ch.: Berichte 63, 422, 1930.
- [10] Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Heidelberg 1967.
- [11] Hamed, M. G.: Z. U. L. 130, 164, 1966.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦВЕТ ХРАНЕНОГО
ТОМАТНОГО КОНЦЕНТРАТА II.
ИЗМЕНЕНИЕ КАРОТИОНИДОВ В ТЕЧЕНИИ ХРАНЕНИЯ

А. Ацел,

Автор исследовал при хранении томатного концентрата образующихся изменений двух родов каротиноидов в основном определяющих цвет томатного концентрата. Установил, что количество ликопина и β -каротина в течении хранения постоянно уменьшается. Уменьшение их количества в образцах храненных в складских условиях проходит гораздо быстрее, чем при холодильном хранении.

Отделение пигментов происходит хроматографически на колонне окиси магния — окиси алюминия. β -каротин элюировали со смесью гексан ацетона 9 : 1, а ликопин со смесью гексан — метанола. Для идентификации фракций и количественного определения применяли спектрофотометрию и слоистую хроматографию.

EINFLUSS CHEMISCHER VORGÄNGE AUF DIE FARBE VON GELAGER- TEN TOMATENKONZENTRATEN II.

ÄNDERUNG DER CAROTINOIDE WÄHREND DER LAGERUNG

A. Aczél

Der Verfasser untersuchte die während der Lagerung auftretende Änderung von zwei Carotinoiden, welche die Farbe von Tomatenkonzentraten entscheidend beeinflussen. Er stellte fest, dass die Menge von Lycopin und β -Carotin im Laufe der Lagerung ständig abnimmt. Bei üblichen Lagerungsumständen erfolgt diese Abnahme viel rascher, als bei tiefgekühlten Proben, besonders nach einer halb-jährigen Lagerungszeit.

Die Trennung der Pigmente erfolgte chromatographisch an einer Magnesiumoxid-Aluminiumoxidsäule. β -Carotin wurde mit Hexan-Aceton 9 : 1, das Lycopin mit einem Gemisch von Hexan-Methanol 9 : 1 eluiert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Fraktionen wurde mittels Spektrophotometrie und Dünnschichtchromatographie durchgeführt.

EFFECT OF CHEMICAL PROCESSES ON THE COLOUR OF STORED TOMATO PUREE. II. CHANGES IN CAROTENOIDS DURING STORAGE

A. Aczél

Changes, occurring during storage, in the amount of the two types of carotenoids which decisively affect the colour of tomato puree were investigated by the author. During the storage period, the contents of lycopene and β -carotene showed a monotonous decrease. In model samples stored under the conditions of conventional storage, particularly after storage for six months, the decrease of carotenoids was essentially quicker than in deep-frozen samples.

Tomato pigments were separated from each other by chromatography on a magnesia-alumina column. β -carotene was eluted by a 9 : 1 mixture of hexane and acetone while lycopene by a 9 : 1 mixture of hexane and methanol. For the identification and quantitative determination of the fractions, spectrophotometric and layer chromatographic methods were employed.

INFLUENCE DES PROCESSUS CHIMIQUES SUR LA COULEUR DE LA PURÉE DE TOMATES EMMAGASINÉE II. CHANGEMENT DES CAROTÉNOÏDES AU COURS DE L'ENTREPOSAGE

A. Aczél

L'auteur a soumis à l'examen les changements survenant lors de l'entreposage dans les deux types de caroténoïdes qui exercent un effet décisif sur la couleur de la purée de tomates. Il a constaté que les quantités de la licopine et de la bêta-carotène ont, au cours de l'entreposage, constamment diminué. Dans les circonstances de l'entreposage normal la diminution est, surtout après une période d'emmagasinage dépassant 6 mois, plus vite qu'au frigorifère.

Les pigments ont été séparés par chromatographie sur une colonne d'oxydes de magnésium et d'aluminium. L'élution de la bêta-carotène s'est effectuée avec un mélange hexane-acétone (9 : 1), celle de la licopine avec de l'hexane-méthanol (9 : 1). Afin d'identifier et de doser les fractions on s'est servi de la spectrophotométrie et de la chromatographie en couches minces.

