

# Vizsgálatok hazai termesztésű napraforgómagok olajainak foszfátida és fitoszterin tartalmára

KORPÁCZY ISTVÁN  
Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1958. december 8.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. számú minta: „Préselt gyári nyálkátlan.”

9. számú minta: „Extrahált gyári nyálkátlan.”

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

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

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

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

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

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

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

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

A végül kialakult eljárást röviden így vázolhatom fel.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A kolintartalomról a lecitintartalmat egyszerűen kiszámíthatjuk.

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

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

I. táblázat

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### IRODALOM

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

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

*Карачоны Л.*

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

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

*I. Korpáczy*

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

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

*I. Korpáczy*

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