

Konzerválószeres meghatározása élelmiszerekben

SPANYÁR PÁL

Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézet, Budapest.

Érkezett: 1958. június 13.

Élelmiszerek tartósítására rendkívül sok vegyületet használtak. Ezek száma még akkor is jelentékeny, ha a konzerválószer fogalmát a legszűkebben értelmezzük és ezek közé az anyagok közé csupán azokat soroljuk, amelyeket *egész csekély mennyiségben* visznek az élelmiszerekbe azzal a céllal, hogy azokban a *mikroorganizmusok okozta elváltozások keletkezését megakadályozzák*. Az ide sorolható anyagok között szeretlen és szerves vegyületek egyaránt találhatóak. Kimutatásuk, illetve meghatározásuk átfogja a kémiai analízis csaknem teljes területét.

Ezzel szemben a gyakorlatban bevált konzerválószeresek száma igen csekély. A következőkben csak a szélesebb körben használt konzerválószeres vizsgálatáról lesz szó. Egyben megvilágítom azonban azokat a feltételeket, amelyeket általánosságban valamennyi konzerválószer kimutatásánál, illetve meghatározásánál tekintetbe kell venni.

A vizsgálatok eredménye a *helyes mintavételtől, a konzerválószernek megfelelő elkülönítéstől* és végül a *kimutatásra, illetve meghatározásra használt eljárástól függ*. E három tényező közül az élelmiszeraanalitikusok gyakran csak az utolsóira fordítanak nagyobb figyelmet. A tapasztalat viszont azt mutatja, hogy mind a három egyenlő fontosságú, sőt az első kettőtől függ a harmadik megválasztása is.

1. A helyes *mintavételnél* nem csupán azokra az általánosan ismert szabályokra kell gondolni, amelyek minden analitikai vizsgálatnak természetes előfeltételei. Ezenfelül figyelembe kell venni, hogy a konzerválószeres mennyisége az élelmiszerekben *igen csekély*, és ezek *egyenletes eloszlása gyakran nincs biztosítva*.

A konzerválószer egyenetlen eloszlása részben az élelmiszer halmazállapotának, illetve állományának következménye. Másrészt azért is előállhat, mert a tartósítószer rendszerint a gyártás legutolsó művelete folyamán, gyakran sietve keverik az élelmiszerbe.

Ha az analitikai vizsgálat előtt jelentkező külső körülmények már valószerűvé teszik, hogy a konzerválószer eloszlása nagymértékben egyenlőtlen, amely esetleg már a konzerválást is sikertelenné tette, a vizsgálandó minták számának megnövelése és *külön-külön vizsgálása* elengedhetetlenül szükséges.

Gyakoribb az az eset, hogy a konzerválószer eloszlása az élelmiszerben egyenetlen ugyan, de csak olyan mértékig, hogy annak tartósító hatását még nem befolyásolja. Ilyen esetekben a tennivaló kétirányú. Egyrészt szá-

¹ A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Élelmiszeraanalitikai Szakbizottságában tartott előadás. (Szerk.)

mos különböző helyről vett mintát összekeverve *együttesen* kell megvizsgálni, másrészt az analízisre felhasznált mintamennyiséget kell megnövelni. Az első feladat magától értetődő. A második ok az, hogy a legtöbb élelmiszernél a vizsgálat alapját képező élelmiszer-minta teljes mennyiségét (250—500 g) laboratóriumban tökéletesen egyenlősíteni nem sikerül. Ezért a lehetőségig egyenlősített minta vizsgálatra felhasznált mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy az a mintavétel által nyert nagy mintának, s ennek megfelelően a vizsgálandó élelmiszernek jó átlagát alkossa. A tapasztalat szerint ez az anyagmennyiség nem lehet kevés. A gyakorlatban rendszerint 5—30 g mennyiségű az analízisre felhasznált minta súlya, ha a konzerválószert az előírt (kg-ként 0,6—2,5 g) mennyiségben van jelen.

Az analízisre használt minta mennyiségének felső határát a konzerválószert elkülönítésére bevezetett eljárás szabja meg. Gyakran ez a művelet a vizsgálandó módszer legérzékenyebb része. Ezért a vizsgálandó anyag mennyisége csak addig növelhető, amíg ez az elkülönítő eljárást körülményessé, hosszadalmassá, vagy drágává nem teszi.

Ha elválasztásra egyáltalában nincs szükség, vagy erre a célra desztillációs eljárást használnak, a vizsgálandó minta lehet nagyobb, sőt ez esetleg kívánatos is. Szerves oldószer használata esetén inkább az alsó határ (5—10 g) körül választjuk meg a mintamennyiséget.