Élelmiszerfehérjék biológiai értékének meghatározása

HEGEDŰS MIHÁLY

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest.

Érkezett: 1969. április 18.

Mióta *Rubner* (1879) [1] először tapasztalta, hogy különböző fehérjék, különböző hatásossággal utilizálódnak a szervezetben, tehát hogy a fehérjék eltérő biológiai értékűek, számos kutató foglalkozott módszerek kidolgozásával, melyekkel fehérjék biológiai értékét lehetséges meghatározni.

Kémiai módszerek

A századforduló után a fehérjét nagyjából egységes anyagnak tekintették. Mennyiségét össznitrogén meghatározással állapították meg. Az aminosavak és az esszenciális aminosavak felfedezése megteremtette a fehérje érték kémiai meghatározásának alapjait. A kémiai módszerek a fehérjék aminosav összetételének meghatározásán alapulnak, *Thomas* (1909) [2] elve szerint ugyanis egy élőlény azt a fehérjét hasznosítja legjobban, melynek aminosav-összetétele legjobban hasonlít a sajátjához, így a fehérjék táplálkozási értéke általában a bennük levő aminosavak, különösen az esszenciális aminosavak mennyiségétől és főleg arányától függ. A szervezet a hiányos aminosav összetételű fehérjét nem tudja beépíteni, hanem energiaforrásként használja fel.

A limitáló aminosav koncepció szerint a fehérje értékét a legkisebb mennyiségben jelenlevő esszenciális aminosav konponensé determinálja.

Mitchell és *Block* [3] szerint az esszenciális aminosavak a szervezetben akkor hasznosulnak a legjobban, ha egy megadott ideális arányban vannak jelen. Ez az arány a tyúktojás-fehérjében majdnem tökéletes. Ha valamilyen fehérjében egy esszenciális aminosav a tojásfehérjében levő aránynál kisebb mennyiségben szerepel, akkor a többi esszenciális aminosav is csak ennek megfelelően hasznosulhat. A *Mitchell* – *Block* féle értékelés során tehát meg kell határozni a limitáló aminosavnak a tojásfehérjében levő mennyiségéhez viszonyított deficitjét. A deficitet 100-ból levonva megkapják a „chemical score”-nak nevezett számot, amely jellemzi a fehérje értékére.

Oser [4] a vizsgált fehérje többi esszenciális aminosavait is figyelembe veszi és százalékosan viszonyítja a tojásfehérjében levőkhöz. A viszonyszámok mérteni közepe adja az esszenciális aminosav-indexet (EAA-index), mely szerinte jellemző a fehérje értékére.

A fehérjéknek az előbb vázolt két legfontosabb kémiai értékelési módszere viszonylag egyszerű, de lényeges hibával rendelkezik. A fehérje aminosav összetételét erőteljes savas, vagy lúgos hidrolízist követően határozzák meg. Ez lényegesen eltérő az élő szervezetben folyó emésztéstől. A módszer fehérjebontó enzimekkel végzett in vitro emésztéses eljárással sem javítható lényegesen, ugyanis az in vitro emésztés statikus körülmények között megy végbe, a lebontott aminosavak a rendszerből nem távoznak el, így a reakció hamarosan egyensúlyra vezet, tehát a hidrolízis foka korlátozott.

Fontos megemlíteni, hogy a fehérjék emészthetőségét, felszívódását, beépülését számos tényező befolyásolja és ezek a tényezők nem mindig a vizsgált

fehérje kémiai összetételétől függnék. A fehérjét elfogyasztó ember vagy állat állapota olyan lényeges tényező, amelyet a számításból teljesen kihagyni hiba lenne. A fehérje-anyagszere zavartalan lefolyásához fontos a kielégítő vitaminellátás, minthogy több vitamin szerepel a fehérje-anyagszerében résztvevő enzimek alkotórészeként (B_2 -, B_6 -, C-vitamin, nikotinsav, paraaminobenzoesav, biotin). A K-, Na-, Ca-hiány szintén a táplálékfehérjék csökkent kihasználását eredményezi. A szalicilát és egyes élelmiszerfestékek jelenlétében a fehérjék hasznosulása és így biológiai értéke az emésztő fermentek bénítása miatt csökken, bár ezt a kémiai analízis kimutatni nem tudja.

