

Az élelmiszerszínezékek (festékek) felhasználásával kapcsolatos rendelkezések fejlődése Magyarországon

Az élelmiszerszínezékek (festékek) vizsgáló módszerei I.

SOHÁR PÁLNÉ ÉS CIELESZKY VILMOS
Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1962. augusztus 23

Magyarországon az élelmiszerek színezését (festését) első ízben az 1905-ben megjelent 35 556 B.M. sz. rendelet szabályozta. Ez a rendelet azokat a színezékeket (festékeket) sorolta fel, melyeket élelmiszerek, ill. a velük közvetlenül érintkező csomagoló anyagok színezésére (festésére) *tilos* volt felhasználni és ezenkívül bizonyos fémszennyezésekre vonatkozó kvalitatív jellegű határértékeket is előírt.

A szintetikus festékipar rohamos fejlődése és a színezék (festék)-készítmények számának növekedése következtében a *negatív listarendszer* egymagában a későbbiekben használhatatlannak bizonyult. Ezért az 1947-ben kiadott 167 800 N. M. sz. rendelet élelmiszerek és italok színezésére a tudomány akkori állása szerint ártalmatlannak tartott szintetikus színezékek közül 9 db-ot, nevezetesen a *savsárga*, *naftolsárga*, *tartrazin*, *bordóvörös*, *neukokcin*, *jényzöld*, *indigókarmin*, *alkoholkék* és *vízkék* elnevezésű színezékeket, valamint a természetes színezékeket és azokat a szervesetlen színezékeket (festékeket) engedélyezte, melyeknek fémszennyezése az ott megadott határértékeket nem éri el. Az összes főbbi színezék használatát megtiltotta (*pozitív lista*).

1949-ben a hazai élelmiszeripar igényeinek kielégítésére a 162 060/1949, ill. 205 400/1949 N. M. sz. rendelet még a *nigrozín* és *patentkék*, majd *amaranth*, *orange L*, *orange I* és *indulin* használatát is engedélyezte.

Az 50-es évek elején az egész világon fokozódott a rák elleni küzdelem. E célból több nemzetközi szervezetet hoztak létre, melyek az élelmiszerekben jelenlevő idegen anyagok okozta káros, elsősorban rákkeltő hatásokkal foglalkoznak és a különböző országokban folyó kutatásokat koordinálják.

Az időközben végzett kutatások eredményei alapján hazánkban is felülvizsgáltuk az élelmiszerszínezék-listát (1) és ennek eredményeképpen a 138/1956. Eü. M. sz. rendelet megtiltotta a *naftolsárga*, *jényzöld*, *alkoholkék*, *vízkék* és *orange L* használatát s így végeredményben 10 szintetikus színezék maradt az engedélyezett élelmiszerszínezékek listáján, éspedig

- 2 sárga (tartrazin, savsárga),
- 1 narancssárga (orange I),
- 3 piros (neukokcin, bordóvörös, amaranth),
- 3 kék (indigókarmin, patentkék, indulin),
- 1 fekete (nigrozín).

1956-ban Rómában nemzetközi konferenciát tartott a Rákosodást Előidéző Tényezőket Kutató Bizottság. Ezen a konferencián megállapodtak abban, hogy a toxikológiai szempontból engedélyezhető, az élelmiszerekhez hozzáadható *kiegészítő anyagokról jegyzékeket kell összeállítani*. E jegyzékeknek állandóan revidálhatóknak kell lenniük az új megismerések és kísérleti eredmények alapján.

Az élelmiszerszínezékeket a konferencia *három csoportba* osztotta (2).