A minta nagysága lényeges szempont a vizsgáló módszer kiválasztásában is. Általában minél érzékenyebb módszer használatára törekszünk. A konzerválószerek töménysége ugyanis az élelmiszerekben csekély. Mégis ha annak egyenlőtlen elosztása miatt nagyobb mintamennyiség felhasználása elkerülhetetlen, előnyösebb lehet viszonylag érzéketlenebb módszer használata. Túl érzékeny módszernél ugyanis a vizsgálandó kivonat felhígítása (esetleg igen nagy hígítása) szükséges, amelyből csak egy kis részletet vizsgálunk. Ez pedig a nyert eredmény pontosságát csökkenti.

2. Minden élelmiszervizsgálat legkényesebb pontja a *vizsgálandó vegyület elkülönítése* azoktól az anyagoktól, amelyek a felhasználandó reagenssel reakcióba lépnek, illetőleg amelyek a tervezett reakciót zavarják. Éppen ezért az elkülönítési módszer és vizsgáló eljárás megválasztása szorosan összefügg. Minél specifikusabb a vizsgáló eljárás, annál kevésbé kell a vizsgálandó anyag tökéletes elkülönítésére törekednünk. Esetleg ez az elkülönítés el is maradhat.

Viszont, minél kevésbé jellegzetes a vizsgáló módszer, annál nagyobb tisztaságban kell a hatóanyagot elkülöníteni. Jellegzetesebbek az eredmények, ha a konzerválószert jól megválasztott reagenssel hozzák össze. Ilyenkor a reakció folyamán elhasznált reagens mennyisége, illetve a keletkezett új vegyület valamelyik jellemző tulajdonsága (pl. színe, fluoreszkálása, zavarossága, fényelnyelése stb.) rendszerint a mérésnek megbízható alapja. Ha azonban a konzerválószert mennyiségét, illetve minőségét közvetlenül fizikai vagy kémiai tulajdonságai (pl. súly, aciditás, fénytörés, fényelnyelés stb.) alapján határozzák meg, más anyagok jelenléte a kapott értékek helyességét lényegesen befolyásolhatja.

A konzerválószerek elkülönítése az élelmiszerektől közvetlen desztillálással, vízgőz desztillálással vagy kivonással szerves oldószerekkel történhetik. A nyert párlat, illetőleg kivonat tisztítására, ha ez szükséges, ugyancsak oldószereket szokás használni. Viszont eddig ezen a területen nem használták, de elméletileg jól alkalmazhatók a kationos és anionos gyanták és más többé-kevésbé specifikus abszorbensek.

A műveletek minőségét és számát mindenkor az élelmiszer tulajdonságai és a tisztítás megkívánt mértéke határozza meg. A cél természetesen mindig

az, hogy az elválasztás minél kevesebb és minél egyszerűbb műveletből álljon. Minden művelet ugyanis szükségszerűen kisebb-nagyobb konzerválószer veszteséggel jár.

A *desztilláció* vagy a *vízgőz desztilláció* használatát az élelmiszeranalitikusok szívesen elkerülik. Ennek oka nem csupán az, hogy vagy esetenként desztilláló berendezést kell felállítani, vagy pedig analitikai laboratóriumban aránylag ritkán használt desztilláció berendezést kell elhelyezni és karban tartani. Lényegesen több nehézséget okoz, hogy sorozatban végzett kísérletek csak nagyobb számú desztilláló berendezés segítségével lehetségesek. Ellenkező esetben a vizsgálatok hosszú időre elnyúlnak. Ennek ellenére vannak esetek, amikor kénytelenek vagyunk ezekhez a műveletekhez fordulni. Az eredmény általában nem rossz, ha a konzerválószer mennyisége viszonylag nagy, illetve a felhasználandó minta mennyisége megfelelően nagy lehet.

A konzerválószer kivonása az élelmiszerből leggyakrabban *szerves oldószerrel* történik. Ennek az eljárásnak nagy előnye, hogy néhány fontos konzerválószer (pl. benzooesav, szalicilsav) lúgos kémhatás mellett vízben, savanyú kémhatás mellett szerves oldószerben oldódik lényegesen jobban. Ezért ez az eljárás a közeg pH-jának változtatásával és a vizes közeg cseréjével a konzerválószeret tartalmazó kivonat tisztítására is felhasználható.

Folyékony élelmiszerekből szerves oldószerrel több konzerválószer közvetlenül is kirázható. Szilárd vagy sűrűn folyó állományú élelmiszerekből — aprítás, illetőleg homogenizálás után, néha ezek nélkül — vizes kivonat készítenőd, és ebből rázzák ki szerves oldószerrel a konzerválószeret. A kirázás előtt a vizes kivonat szűrése, illetőleg ebből egyes zavaró anyagok kicsapása és leszűrése néha célravezető, ha a műveletek nagyobb konzerválószer veszteséggel nem járnak.