A kémiai módszerrel kapott eredménynél, egyes esetekben a tényleges biológiai érték nagyobb lehet. Növelheti a biológiai értéket a hevítés, amennyiben a nyers fehérjében termolabilis enzim inhibitor van jelen. A feltárás az emésztőnedvek részére hozzáférhetőbbé teszi az ételt. Ismeretes a fehérjékkel együtt fogyasztott szénhidrátok fehérje-beépülést javító hatása is, minthogy megakadályozzák, hogy a szervezet aminosavakat energiaforrásként használjon fel.

A kémiai módszerek tehát, a fehérjetartalmat és fehérjék aminosav összetételét meg tudják határozni, de a felhasználhatóságát nem tisztázzák. Ezért kémiai meghatározás esetén, a biológiai érték kifejezés helyett helyesebb egyszerűen fehérjeértékről beszélni.

Biológiai módszerek

A fehérje biológiai értéke meghatározásának másik lehetősége az állatkísérletes módszerek alkalmazása. Miután a szervezet valamennyi funkciójában szerepelnek fehérjék, így lényegében minden szervezeti funkcióra felépíthető fehérjeérték vizsgálati módszer. Az utóbbi két évtizedben különböző szerzők a nitrogénegyensúlyt, életfenntartást, reprodukációt, termékenységet és laktációt, a növekedést és élettartamot, a szérumregenerációt, a hormonális rendszert, a munkavégző képességet, valamint a központi idegrendszer állapotát mind javasolták a fehérjeérték jellemzőjeként.

A legfontosabb biológiai módszerek egyike a *Thomas* elven alapuló és *Mitchell* [5] által bevezetett nitrogénegyensúly módszer, amely a táplálékkal bevitt és ürített nitrogén mennyiségének meghatározásán alapul. A módszer figyelembe veszi a vizeletben és faecesben megjelenő endogén nitrogént is. Az endogén nitrogén mennyiségét nitrogénmentes diétával állapítják meg. Ha egy állatot valamilyen fehérjével pozitív nitrogén egyensúlyban tudunk tartani, akkor a táplálékfehérjéből az állat szöveteibe beépülő nitrogén mennyisége arányos az illető fehérje biológiai értékével. A módszer csak a fehérjeforgalom végeredményéről ad felvilágosítást, s nem mond semmit az egyes szervek fehérje anyagcseréjéről. *Allison* és *Anderson* [6] *Mitchell* módszerét azért is bírálják, mert az feltételezi, hogy a belső nitrogénkiválasztás konstans, holott az korrelációban van a diétában fogyasztott kalóriamennyiséggel.

Másik leggyakoribb biológiai módszer az *Osborne*–*Mendel* [7] által alkalmazott fehérje-hatékonysági arány (protein efficiency ratio, PER) számítása. Lényege az, hogy fiatal patkányokat etetnek a vizsgált fehérjét tartalmazó takarmánnyal és az állatok súlynövekedését viszonyítják az elfogyasztott takarmány mennyiségéhez. Ez a módszer azonban csak fiatal egyedek szervezetében történő fehérje-kihasználást dönti el. Ismeretes ugyanis, hogy fiatal és öreg egyedek szervezetének aminosavszükséglete eltérő. Hibája a módszernek az is, hogy súlynövekedést nemcsak a fehérjeszövet gyarapodása okozhat. A PER módosításának tekinthető az úgynevezett nettófehérje arány mérése (*Bender* és *Doell* [8] Net protein ratio, NPR), amely nem a tiszta súlynövekedést, hanem fehérjét fogyasztó és nem fogyasztó állatcsoportok súlykülönbségét viszonyítja

az elfogyasztott fehérje mennyiségéhez. A módszer számításba veszi nemcsak a növekedéshez, hanem az életfenntartáshoz szükséges fehérjét is, így a növekedést elő nem segítő fehérjék biológiai értéke is meghatározható vele.

