

## Lea-szám — peroxid-szám: Száhlender-szám

MARIKOVSKY ZOLTÁN

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete Budapest

*Érkezett: 1955. május 20.*

Étolajok, zsiradékok avasodási fokát számszerűleg a „Lea-szám”-mal, illetve „peroxid-számmal” szoktuk kifejezni. E kétféle számértéket adó, lényegileg azonos eljárások elve az, hogy a zsiradékok avasodásánál keletkező peroxidvegyületek káliumjodid ecetsavas oldatából ekvivalens mennyiségű jódot szabadítanak fel, amelynek lekötésére elhasznált nátrium tioszulfát oldat ml-einek száma, az avasság fokának mértékül szolgálhat. Ez a megfigyelés és az ezen alapuló mennyiségi módszer kidolgozása — a Lea-szám, peroxid-szám és Wheeler-szám elnevezések dacára — magyar ember érdeme.

Bár a zsiradékok avasodására már kb. 160 évvel ezelőtt is volt általánosságban elfogadható elmélet s a rendelkezésekre álló irodalmi adatok szerint minden valószínűség szerint elsőnek A. Heffter (1), majd 20 évvel később Tschirch és Barben (2) a folyamat kémiai lefolyásának is magyarázatát adták, olyan eljárás, amellyel számszerűleg ki lehetne fejezni az avasodás mértékét, 1931-ig nem szerepel az irodalomban.

A „A Magyar Gyógyszertudományi Társaság Értesítője” című folyóirat 1932. január 15-i számának (VIII. évf. 1. sz.) 58. oldalán a következő című közleményt olvashatjuk: „Módszer zsírok és olajok avasságának meghatározására. Avassági fok. Avassági szám“ „A Magyar Gyógyszertudományi Társaságnak 1931. évi október hó 9-én tartott ülésén előadta dr. Száhlender Lajos felsőkereskedelmi iskolai igazgató, egyetemi m. tanár.” A 12 oldalas értekezésben, miután ismereti a zsiradékok avasodásával foglalkozó szakirodalmat és bebizonyítja, hogy 1930-ig ilyen módszer nem volt ismeretes, leírja saját eljárását és kísérleteinek eredményét. Abból a megfigyelésből indult ki, hogy a sertészsírral készült káliumjodidos kenőcs egy idő múlva, elemi jódkiválás miatt megbarnul és ezt megakadályozandó, a francia gyógyszerkönyv az ilyen kenőcshöz nátriumtioszulfátot adhat. Több friss és állott zsiradékot vizsgált meg ebből a szempontból és azt tapasztal-

talta, hogy az elemi jódkiválás csak savanyú közegben megy végbe s hogy a kiválás mértéke arányos a zsiradék avasságával. Egyező eredményeket azonban csak úgy sikerült elérnie, hogy a vizsgálandó zsiradékot széntetraklorid és ecetsav elegyében oldotta fel. Rámutat, hogy az oldatnak teljesen homogénnek kell lennie és ezért csak 98—100%-os ecetsav használható a zsiradék oldásához. Eljárása a következő: 1 g zsírt vagy olajat 1 ml széntetraklorid és 2 ml 98—100%-os ecetsav elegyében old, kb. 0,1 g finoman porított káliumjodidot ad hozzá és az edényt 5 percen át, állandó körbemozgatással keveri, hogy a folyadék a káliumjodid szemcsékkel bensőleg érintkezhessen. A káliumjodid beadásától számítva, pontosan öt perc múlva a kiválasztott jódot 0,01 n nátriumtioszulfátoldattal megtitrálja. Célszerűnek tartja a 0,01 n nátriumtioszulfátoldatot feleslegben adni a reakcióelegyhez és felhasználatlanul maradt részét káliumbijodattal visszatitrálni.

Módszere helyességének igazolására több kísérleti adatot sorol fel s az elért eredményekből arra következtet, hogy eljárása alkamasnak ígérkezik az avasság előrehaladottságának számszerű kifejezésére. Az avasság számokban kifejezhető mértékének az *avassági fokot*, illetve az *avassági számot ajánlja*. Javaslatára szerint az *avassági fok az 1 ml széntetraklorid és 2 ml 98—100%-os ecetsavban oldott 1 g zsír vagy olaj által, jódkáliumból 5 perc alatt kiválasztott jód elszíntelentésére elhasznált 0,01 n nátriumtioszulfát ml-einek száma*. Az *avassági szám pedig az 1 g olaj vagy zsiradék által a fenti módszer szerint kiválasztott jód mennyisége mg-okban*. Eszerint az avassági számot úgy kapja, hogy az avassági fokot, vagyis az 1 g zsiradékra elhasznált 0,01 n nátriumtioszulfát ml-einek számát 1,27-el szorozza. Utal továbbá arra is, hogy mivel a jódkiválással voltaképpen oxigént mérünk, az *avasság mértéke oxigén-számmal is kifejezhető*, melyet úgy kaphatunk meg, ha az avassági fokot 12,5-el vagy az avassági-számot 16-tal osztjuk. Megadja és meghatározza tehát az avassági-fok, az avassági szám és az oxigén-szám fogalmát, de úgy véli, hogy a gyakorlati igényeknek leginkább az avassági-fok felel meg és ezért eredményeit is avassági-fokokban adja meg.