I. csoport: már kielégítő módon tanulmányozott és az elfogadott biztonsági kritériumoknak mindenben megfelelő színezékek (ilyen jelenleg nincs!);

II. csoport: jelenleg vizsgálat alatt levő színezékek, melyek az első csoportba lesznek sorolhatók akkor, ha az előírásoknak megfelelő vizsgálatok befejeződnek. Ezen a csoporton belül három alcsoport van:

az 1. alcsoportba tartoznak azok a színezékek, melyek huzamos kísérletezés után sem mutattak semmiféle toxikus vagy rákkeltő hatást és amelyek az I. csoportba lesznek sorolhatók, amint tökéletesen kielégítették a felállított kritériumokat. Ilyen a *tartrazin*;

a 2. alcsoportba tartoznak azok a színezékek, melyek az eddigi kísérletek folyamán *semmiféle toxikus vagy rákkeltő hatást nem mutattak, de amelyekre a kísérletek még nem tekinthetők elégségeseknek*. Ide tartoznak többek között: *neukocin, amaranth, savsárga, indigókarmin, brillantfekete*;

a 3. alcsoportba tartoznak olyan, már kísérletezés alatt levő színezékek, melyeknek élelmiszerekhez történő hozzáadása az eddigi kísérletek eredményei alapján nem javasolható. Ilyen pl. a *patentkék, bordóvörös*.

III. csoport: ide azokat a színezékeket sorolták, amelyek *veszélyesnek* tekintetők és *nem szabad* azokat emberek és állatok ételéhez és italaihoz hozzáadni. Ilyen többek között az *orange I, indulin és a nigrozinok*.

Az előzőekben foglaltak alapján tehát a Magyarországon 1956-ban engedélyezett 10 színezék közül csak 5 tartozik az eddigi toxikológiai vizsgálatok alapján elfogadható I., ill. II. 1. és 2. csoportba.

Az említett római konferencia javasolta azt is, hogy

a) a szintetikus színezékek azonosságát az ellenőrzés során a típusmintával elsősorban kromatográfiás és spektrofotometriás összehasonlítással állapítsák meg;

b) az élelmiszerek színezésére használt színezékek legfeljebb 20% töltőanyagot tartalmazzanak;

c) a vízben oldható színezékek ne tartalmazzanak 0,5% éterben oldható résznel többet;

d) az élelmiszerszínezékek krómot, higanyt, szelént, aromás aminokat legfeljebb minimális nyomokban tartalmazhatnak és nem tartalmazhatnak többet, mint

2,0 mg/kg As-t,

10,0 mg/kg Pb-t és

összesen 100,0 mg/kg nehézfémet az ólomon kívül.

A római kongresszuson kidolgozott és azóta több nemzetközi szerv által felülvizsgált, előzőekben vázolt elvek alapján hazánkban is újra revízió alá vettük az élelmiszerek és italok színezésére (festésére) használatos anyagok gyártásával, forgalombahozatásával és felhasználásával kapcsolatos előírásokat. Az ez évben megjelent 3/1962. (IV. 18.) Eü. M. sz. rendelet előírásai – eltérően az összes korábban megjelentektől – a 27/1958. Korm. sz. rendelet és ennek 50/1958. sz. végrehajtási utasításában foglaltak egyértelmű végrehajtása érdekében *csak az élelmiszerekre és italokra* vonatkoznak. A gyógyszerek, kozmetikai cikkek, játékok, csomagoló anyagok és használati tárgyak színező (festő) anyagaira vonatkozó előírásokat más, részben már megjelent, részben előkészítési alatt álló külön rendeletek tartalmazzák.

Az új rendelet táblázatos felsorolásban adja az élelmiszerek és italok színezésére felhasználható természetes és vízben oldható szintetikus színezékeket, a főleg cukorkák, drázsék felületének bevonására szolgáló pigmenteket, valamint a különleges célokra (pl. húsok és húskészítmények, sajtok jelzésére, sajt-héj festésére, cukorfehérítésre stb.) szolgáló egyéb színezékeket és festékeket.

A rendelet előírja a forgalomba kerülő színezékek (festékek) vegyi összetétel alapján történő egyöntetű megjelölését a Schultz szám (3) vagy Colour Index (4) alapján.

A szintetikus színezékek közül csak a *tartrazin*, *savsárga*, *neukocin*, *amaranth*, *indigókarmin* és *brillantfekete* engedélyezett.