A Miller – Bender [9] által kidolgozott, úgynevezett nettofehérje kihasználás (net-protein utilization, NPU) módszere az elfogyasztott fehérjét arányítja a testben visszatartott fehérjéhez. A felnőtt patkányokat két csoportra osztják, az egyik csoport a vizsgálandó fehérjét kapja, a másik csoport gyakorlatilag fehérje-mentes takarmányt fogyaszt. Bizonyos idő múlva a patkányokat megölik és meghatározzák a fehérjetartalmukat. A fehérje-mentes takarmányt fogyasztó csoport nitrogéntartalmát levonják a kísérleti csoportéból, így megkapják a takarmányfehérjéből felhasználódott nitrogént. Ezt elosztva a kísérleti csoport által fogyasztott nitrogénnel, az NPU értékhez jutunk.

Kofrányinak [10] klinikai emberanyagon végzett kísérletei azt mutatják, hogy az állatkísérletekkel kapott eredményeket nem lehet közvetlenül emberre vonatkoztatni. Az állatkísérletes úton megállapított esszenciális aminosavszükséglet értékek revízióra szorulnak.

Mikrobiológiai módszerek

A fehérjék biológiai értékét meghatározó, az előbbieken ismertetett eljárások közül a kémiai módszerek viszonylag gyorsak és egyszerűek, de csak bizonyos mértékig megnyugtatóak, az állatkísérletek a nagy individuális különbségek ellenére is megbízhatóbbak, de időigényesek és drágák. A megoldásként egy kompromisszum kínálkozik, a fehérjeérték olyan mikrobiológiai módszerekkel történő vizsgálata, melyekkel az állatkísérletekhez hasonló eredmények nyerhetők. Ezek a szükséges munkaráfordítás szempontjából átmenetet képeznek a kémiai és az állatkísérletes eljárások között.

A mikrobiológiai meghatározások alapja az, hogy az egyes mikroorganizmusok aminosavszükséglete hasonló a magasabbrendű állatokéhoz és a vizsgált fehérjét is tartalmazó, megfelelő összetételű táptalajon a fehérje biológiai értékével arányosan növekednek. A használható mikroorganizmusok leg többje (*Leuconostoc mesenteroides* [11], *Pseudomonas aeruginosa* [12], *Streptococcus faecalis* [13, 14], *Streptococcus zymogenes* [15]), a vizsgált fehérje előzetes hidrolizisét követeli meg. Az előzetes hidrolízist használó módszerek közös hibája, hogy a hidrolízis foka limitálja az organizmus asszimilációját.

A fehérjeérték meghatározására szolgáló organizmusok között különleges helyet foglal el rendszertanilag a holotrich ciliátákhoz tartozó *Tetrahymena pyriformis* protozoon törzs, mely extracelluláris proteinázokat termel [16], és proteolitikus aktivitását hidrolizálatlan fehérjék esetében is kifejezi [17]. A *Tetrahymena pyriformis* táplálkozási szükségletéről *Kidder és Dewey* [18] közöl átfogó tanulmányt, amelyből kiderül, hogy hasonló esszenciális aminosavszükséglete van, mint a növekvő patkányoknak (lizin, triptofán, hisztidin, leucin, izoleucin, fenilalanin, metionin, valin, treonin és arginin). A protozoon egy adott táptalajon, amely a vizsgált fehérjét is tartalmazza, a fehérje biológiai értékével arányosan szaporodik. A különböző fehérjék hatásosságát mikroorganizmusok esetében is a szövetfehérje szintézis alapján kellene mérni, vagyis az adott inkubációs periódus után a sejteket el kellene választani és nitrogéntartalmukat meghatározni. Az említett protozoon fehérje-szuszpenziókból való elkülönítése azonban majdnem lehetetlen. Viszont ha feltételezzük, hogy az organizmus összetétele, szárazanyag súlyának átlaga nem változik a növekedést elősegítő fehérje hatására, akkor a szintetizált fehérjeszövet mennyisége arányos lesz az élőlények számával.

A teljes tojás esetében kapott sejtszámokat 100-nak veszik és a többi fehérje szaporodást elősegítő hatását ennek százalékában adják meg [19, 20].