Különösen sűrűn folyó élelmiszerek vizsgálatánál jól bevált a vízmentes nátriumsulfát használata. Sok élelmiszer ezzel az anyaggal keverve szilárd, jól porítható anyagot ad. Az így nyert porból a konzerválószer gyorsan, csaknem veszteség nélkül és tisztán kioldható.

A szerves oldószerrel végzett kivonás és tisztítás hátránya, hogy a vizes közeg a konzerváló szerből mindig visszatart valamit, ami aztán a mérés szempontjából elvész. Ezt a mennyiséget a *Berthelot-törvény* határozza meg.

Eszert a vízben maradt konzerválószer mennyiség részben a víz és oldószer arányától, részben pedig a konzerválószer megoszlási hányadosától (*k*) függ. A jó eredmény elérése érdekében tehát a lehetőségig növelni kell az oldószer mennyiségét és csökkenteni kell a vizét. Ezenkívül az oldószer lehetőleg úgy kell megválasztani, hogy abban a konzerválószer minél jobban oldódjék, ill. a *k* hányados minél kisebb legyen.

<i>Grossfeld</i> (6) szerint a <i>k</i> érték benzooesavra vonatkoztatva	
éter és víz jelenlétében	0,0125
széntetraklorid és víz jelenlétében	0,1000
benzol és víz jelenlétében	0,2222

Megjegyzendő, hogy igen csekély töménység esetén az egyensúly beállta a rázás módjától és időtartamától is függ. Ezért a gyakorlatban mindig nagyobb a konzerválószer veszteség, mint amennyi a *Berthelot-törvény* szerint számítás útján mutatható.

Mint hogy más konzerválószer megoszlási hányadosa az egyes oldószerekben hasonlóan változik, érthető, hogy azok kivonására legtöbbször az étert alkalmazzák. További előnye, hogy a vizes és éteres réteg elválása kevés konyhasó hozzáadása által meggyorsítható és tökéletesíthető. Ily módon

ugyanis a vizes réteg fajsúlya megnő. Hátránya, hogy erősen illan, és így gyors párolgása folytán konzerválószerrel vihet magával. Emellett gyúlékonysága miatt használata nagyobb körültekintést igényel.

Második helyen áll a széntetraklorid és a kloroform. Ezek főleg akkor jönnek tekintetbe, ha az elválasztandó hatóanyag az éterrel reakcióba lépne, vagy ha a tervezett reakció a konzerválószerrel közvetlenül ezekben az oldószerekben is keresztülvihető. Az utóbbi esetben egy beparlást és egy oldást megtakarítunk. Éter használata esetén ugyanis magában az oldószerben mennyiségi meghatározás sohasem történhetik, mert az gyorsan illan, és belőle pontos mennyiség nehezen mérhető le.

3. Az egyes konzerválószeres vizsgálatáról rövid áttekinthető képet adni igen nehéz. Az élelmiszeripar különböző ágazataiban, illetve különböző élelmiszertermékeknel ugyanis — hazánkban és külföldön egyaránt — egyes alkatrészek vizsgálatára gyakran különböző analitikai módszereket alkalmaznak. Az eljárások között egyes esetekben olyan lényeges elvi különbségek vannak, hogy azoktól azonos eredményt nem várhatunk. Noha hazánkban csak legújában, az élelmiszerek szabványosítása (1946) óta mutatkozott törekvés arra, hogy hivatalos vizsgáló előírásokat készítsenek, egységes módszerek megállapítására mégsem gondoltak. Az egyes előírások ugyanis minden iparág a többiekétől függetlenül szabványosította és még a szabványosítás szempontjait sem koordinálták.

A boripar, konzervipar és növényolajipar az egyes alkotórészek vizsgálatára készített szabványokat. Az erjedési ipar, a cukor- és édesipar, a malom-, sütő- és keményítőipar, a maláta-, sör- és kávéseripar pedig az egyes termékek vizsgálatára adott külön-külön hivatalos előírásokat. A tejipar mindkét szempont szerint készített szabványokat, a húsiparnak pedig ilyen szabványai egyáltalában nincsenek. Mindezek után a meglévő módszerek egyesítése ma már alig lenne lehetséges. Nem vigasztaló, hogy ez a kérdés külföldön sincsen jobban rendezve.