Ha a jelenleg használatos peroxid-szám meghatározási módszert a fentivel összehasonlítjuk, lényeges különbséget nem találunk közöttük. A ma használatos eljárásnál is 1 g zsírból vagy olajból indulunk ki, amelyet azonban nem 3 ml, de 20 ml 1 : 2 arányú kloroform-ecetsav elegyben oldunk és 5 percig való rázogató helyett, 1 percig vízfürdőn melegítünk, majd CO<sub>2</sub> vagy N atmoszférában gyorsan lehütünk és 0,01 n nátriumtioszulfáttal titrálunk. Az 1 g anyagra vonatkoztatott fogyasztás 10-el szorozva, adja a mai értelemben vett peroxid számot, vagyis az 1 kg zsiradék által kiválasztott jód lekötésére szükséges 1 n nátriumtioszulfát ml-einek számát.

Száhlender következeteseknek tartja az eredményeit, de felhívja a figyelmet a szilárd vagy kenőcs állományú zsirok mintavételénél követendő eljárásra, mert feltűnően eltérő értékeket kapunk aszerint, hogy a fedőrétegből, a zsiradék közepéből vagy az összeolvasztott zsiradékból vesszük-e a mintát. Ezzel a megfigyeléssel bizonyítja, hogy a zsiradékok avasodási folyamata a felületen indul meg és innen halad befelé. A zsiradékok eltartásánál tehát célszerűnek tartja a zsiradéknak a levegővel való érintkezési felületét mentül kisebbre korlátozni.

Módszerét olajos magvak avasságának meghatározására is ajánlja. Idevonatkozó vizsgálatainak eredményeiről „Dosage de la rancidité des graines oleagineuses” címmel tartott előadásában számolt be az 1931-ben Párizsban tartott IV. Congres internationale des plantes medicinales et des plantes á essences” július 17-iki ülésén. Előadásának összefoglalása a kongresszus kiadásában jelent meg. Ugyancsak 1931-ben jelent meg *Colin Henry Lea*: „A levegő hatása a zsirok oxidációjára” című értekezése (3). Lea 1 g zsiradékot mér 17 mm átmérőjű kémcsőbe, 1–2 g szilárd káliumjodidot ad hozzá és 19 ml kloroform-jéget 1 : 2 arányú elegyét. Nitrogént vezet a csőbe, melegíti, majd lehüti és tartalmát vizes káliumjodid oldatába öntve, a kiváló jódot 0,002 n nátriumtioszulfát oldattal titrálja. Ez a módszer nehezkesebb a Száhlenderénél, amelytől a mai peroxidszám meghatározási módszer is csak néhány célszerűsége irányuló módosításban tér el, lényegileg azonban nincs különbség közöttük.

Alábbiakban közlöm Száhlender kísérleteinek idézett helyen megjelent eredményeit, az általa kreált avassági fokokban megadva. Ezen számértékeket 10-el való szorzással számíthatjuk át peroxid-számokra. Ha eredményei nem is egyezhetnek pontosan a ma használatos eljárással kapott peroxid-számokkal, tekintve, hogy azonos kísérleti viszonyok mellett dolgozott, jellemzőek és bizonyító erejűek.

<i>Libazsír</i>	Avassági fok:		Avassági fok
Saját olvasztás, 1 napos ...	0,06	Ugyanaz, félévvel a beszerzés után, félig töltött üvegben tartva .....	4,53
Ugyanaz, 7 napos .....	0,31	Ugyanaz, egy és félévvel a beszerzés után .....	5,64
Ugyanaz, 2 hónapos (fedőréteg) .....	1,95		
Háztartásból kapott, 6 hónapos .....	11,68		
		<i>Marhajaggyú</i>	
<i>Csukamájolaj</i>		Saját olvasztás, 1 napos ..	0,05
Hordóból, felbontás napján	0,50	Ugyanaz, 2 hónapos (fedőréteg) .....	0,30
Ugyanaz, parafadugós, színgé töltött üvegben eltartva, 6 hét múlva .....	0,54	Ugyanaz (közepéből), 2 hónapos .....	0,06
Nagykereskedésből szerzett, aznapos .....	2,01	Saját olvasztás, 6 hónapos (fedőréteg) .....	6,90