Ami a *Tetrahymena pyriformis* használhatóságát illeti a módszer potenciális előnyeinek szemszögéből felbátorító, hogy a relatív biológiai értékek jól meg-egyeznek a növekvő patkányok vizsgálati eredményeivel és a „chemical score” értékeivel. A protozoon alkalmas tesztorganizmus az élelmiszerfehérjék sugárzás, vagy hő okozta károsodásának megállapítására és megkülönbözteti a fehérje károsodást a vitamin destrukciótól. Az organizmus reflektál a Maillard-reakció okozta fehérjekárosodásra, valamint demonstrálható vele a nem teljes értékű fehérjék komplettálásakor fellépő biológiai értékjavulás.

Az elmondottakból látható, hogy az élelmiszerfehérjék biológiai értékének meghatározása bonyolult probléma. A fehérjék biológiai értékére megfelelően pontos választ az egyes élettani megfigyelések eredményeinek összevetése szolgáltatna, azonban gazdaságossági és gyakorlati előnyök a mikrobiológiai meghatározásokat, különösképpen a *Tetrahymena pyriformis* módszert igen hasznossá teszik.

I R O D A L O M

- [1] Rubner, M.: Z. Biol. 15; 115, 1897.
- [2] Mitchell, H. H.: Comparative Nutrition of Man and Domestic Animals II. New York, London Academic Press 1964.
- [3] Mitchell, H. H., Block, R. J.: J. Biol. Chem., 163, 599, 1946.
- [4] Oser, B. L.: J. Amer. Diet. Assoc. 27, 396, 1951.
- [5] Mitchell, H. H.: J. Biol. Chem. 58, 873, 1923.
- [6] Allison, J. B., Anderson, J. A.: J. Nutr. 29, 413, 1945.
- [7] Osborne, T. B., Mendel, L. B. és Ferry, E. L.: J. Biol. Chem. 37, 223, 1919.
- [8] Bender, A. E. és Doell, B. H.: Brit. J. Nutr. 17, 140, 1957.
- [9] Miller, D. S. és Bender, A. E.: Brit. J. Nutr. 9, 382, 1955.
- [10] Kofrányi E.: Nahrung 17, 863, 1967.
- [11] Horn, M. J. és Blum, M. W.: J. Nutr. 52, 375, 1954.
- [12] Mertz, E. T., Rennert, S. S. és Cole, E. W.: J. Nutr. 56, 437, 1955.
- [13] Halevy, S. és Grossowicz, N.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 85, 567, 1953.
- [14] Teeri, A. E., Wirchow, W. és Laughlin, M. E.: J. Nutr. 59, 587, 1956.
- [15] Ford, I. E.: Brit. J. Nutr. 14, 485, 1960.
- [16] Elliot, A. M.: Annual Review of Microbiology, 13, 79, 1959.
- [17] Anderson, M. E. és Williams H. H.: J. Nutr. 44, 335, 1951.
- [18] Kidder, G. W. és Dewey, V. C.: Arch. Biochem. 6, 425, 1945.
- [19] Stott, I. A. és Smith, M.: Brit. J. Nutr. 17, 227, 1963.
- [20] Baum, F. és Haenel H.: Nahrung 9, 517, 1965.

BESTIMMUNG DER BIOLOGISCHEN WERTIGKEIT VON LEBENSMITTELEIWEISS

M. Hegedüs

Verfasser gibt eine kurze Übersicht über die Bestimmungsmöglichkeiten der biologischen Wertigkeit von Lebensmitteleiweiss. Er fasst die chemischen, biologischen und mikrobiologischen Methoden zusammen und bespricht ihre Vor- und Nachteile. Er weist darauf hin, dass die Verwertbarkeit der Eiweisse für den Organismus nicht immer mit der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt. Er betont die vielen Vorteile der mikrobiologischen Verfahren, besonders ihre Wirtschaftlichkeit und Genauigkeit.

Enzimek megítélése élelmiszertörvény szempontjából

(Beurteilung von Enzymen aus lebensmittelrechtlicher Sicht.)

Brot und Gebäck 22, 153, 1968.

Szerző dolgozatában a következőket állapítja meg:

Az enzimek nem idegen anyagok az L. M. G. (élelmiszertörvény) értelmében, mert

- a) emészthető fehérje tartalmuk van,
- b) élelmiszerként kerülnek forgalomba.

Az enzimek aktivitása fehérjetartalmukhoz kapcsolódik, amely nélkül élelmiszerként való felhasználásuk technológiai értéke lényegesen csökkenne.