A képet általában egyszerűsíti az, hogy az élelmiszeripar egyes ágazataiban nagy többségben más-más alkatrészek vizsgálata szükséges, illetve sok esetben azonos alkatrészek vizsgálata különböző módszerekkel jogosan indokolható az egyes élelmiszerek különböző tulajdonsága miatt. Nem vonatkozatható azonban a megállapítás a konzerválószerre. Ezeket ugyanis az élelmiszeripar aránylag igen sok ágában alkalmazzák, s az élelmiszerek eltérő tulajdonságai csupán az elválasztási eljárások különbözőségét indokolják, eltérő vizsgálati módszerek használatát azonban nem.

Mindezek alapján a kérdés jobb áttekinthetősége érdekében csupán négy konzerválószer analitikai vizsgálatával foglalkozom részletesen. Ezt a négy vegyületet azonban a konzerválószerrel tartósított élelmiszerek több mint 90%-ánál alkalmazzák.

A négy általánosan használt konzerválószer közül kettőt csupán félkész termékek tartósítására engedélyeztek, minthogy még az engedélyezett töménységben is mérgező hatásúak.

A két konzerválószer közül a *kénessav* az elterjedtebb. Jelenlétének megállapítása semmi nehézséget nem okoz. Szúrós szaga legtöbbször már hidegen elárulja, enyhe engegitéssel azonban az eltávozó szer bármilyen redukálódásra színváltozást mutató reagenssel kimutatható. Ha a kénessavat magát redukálják, a keletkezett kénhidrogén mutat jelenlétére. A magyar szabvány (23) az első reakcióhoz káliumjodátos keményítő papírt, a másodikhoz ólomacetátos papírt ír elő. Az utóbbi esetben a redukálás fémeink jelenlétében sósavas közegben történik. Ugyenezeket a reagenseket használják a külföldi előírások (1, 19) is.

A kénessav mennyiségi meghatározásánál felmerül a *szabad* és az *összes* (szabad + kötött) *kénessav* fogalma. Az egyes előírások összehasonlítása azt mutatta, hogy e fogalmakat nem lehet egyértelműen definiálni.

Szabad kénessav alatt egyesek (19) a kezeletlen anyagból, illetve annak vizes extraktjából légritkítás által kivonható, míg mások (1, 17, 26) a meg-savanyított anyagban magában merendő kénessavat értik.

Az összes kénessav mennyiségét egyes előírások (1, 19, 21, 25, 28) szerint savanyú közegben melegítés és szénsaváram segítségével vonják ki. Mások (14, 19, 21, 23, 26, 28) igen eltérő mennyiségű és töménységű lúggal különböző időtartamú előkezelést alkalmaznak, majd sav hozzáadása után vagy az eredeti anyagban vagy annak desztillátumában végzik a meghatározást.

Általában jellemző, hogy az egyes előírások a kénessavat nem választják el az élelmiszertől, mások viszont erre a célra desztillálást alkalmaznak. Az első esetben a kénessav meghatározása mindig jodometriásan történik. A második esetben is használnak néha jodometriás meghatározást (14), legtöbbször azonban a párlat kénessav tartalmát hidrogénperoxidral (1, 21) vagy jóddal (19, 25, 26) kénsavvá oxidálják és ezt vagy acidimetriásan határozzák meg, vagy báriumklorid oldattal leválasztva gravimetriásan mérik.

Valószínű, hogy a párlat kénessav tartalmának meghatározása mind a három eljárással közel azonos eredményt ad. Sokkal inkább kérdéses volt az, hogy a desztilláció mellőzése mennyiben torzíja el az eredményeket. Az utóbbi megállapítására egyik munkatársam (14) az összes kénessavat modell kísérletekben párhuzamosan egy közvetlen és egy desztillációs módszerrel mérte. Vizsgálatai szerint csak a desztillációs módszer ad megfelelő értékeket. A közvetlen módszer kénessavként mutatja ki az élelmiszerekben előforduló és savas közegben redukáló anyagokat (ciszteint, glutationt, aszkorbinsavat, reduktonokat, aldehideket, egyes aromás alkoholokat, ferro-sókat stb.). Ezek mennyisége gyakran elég nagy lehet. A másik hiba, hogy ennél a módszernél nőtartalmú anyagokban az előkezelés ellenére sem szabadul fel az „összes kénessav” teljes mennyisége, s így emiatt a valódi-nál kisebb értékeket mérnek.

E két hiba ellenére gyakran választják a közvetlen módszereket, mert ezek által egyszerűen és gyorsan jól tájékoztató eredményeket kapnak. Előny, hogy az említett két hiba eltérő hatású, és ily módon a mért értékekben a tényleg mutatkozó eltérés viszonylag csökken. Döntő vizsgálat esetén azonban a kénessav elkülönítéséhez ragaszkodni kell.

Ugyancsak desztillációs eljárást kényeszerűlnek választani akkor, ha a jodometriás titrálást a vizsgálendő anyag sötét színe megakadályozná.