A rendelet 1963 végéig még lehetővé teszi a korábban engedélyezett élelmiszerszínezékekkel készült élelmiszerek és italok forgalombahozatalát, mivel azok között – a 138/1956. Eü. M. sz. rendelet érvénybelépése óta – már nem szerepel rák keltés szempontjából aggályos színezék. A most eltiltott színezékek más, egészségügyi szempontból nem kívánatos tulajdonságaik miatt kerültek a negatív listára.

A rendeletben előírt tisztasági követelmények valamennyi színezékre (festékre) vonatkoznak, s azok nem tartalmazhatnak többet, mint

- 5 mg/kg As-t,
- 20 mg/kg Pb-t és
- 100 mg/kg Cu + Zn szennyezést.

A többi szennyezésre vonatkozólag a rendelet részben negatív lista formájában intézkedik, míg a további minőségi követelményeket az előkészítés alatt álló 20 650 MSZ szabvány foglalja magában.

A rendelettervezet elkészítése folyamán felmértük az egyes termékeknél az élelmiszeripar *tényleges szükségletét* és ennek alapján a maximálisan felhasználható színezékmennyiséget a rendelet 1 g/kg készáruban írja elő.

*

Jelen dolgozat az új rendeletben engedélyezett szintetikus színezékek azonosítására és szennyezettségének vizsgálatára szolgáló legfontosabb eljárásokat tárgyalja. Ezeket az eljárásokat Intézetünkben dolgoztuk ki, ill. külföldi szerzők munkájának felhasználásával kritikai vizsgálat után vettük be.

Megjegyezni kívánjuk, hogy a szóbanforgó színezékek élelmiszerekből történő kivonására és vizsgálatára szolgáló, egyikünk által kidolgozott eljárásról egy következő közleményben számolunk be.

A SZÍNEZÉKEK AZONOSÍTÁSA

A színezékek azonosítása célszerűen *papírkromatográfiás eljárással* történik (5, 6). A módszer könnyen végrehajtható és jól dokumentálható. A kromatográfiás vizsgálatot mindig *legalább két oldószet-keverékkel* kell elvégezni.

Igen előnyösnek találtuk *Thaler* és *Sommer (7) Na-citrát + ammónia + víz* összetételű oldószet-keverékét. Általában jó elválást, szép kerek foltokat biztosít és rendkívül gyors. Hátránya, hogy a két, nálunk engedélyezett kék árnyalatú színezék (indigókarmin és brillantfekete) nem választható el vele, ezenkívül a lúgos pH miatt az indigókarmin elbomlik és kis mennyiségei a futtatás alatt teljesen eltűnnek, tehát nem is mutathatók ki.

Másik jó oldószet-keverék a Na-citrátos oldószet mellett *Tilden (8) fenol + ecetsav + víz* összetételű futtatószere. Ez éppen azoknak a kék színezékeknek az elválasztására vált be, melyek az előző oldószetrel nem voltak megkülönböztethetők.

A két oldószet-keverék jól egészíti ki egymást (az egyik savas, a másik lúgos kémhatású) s velük a *legkülönbözőbb színezékkeverékek komponensei szétválaszthatók és azonosíthatók*.

Egyes színezékek (színezékporok) vizsgálatánál jól használhatók még a *piridin + etilacetát + víz* összetételű oldószetek is (9), melyek különösen az esetleg szennyezésként jelenlevő *mellék-színezőanyagok* kimutatására alkalmasak.

A toxikológiai szempontból még eltűrhető mellék-színezőanyagoktól származó foltok számát a DFG standard színezéksorozat alapján (9) a kromatográfiás rész után táblázatban adjuk meg.

A papírkromatográfiás módszer leírása

Szükséges vegyszerek és anyagok

Oldószerkeverékek

- 2% Na-citrátot és 5% ammóniát tartalmazó vizes oldat*;
- 150 g fenolt, 48 g deszt. vizet és 2 g tömény ecetsavat tartalmazó oldat.**
- 55 ml piridin, 25 ml etilacetát és 20 ml deszt. víz keveréke;
- 35 ml piridin, 25 ml etilacetát és 20 ml deszt. víz keveréke.