Jogi álláspont szerint csak az a termék tekinthető élelmiszernek, ami jelentékeny mennyiségben tartalmaz emészthető fehérjét. Az enzimet tehát nem lehetne annak tekinteni, mert fehérje tartalma az emberi fehérje szükséglet fedezéséhez csak kismértékben járul hozzá. Bírósági határozatok azonban megállapították, hogy jelen esetben a „technológiai használati érték” az irányadó.

Előrendű feltétel, hogy az enzimek fehérjetartalmának emészthetőnek kell lenni, különösen az élelmiszerekhez történő adagolás időpontjában.

Az inaktívált enzimek adagolásával készült élelmiszerek, enzimefehérje tartalma feltételezhetően emészthető. Kutatások szerint az emberi testben kiválasztott különböző proteolitikus enzimek a továbbiakban megemésztődnek. Feltehető, hogy az élelmiszerekbe adagolt enzimek fehérjéje is hasonlóan viselkedik.

Csanád E. (Budapest)

Folyékony élelmiszerek fagyasztással töményítése: elmélet, gyakorlat és gazdaságosság

(Freeze concentration of food liquids: Theory, practice and economics.)

Food Technol. 21, 1, 49, 1967.

A folyékony élelmiszerek töményítésének ez idő szerint szokásos bepárolgatási eljárásaival szemben a fagyasztással töményítésnek az az előnye, hogy az élelmiszer szaga, aromája, íze és tápértéke gyakorlatilag nem változik. A fagyasztással töményítés azonban nem tévesztendő össze a fagyasztással szárítással, amely esetben az összes anyagban foglalt vizet először kifagyasztják és azután csökkentett nyomás és megfelelő hőmérséklet mellett szublimációval eltávolítják. A fagyasztással töményítéskor ellenben a folyadékot csak annyira hűtik le, hogy a víz egyrésze kikristályosodik és ezeket a kristályokat azután általában egy centrifugával, alkalomadtán azonban más megfelelő eszközökkel is, pl. szűrőkkel elválasztják. Az ilyen módon elvonható víz mennyisége függ a folyadék fizikai tulajdonságaitól, különösen viszkozitásától. Minél nagyobb ez, annál nehezebb a jégkristályokat eltávolítani. Kedvező körülmények között az eredeti víztartalom 75%-a is elvonható. Veszteségek főleg azáltal keletkeznek, hogy a folyadék a jégkristályok tapadva marad. A veszteségek annál kisebbek, minél nagyobbak a kristályok és alkalomadtán még a kristályok mosásával is csökkenthetők. Minden fagyasztással töményítő berendezés 3 részből áll: a kristályosítóból, a jégkristályelkülönítóből és a hűtőrészből, amelyben a folyamat alatt keletkező kristályosodási és dörzsölési meleg elvezetésre kerül. Szerző több ilyen berendezést is leír és végül röviden a fagyasztásos besűrítés költségeire is ráter.

Kieselbach Gy. (Budapest)

CONTENTS

<i>Telegdy Kováts, L., Örsi, F. and Rásky, K.:</i> On the kinetics of lactic acid formation during glucose and fructose breakdown in an alkaline medium	193
<i>Spanyár, P. and Blazovich, M.:</i> Determination of the contents of capsaicin in ground paprika by thin layer chromatography	196
<i>Gál, I., Vajda, Ö. and Békés, I.:</i> Investigation of certain properties of cannabidiolic acid from the aspect of food preservation	208
<i>Jáky, M.:</i> Investigation of the reaction mechanism of the formation of the methylesters of fatty acids	217
<i>Biró, G.:</i> Problems in the determination of <i>Escherichia coli</i> in food bacteriology	229
<i>Csonti, F., Mindszenty, L., Baron, F., Petheő, G. and Csiszár, B.:</i> Investigation of chlorinated hydrocarbon residues in foods. (I – II. Basic and combined foods)	234
<i>Aczél, A.:</i> Effect of chemical processes on the colour of stored tomato puree. II. Changes in carotenoids during storage	246
<i>Hegedűs, M.:</i> Assay of the biological value of food proteins	252