A továbbfeldolgozásra kerülő gyümölcsleveket hazánkban csaknem kizárólag *hangyasavval* tartósítják. Ennek minőségi kimutatását nemigen szokták külön elvégezni. A mennyiségi meghatározás ugyanis alig hosszabb a kimutatásnál: mindkét esetben elengedhetetlen a hangyasav elkülönítése. Ez minden esetben vízgőz desztillációval történik.

A desztillációs berendezés méreteit az egyes előírások rendszerint megadják. A méretek nem egységesek ugyan, de ez a vizsgálati eredményt lényegesen nem befolyásolja. Gondolkodóba ejt azonban az, hogy a vízgőz desztillációval nyert párlat legkisebb mennyiségének előírása, (4, 5, 7, 8, 11, 16, 23, 29) igen ingadozó: 300—1500 ml, és a desztilláció 1—4 órát igényel. Ez a hosszú desztillációs időtartam a módszer legnagyobb hátránya. Újabban ezt az eljárást *Heitai* (8) azzal rövidítette, hogy az ceetsav és hangyasav meghatározást egy párlatból végzi. Eddig ugyanis e két (rendszerint egymás

mellett elvégzendő) vizsgálathoz két különböző módon vezetett vízgőz-desztillációt alkalmaztak.

Magának a hangyasavnak a meghatározása vagy a *Finke* (5) vagy a *Szelényi* (16) féle módszerrel történhetik.

Az első hosszadalmasabb és körülményesebb. Ennek ellenére még a hazai élelmiszervizsgálatok közül sem szorult ki, külföldön pedig használata csaknem kizárólagos. *Finke* szerint a desztillátumot bepárolják (ez újra kb. 1—3 óra), ehhez szublimátoldatot adnak és a hangyasav redukáló hatására keletkezett és kivált kalomelt gravimetriásai határozzák meg.

A *Szelényi*-féle bromocetsav eljárásnak előnye, hogy a közvetlen mérés magának a desztillátumban végezhető. A hangyasavat tartalmazó oldathoz feleslegben brómot tartalmazó ecetsavat adnak. A bróm egy részét a hangyasav redukálja, a maradék bróm a később hozzáadott kálium jodidból jódot választ ki, amelynek mennyisége tioszulfáttal határozható meg.

A *Szelényi*-féle eljárás ebben, a többek által módosított formában lényegesen egyszerűbb, mint más hazai szabványosított módszerek (23) avagy a jelenlegi külföldi előírások (1, 17). Mindaddig azonban, amíg a hangyasav elválasztását nem oldják meg egyszerűbben, ez a meghatározás élelmiszerekben végleg megoldottnak nem tekinthető.

A közvetlen fogyasztásra kerülő élelmiszerek tartósítására kétség-telenül a *benzooesav* és vegyületei a legelterjedtebbek. Hazánkban jelenleg csaknem kizárólag a benzooesavnátrium használatos. A korábban is csak elvétve használt p-klórbenzooesav, p-oxibenzooesav és a p-oxi-benzooesav egyes eszterei ma már a forgalomból szinte teljesen kikerültek.

Az élelmiszeralitikusok gyakran hajlanak arra, hogy a benzooesav *jelenlétének megállapítását* a meghatározás előtt elhagyják. A benzooesav kivonása ugyanis a minőségi vizsgálatnál is a módszer legkörülményesebb része, amit pedig a mennyiségi meghatározásokkal amúgy is el kell végezni. Ez a gyakorlat nem helyesímelhető. Amíg a benzooesav meghatározása lényegében nem jellegzetes módon: acidimetriásan vagy gravimetriásan történik, annak jelenléte előzetesen feltétlenül megállapítandó.

A hazai hivatalos előírás szerint az éteres kivonat néhány cseppjét tárgylemezre veszik. Az éter elpárologtatása után visszamaradt kristályok jellemzők a benzooesavra. Ez az eljárás elég megnyugtató. A kétes esetekre javasolt *Kempf*-féle mikroszublimátoros eljárás (24) nem terjedt el.

Az irodalomban nagyszámú reakció található a benzooesav kimutatására. Ezek azonban vagy nem elég érzékenyek vagy nem jellegzetesek, vagy keresztülvitelük körülményes és ezért a gyakorlatban nem terjedtek el. Közöttük legáltalánosabban a *Mohler*-féle reakciót (12) javasolják, amely számos kvantitatív eljárás alapja. E szerint a nitrált benzooesavat ammonalkalikus közegben redukálják. Ilyenkor a keletkezett 5-nitro-2-amino-benzooesav vörös színeződést ad. Használják a *vaskloridos reakciót* is. A benzooesav ezzel barna színeződést ad, jellegzetességéhez azonban sok szó fér.