Avassági fok:		<i>Mandulaolaj</i>	Avassági fok:
Ismeretlen. Állítólag egy éves (fedőréteg) .....	13,20	Saját olvasztás, 1 napos ...	0,30
		Ugyanaz, 2 hónapos .....	2,01
		Ugyanaz, 4 hónapos .....	4,66
<i>Sertézsír</i>		Nagykereskedésből, 1 évvel beszerzés után .....	9,39
Saját olvasztás, 2 napos ..	0,13	Intézeti gyűjteményből, kb. 20 éves .....	12,40
Saját olvasztás, 2 hónapos (fedőréteg) .....	20,00	<i>Mákolaj</i>	
Saját olvasztás, 5 hónapos (fedőréteg) .....	41,20	Saját sajtolással, 1 napos ..	0,48
Saját olvasztás, 8 hónapos (összeolvasztva) .....	3,75	Saját sajtolás, 2 hónapos ..	2,36
		Saját sajtolás, 4 hónapos ..	2,62
		Nagykereskedésből, 1 évvel beszerzése után .....	5,56
		Gyűjteményből. Kb. 20 éves	25,59

Eddig az eredmények. Tanulságosak és érdekesek. Többek között az is kiderül belőlük, hogy Száhlender már 1930-ban, tervszerűen, saját kialakult módszere szerint végezte a peroxidszám meghatározásokat, még hozzá olyan széles körben és mindenre kiterjedő figyelemmel, hogy azóta a kutatás ezen a téren úgyszólván semmi új eredménnyel nem gyarapíthatta megállapításait.

Száhlender közölt módszerét az MNOSZ 19823. sz. szabvány által a peroxidszám meghatározásra előírt módszerrel, párhuzamos vizsgálatok során hasonlítottam össze. Olajoknál, folyékony zsiradékoknál eljárása könnyen, gyorsan végrehajtható. Eredményei úgy egymás között, mint a szabványos eljárás adta értékekkel jól egyeznek. Szilárd zsiradék esetében az aránylag csekély mennyiségű oldószerben az oldódás kissé lassú és a káliumjodiddal való belső érintkezés sem tökéletes, úgyhogy a zsiradék csekély hányada kimaradhat a reakcióból s a kapott értékek, különösen magasabb peroxidszám esetén, emiatt alacsonyabbak, de egymás között jól egyeznek. Az oldószer mennyiségének növelésével és beköszörült dugós lombik használatával ezen segíteni lehet, minthogy ez meg is történt a később kialakult eljárásoknál. Ennek ellenére Száhlender eredeti módszere is jól használható. Igen nagy előnye, hogy minden különösebb kellék nélkül, úgyszólván konyhai egyszerűséggel és igen takarékosan végezhető el.

A drága vegyszereknél — jódkáli, jégcet, kloroform — tömeges vizsgálatok esetén nagy megtakarítást jelent. Ezért is indokolt volna legalább üzemek és kisebb laboratóriumok használatára való bevezetése.

Száhlender módszere annyira eredeti, hogy még a szinte önként adódó célszerűsítésekkel használt változatait is joggal kapcsolhatjuk nevéhez.

## ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző kivonatossan ismerteti Szahlander Lajosnak a M. Gyógyszertudományi T. Értesítője 1932. I. 12-i számában megjelent közleményét és irodalmi adatokra támaszkodva megállapítja, hogy az első olyan eljárás kidolgozása, amellyel a zsíradékok avasodásának mértékét számszerűleg ki lehet fejezni, Szahlander érdeme. Módszere lényegileg azonos a jelenleg használatos eljárással.

## СОДЕРЖАНИЕ

Автор в главных чертах знакомит с сообщением Л. Салендера в „M. Gyógyszertudományi T. Értesítője“ в № 12, I. 1932 и устанавливает на основе литературных данных, что первый метод, количественно выражающий степень прогоркания жиров, разработан Салендером. Метод в сущности такой же самый, какой применяется в настоящее время.

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Autor bespricht kurz die Mitteilung Ludwig Szahlanders (erschienen in M. Gyógyszertudományi T. Értesítője I. 12, 1932) und stellt auf Grund literarischer Daten fest, dass es das Verdienst Szahlanders ist, die erste solche Methode ausgearbeitet zu haben, mit deren Hilfe man das Mass des Ranzigwerdens der Fette zahlenmässig festlegen kann. Seine Methode ist mit dem zur Zeit gebräuchlichen Verfahren im Wesentlichen identisch.

## IRODALOM

- (1) Schw. Wschrift. Chem. Pharm. 1904. 42. 320. és Chem. Ztp. Repert. 1904. 16. 188 old.
- (2) Schw. Apot. Ztg. 1924. 281.
- (3) Proceed Roy. Soc. London Serie B. 10. 175—89. 1/5 1931. Cambridge. Chem. Zentralblatt 1931. II. 930. Zeitschrift f. Unt. der Lebensmittel 73. 1937. 278.