Kromatografáló henger, 25 × 25 cm-es, vastag alap és fedőlappal;
Schleicher és Schüll 2043/b minőségű íves szűrőpapír.

Az eljárás menete

1 ív szűrőpapirost négy, 30 × 30 cm-es darabra vágunk, majd a futási irány-
nak megfelelő (nyomott nyíl a papírban) egyik szélről 2–3 cm távolságban
ceruzával egyenest (startvonalat) húzunk. Az egyenesen a papíros oldalszélétől
és egymástól 2,5–3 cm távolságban pontokat (starthelyeket) jelölünk meg.

A színezékek, vagy színezékek keverékek vizes oldatából, amely célszerűen
1–10%-os, üvegkapilláris vagy mikropipetta segítségével olyan mennyiségeket
viszünk fel a kijelölt pontokra, hogy a kiindulási folt átmérője kb. 2–3 mm
legyen. Ezután minden folt alá ceruzával megfelelő jelzőszámot írunk.

Az ismeretlen, illetve azonosítani kívánt színezék mellé a leírt módon az
engedélyezett színezéket, ill. színezékeket viszük fel.

A foltokat futtatás előtt szobahőmérsékleten, vagy valamilyen alkalmas
szárítóval (pl. hajszárítóval) megszáritjuk, majd a papírost hengerré formáljuk
és ebben az alakban cérnával rögzítjük. 1–2 óra elteltével (a szűrőpapír víz-
egyensúlyának visszaállta után) a kromatografáló hengerbe helyezett Petri-
csészébe állítjuk, amelybe néhány órával előbb – a telített légtér kialakítása
céljából – kb. 1 cm magasságban az oldószerkeverékek egyikét öntöttük.
Ily módon a foltok 1–2 cm magasságban helyezkednek el az oldószerkeverék
szintje fölött.

A kromatografáló hengert gyorsan újra befedjük és állni hagyjuk mind-
addig, míg az oldószer a papír magasságának kétharmadáig emelkedik. Ez a folya-
mat oldószerkeverékenként változóan néhány óráig tart.

A futtatás befejezése után a papírhengert kiemeljük és szobahőmérsékleten,
vagy arra alkalmas szárítóban megszáritjuk.

A vizsgált ismeretlen színezék azzal a színezékkal azonosítható, amely mindkét
alkalmazott oldószerkeverékben vele azonosan viselkedik!

Megfelelő tisztaságú (mellék-színezőanyagoktól mentes) színezékeknél leg-
feljebb az alábbi halvány kísérő színezékfoltok engedhetők meg:

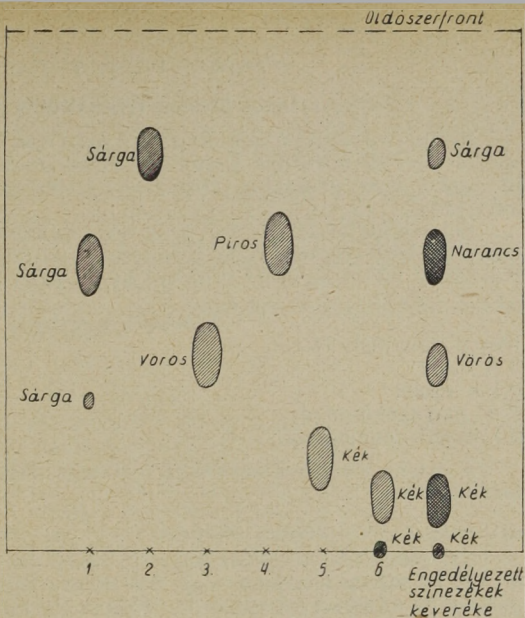
Színezék	Oldó- szer keverék	Foltok száma	Oldó- szer keverék	Foltok száma	Oldó- szer keverék	Foltok száma
Savsárga	a)	1	b)	–	c)	2
Tartrazin	a)	–	b)	–	c)	1
Neukokcin	a)	–	b)	1	d)	2
Amaranth	a)	–	b)	1	d)	2
Indigó karmin	a)	–	b)	1	c)	2
Brillantfekete	a)	1	b)	3	d)	1

* Ezt az oldószerkeveréket mindig frissen készítjük a kromatografiás vizsgálat előtt.