Az élelmiszerekben foglalt benzooesav *mennyiségi megállapítására* vonatkozó hivatalos előírások (3, 18, 21, 22, 24, 27, 31) mind a konzerválószert elválasztása, mind a tényleges meghatározás tekintetében mindenütt csaknem egyértelműek. Az anyag előkészítésének első lépése vizes extrakt készítése, amelyből — a szükség szerinti előtisztítás után — étterrel vonják ki a benzooesavat. Ha az extrakt kolloidokat tartalmaz, amelyek az éteres kivárásnál emulziót alkothatnak, azokat nehéz fémsók segítségével szokás eltávolítani. Ebben az esetben azonban bizonyos benzooesav-veszteséggel kell számolni.

A fenti nehézségek elkerülése végett a benzooesav kivonásra a vízgőz desztilláció bevezetését is kipróbálták (6). A benzooesav igen lassan desztillál át, ami az eljárást meghosszabbította. A desztillálás ideje megrövidíthető, ha az anyagot kénsavval erősen megsavanyítják. Ebben az esetben azonban a lepárlás folyamán bomlás következtében olyan anyagok keletkeznek és jutnak át a desztillátumba, amelyek később a meghatározás nehézségeit növelik. E két eljárás összehasonlítása alapján aztán mindenfelé az éteres kivonás mellett döntöttek.

A benzooesav meghatározására vagy az éteres kivonat száraz maradékát gravimetriásan mérik, vagy az utóbbit vízzel felvéve annak aciditását határozzák meg. Mindkét eljárás feltételezi, hogy az éteres kivonatnak teljesen savmentesnek kell lenni, a második még azt is, hogy abba a benzooesavon kívül más anyag ne kerüljön. Ennek elérése csak az éteres kivonat többszöri vizes kimosása által lehetséges. Minden mosás pedig — mint ismeretes — benzooesav veszteséggel jár.

Fokozott gondossággal végzett ellenőrző vizsgálataink szerint 50 élelmiszermintában átlagosan a hozzáadott benzooesav 84%-át határoztuk meg. Előfordultak azonban 61%-os eredmények is. Személyesen tapasztaltam viszont azt, hogy egyes élelmiszerlaboratóriumok — szokásos benzooesavtartalmú élelmiszerekben — néha semmit sem tudtak kimutatni, máskor a valóságos benzooesavérték többszörösét találták.

Ez a — nem csupán hazai — jelenség ösztönözte az analitikusokat világszerte arra, hogy újabb, jellegzetesebb eljárásokat dolgozzanak ki. A javasolt módszerek azonban eddig általában túl bonyolultak voltak, és emellett igen sok műveletből állottak, ami nemcsak a hibaforrások számát növelte, de az elkerülhetetlen benzooesav-vesztésig is nagyobb lett.

A fenti körülmények indították arra, hogy új eljárás kidolgozásával magam is megpróbálkozzam (13). Munkatársaimmal végzett vizsgálatainkból kiderült, hogy először a benzooesav kivonás módját kell az élelmiszerek tulajdonságaitól szorosan függővé tenni. Ezért a tartósított élelmiszereket 5 csoportra osztottuk és minden egyes csoport számára — azok tulajdonságai szerint — más-más kivonási eljárást dolgoztunk ki. Ezek az eljárások mind a keresztülvitel módjában, mind pontosságában különböznek egymástól, de valamennyien egyszerűbbek, mint az eddigi egységes hivatalos eljárások. Egyszerűségüket az tette lehetővé, hogy a benzooesav meghatározásra is új, jellegzetes módszert dolgoztunk ki. E szerint ha az éteres kivonatból nyert benzooesavat nitráljuk és aceton-abszolút alkoholozunk közegben felvéve megfűgosítjuk, lila színeződést kapunk, amely a benzooesavval arányos. A színeződés jéges vízben kb. 90 percig állandó és fotométerben igen jól mérhető. E mérés közepes hibája modell-kísérletekben $\pm 0,9\%$, élelmiszerekben pedig — azok tulajdonságaitól függően — $\pm 2,0$ és $\pm 6,8\%$ között volt.

A négy legelterjedtebb konzerválószer közül legkevesebb problémát a *szalicilsav* ad. Használata a másik háromhoz viszonyítva a legszűkebb körű, viszont a legreakcióképesebb, s ezért minőségi, illetőleg mennyiségi meghatározása komoly gondot nem okoz.

Szalicilsav elválasztása az élelmiszerben a legtöbb előírás szerint éterrel történik ugyanúgy, mint a benzooesavnál. Egyes eljárások az éter és petroléter, illetve a benzol és kloroform keverékét javasolják. Ezeknek a keverékeknek használata azonban nagyobb konzerváló-anyagvesztéssel jár.