SOMMAIRE

<i>Telegdy Kováts, L., Örsi, F., Rásky, K.:</i> Étude sur la cinétique de la formation de l'acide lactique lors de la décomposition du glucose et du fructose en milieu alcalin	193
<i>Spanyár, P., Blazovich, M.:</i> Dosage de la teneur en capsaïcine du poivre rouge par chromatographie sur couches minces	196
<i>Gál, I., Vajda, Ö., Békés, I.:</i> La mise au point de quelques caractéristiques de l'acide cannabidiolique du point de vue de la conservation des denrées	208
<i>Jáky, M.:</i> Étude sur le mécanisme de réaction de la formation des esters méthyliques des acides gras. (Procédés rapides de méthylation pour la chromatographie en phase gazeuse)	217
<i>Biró, G.:</i> Les problèmes de l'identification de l' <i>Escherichia coli</i> dans la bactériologie alimentaire	229
<i>Csonti, F., Mindszenty, L., Baron, F., Petheő, G. et Csiszár, B.:</i> Analyse des résidus des hydrocarbures chlorurés dans les denrées. (I – II. Denrées de base et complexes)	234
<i>Aczél, A.:</i> Influence des processus chimiques sur la couleur de la purée de tomates emmagasinée II. Changement des caroténoïdes au cours de l'entreposage	246
<i>Hegedűs, M.:</i> La détermination de la valeur biologique des protéines alimentaires	252

Tájékoztató Olvasóinkhoz és Munkatársainkhoz!

Az „Élelmiszervizsgálati Közlemények” 6 füzetben jelenik meg, évenként egy kötetben.

A folyóirat élelmiszerkémiai, mikrobiológiai, higiéniai vonatkozású cikkeket, valamint olyan dolgozatokat közöl, amelyek az élelmiszerkémiával és élelmiszervizsgálatokkal kapcsolatosak (pl. analitikai kémia).

Foglalkozik az élelmiszeripari műszaki feladatokkal, rendeletekkel, szabványokkal, rendszettel, tapasztalatokkal, vagy hírekkel is, és rövid leírásokat közöl laboratóriumi vizsgálati módszerekről, számításokról vagy eszközökről stb.

A könyv- és lapszemle keretében magyar és külföldi szakkönyvek és folyóiratok kivonatát ismerteti.

A „Figyelő” rovatban pedig ismerteti az egyes élelmiszeriparágak szerint a minőségvizsgáló intézetek észrevételeit.

A közlemények tartalmáért a szerzők felelősek. A közleményeket tömören kell megfogalmazni. A kéziratokat gépirással $1\frac{1}{2}$ -es sorközzel, 4—5 cm margóval, a lapnak csak egyik oldalára írva kell beküldeni. A szakkifejezéseket, vegyületneveket fonetikusan kell írni. Az irodalmi utalásoknál a szerzők vezetéknevét és keresztnevének kezdőbetűit, továbbá a mű címét, kiadásának helyét és idejét, illetve a folyóirat kötet-, oldal- és évszámát kell feltüntetni a dolgozat végén. A kézirathoz csatolni kell a munka magyar nyelvű rövid összefoglalását négy példányban.

Kéziratokat a szerkesztőség nem ad vissza. A kefelevonatot a margón kijavítva azonnal vissza kell küldeni. Az esetleges ábrák levonatát a kefelevonat szélére kell ragasztani a megfelelő helyen és ellenőrizni kell azok számozását és aláírását.

Önálló közleményekből a szerzők kívánságára 40 db különlenyomatot adunk.

Kéziratokat és kefelevonatot a szerkesztő címére kell küldeni: dr. Kottász József, Budapest V., Városház u. 9—11.

A szerkesztő bizottság

Index: 26212

Szerkesztő: dr. Kottász József

Felelős kiadó: Sala Sándor — Kiadja: a Lapkiadó Vállalat

Budapest VII., Lenin körút 9—11.

Előfizetési ár: egy évre intézeteknek, üzemeknek 100 Ft, egyéni előfizetőknek 25 Ft

Budapest Fővárosi Tanács VB költségv. szla., Budapest elnevezésű

2.830 000—70. sz. csekkszámára hivatkozással a 67.115.32/50. ÉVIKE számra

Ez a folyóirat az MSZ 34045 és 5605/A szerint készült