A szalicilsav meghatározásának alapja egy rendkívül jellegzetes színreakció: a szalicilsav ferri-sókkal lila színeződést ad. A folyamat vizes semleges oldatban megy végbe. Reagensként ferrikloridot vagy ferriammonium-sulfátot alkalmaznak. A keletkezett szín mérése kolorimetriás titrálással,

vagy pedig komparatorban, illetőleg koloriméterben történik. Az összehasonlító oldat ismert mennyiségű szalicilsavat tartalmaz. Érdekes, hogy ezt a meghatározást fotométeres eljárásra még nem dolgozták át.

Az ismertetett konzerválószer mellett a többi tartósítószer alárendelt jelentőségű. Egy időben a *p-klór-benzoészavnak* és a *p-oxi-benzoészav* egyes esztereinek volt nagyobb szerepe. Ezek mellett a *bórsavat*, *formalint*, *hexametilentetramint* használták, illetőleg használják itt-ott engedélyezve, gyakran azonban engedély nélkül. E szerek meghatározására bőséges irodalmi tapasztalatok vannak.

Nehezebb az élelmiszeranalitikus feladata akkor, ha új, eddig ismeretlen konzerválószer meghatározásával kerül szembe. Ilyen problémákat már a múltban is kellett megoldanunk. Így munkatársaim néhány évvel ezelőtt módszert dolgoztak ki az akkor felbukkant dehidroecetsav (10), vagy később a levulinsav (9) meghatározására.

Legutóbb bugyancsak hasonló feladatot kellett megoldanunk. Az irodalmi adatok szerint az eddigieknél kedvezőbb kilátásokkal nézhetünk a *szorbinsav* ipari felhasználása elé. Az erre vonatkozó hazai kísérletek folyamatban vannak. Meg kellett tehát oldanunk a szorbinsav analitikáját is (14).

Az élelmiszerekből levő szorbinsav elkülönítésére zöldségekből, illetve gyümölcsökből vizes extrakt készíthető, és a folyadékból — megsavanyítás után — a szorbinsav éterral egyszerűen kivonható. Tejtermékekből, margarinból, tézstafelésegekből a szorbinsavat vízgőz desztillációval különítjük el.

A meghatározás azon alapszik, hogy a szorbinsav — mindkét kettős kötést tartalmazó zsírsav — még igen híg vizes oldatban is a feleslegben levő bróm egy részét felveszi. A felvett bróm mennyisége — bizonyos szorbinsav, illetve bróm-koncentráció határok között — csupán a jelenlevő szorbinsav mennyiségétől függ. Ha tehát a hozzáadott bróm mennyiségét ismerjük és a reakció lezajlása után a megmaradt brómot — bármely ismert módon — meghatározzuk, a két érték különbségéből a felvett bróm és ebből a jelenlevő szorbinsav mennyisége meghatározható.

A reakció erősen savas közegben megy végbe, de a sav töménysége tág határok között változtatható.

A behatás időtartama nem játszik jelentékeny szerepet: 10—120 perc behatási idő esetében teljesen azonos eredményeket kapunk.

A reakciót a hőmérséklet változása 10—30 C° között nem befolyásolja.

Zöldség, de főleg gyümölcs készítmények szorbinsavas kivonatai — még a megadott elkülönítési eljárás után is — rendszerint tartalmaznak több-kevesebb brómot fogyasztó anyagot. Ezek hatása hidrogénperoxidos kezeléssel kiküszöbölhető.

Az eljárást a négy leggyakrabban használt konzerválószer közül a benzoészav, hangyasav és kénessav nem zavarja. Az első kettő az előírt körülmények között nem lép a brómmal reakcióba, a kénessav az előkészítéshez hozzátartozó melegítés alatt eltávozik az extraktból.

A szalicilsav a brómmal reakcióba lép. Jelenlétét vizsgálatainkban az oldat megzavarosodása és szénsav fejlődés jelzi. A keletkezett tribromfenolbróm mennyisége azonban a szalicilsav mennyiségével arányos. Így ha valamely élelmiszerben a szorbinsav mellett a szalicilsav is jelen van, az utóbbinak bármely, nem bromometriás módon történő meghatározása után a szorbinsav meghatározható oly módon, hogy az elfogyott brómmennyiségéből a szalicilsavra eső részt levonjuk. A többi elfogyott bróm szorbinsavnak felel meg.

Hasonlóképpen viselkednek a lényegesen ritkábban használt *p-oxi-benzoészav* eszterek is.

A vizsgálat valószínű hibája tiszta szorbinsav készítményekben $\pm 0,9\%$. Az élelmiszerekben a valószínű hiba $\pm 2,2\%$, a legnagyobb hiba $\pm 5,0\%$ volt. Az éteres kivonásokkal nyert meghatározásokban a valószínűnál rendszerint nagyobb, a vízgőzdesztillációs eljárásoknál valamivel kisebb eredményeket kaptunk.

A fent említett példa bizonyosan nem a legutolsó feladatunk ezen a téren. Hiszen ismeretes, hogy a jelenleg használt konzerválószerke nem eléggé ki a támasztott igényeket. A hangyasav nem távolítható el teljesen az élelmiszerekből, a kénessav szín, íz és állomány romlásokat okozhat, a benzooesav, szalicilsav izróntó hatását kifogásolják. Az egészségre egyiket sem tartják teljesen ártalmatlannak. Emellett a két utóbbi csak élesztőkkel és penészsel szemben hatásos.

Mindez indokolja azt a törekvést, hogy új tartósítószerke után kutatnak, amelyek az említett szempontokból nem esnek kifogás alá. Ez a kutatás azonban csak akkor járhat eredménnyel, ha a javasolt szerke kísérleti felhasználása azok minőségi és mennyiségi vizsgálatával párhuzamosan megtörténhetik. Az élelmiszeralitikusoknak tehát lépést kell tartani a mikrobiológusokkal, hogy az újonnan felbukkanó szerke laboratóriumi vizsgálata, illetve analizésének kidolgozása egyidejűleg végbemehessen. Csak ezek birtokában foghatunk az ipari kísérletekhez, melyekben az új konzerválószerke sorsát és viselkedését is végig kell kísérni a gyártás és tárolás folyamán. Ilyen vizsgáló módszerek gyors kidolgozása azonban csak akkor lehetséges, ha azoknak az előzőekben vázolt szempontjait előre ismerjük, és a kidolgozás során állandóan szem előtt tartjuk.

IRODALOM

- (1) A. O. A. C.: Methods of Analysis. 8. 190, 507, 1955.
- (2) A. O. A. C.: U. ott 505.
- (3) A. O. A. C.: U. ott 487.
- (4) A. O. A. C.: U. ott 493.
- (5) Finke, H.: Z. U. N. G. 21, 1, 1911.
- (6) Grossfeld, J.: Z. U. L. 53, 467, 1927.
- (7) Hanak A., Körschner, K.: Z. U. L. 60, 278, 1930.
- (8) Hellai, L.: É. V. I. K. E. 2, 149, 1956.
- (9) Kevei J-né: Kézirat, 1953.
- (10) Kevei J-né, Inczédy A.: M. K. F. 60, 106, 1954.
- (11) Merl, Th.: Z. U. N. G. 27, 736, 1914.
- (12) Rosenthaler, L., Capuano, L.: Z. L. U. F. 92, 13, 1951.
- (13) Spányár, P.: Kevei J.-né, Kiszél J.-né Z. L. U. F. 107, 118, 1958.
- (14) Spányár, P., Sándor A.: Z. L. U. F. 108, 403, 1958.
- (15) Széchényi L-né: É. IP. 9, 383, 1955.
- (16) Széchényi, G.: Z. U. L. 63, 534, 1932.
- (17) Vollhase, E., Thymian, F.: Ausg. Verfahren f. Unt. von Lebensmittel und Bedarofgegenständen. Verl. v. Gustav Fischer Jena 1951. 248, 369. old.
- (18) Vollhase, E., Thymian E.: U. ott 22, 245, 377. old.
- (19) Vollhase, E., Thymian, E.: U. ott 35, 360. old.
- (20) Vollhase, E., Thymian, E.: U. ott 31, 249, 363. old.
- (21) Goszt 6431.: Konzerválószerke meghatározásának módszerei (szovjet).
- (22) MSZ 1659: Ételecet. Vizsgálóati módszerek.
- (23) MSZ 3621: Kéndioxid (kénessav és hangyasavtartalom) kimutatása és meghatározása.
- (24) MSZ 3636: Benzooesav és származékai kimutatása és meghatározása.
- (25) MSZ 8781: Keményítők. Vizsgálóati módszerek.
- (26) MSZ 8787: Keményítőszörp. Vizsgálóati módszerek.
- (27) MSZ 9441: Fagylaltok vizsgálata.
- (28) MSZ 9465: Kénessavtartalom meghatározása (borban és mustban).
- (29) MSZ 9496: Hangyasavtartalom kimutatása és meghatározása (borban és mustban).
- (30) MSZ 9495: Szalicilsavtartalom kimutatása és meghatározása (borban és mustban).
- (31) MSZ 9500: Benzooesavtartalom kimutatása és meghatározása (borban és mustban).