** Az oldószerkeverékhez szintelen, lehetőleg frissen desztillált fenolt használjunk.

7. ábra. A jelenleg engedélyezett
élelmiszerszínezékek
kromatogramjai
Na – citrát + NH₃ + víz
összetételű oldószerkeverékben.

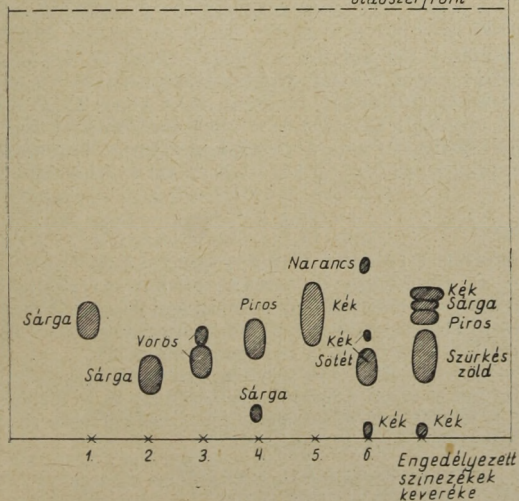
1. savsárga
2. tartrazin
3. amarant
4. neukocin
5. indigókarmin
6. brillantfekete



A kromatográfiai vizsgálat 1 mg/ml töménységű, frissen készített színezék-oldatok 0,1 ml-eivel történt.

A Magyarországon jelenleg engedélyezett élelmiszerszínezékek a) és b) oldószerkeverékekkel készített kromatogramjai az 1. és 2. ábrán láthatók.

Oldószerfront



2. ábra. A jelenleg engedélyezett
élelmiszerszínezékek
kromatogramjai
fenol + ecetsav + víz
összetételű oldószerkeverékben.

1. savsárga
2. tartrazin
3. amarant
4. neukocin
5. indigókarmin
6. brillantfekete

1. Az éteres kivonat (éterextrakt) meghatározása

Az éteres kivonat meghatározására azért van szükség, mert ennek mennyiségéből következtethetünk a színezék szabad aromás amin (kiindulási anyagok), ill. egyéb nem kívánatos, zsiroidható szennyezettségének (melléktermékek) mértékére.

Fel kell hívjuk a figyelmet arra, hogy az éteres kivonat csak azonos körülmények között végzett vizsgálatok esetén ad megbízható eredményeket (10) Különösen fontos az előírt bepárlási hőmérséklet betartása, ill. ellenőrzése.

Szükséges vegyszerek

frissen desztillált éter,
3 n sósav,
0,1 n sósav,
3 n nátriumhidroxid,
0,1 n nátriumhidroxid.

A meghatározáshoz analitikai tisztaságú vegyszereket és desztillált vizet kell használni.

a) Semleges éteres kivonat készítése

200 ml-es főzőpohárban 5 g, analitikai mérlegen lemért színezékmintát (b) 130 ml vízben feloldunk, majd 500 ml-es választótölcsérbe vesszük. A főzőpoharat 20 ml vízzel utánaöblítjük. Ezután 100 ml étert adunk a színezékoldathoz és 1 percig erőteljesen rázzuk. A rétegek elválása után a vizes fázist egy másik rázó-tölcsérbe vesszük és újabb 100 ml éterral kirázzuk. A vizes fázist [(a) oldat] a további kivonásokhoz félretesszük.

Az egyesített éteres kivonatokat 25 ml-es víz-adagokkal szintelenre mossuk, majd analitikai mérlegen előre lemért 500 ml-es gömblobkiba engedjük és 70 C°-os vízfürdőben (termosztátban) 4–5 ml-re ledesztilláljuk.

b) Alkálikus éteres kivonat készítése

A semleges kivonásnál félretett (a) oldatot a választótölcsérbe öntjük, 2 ml 3 n NaOH-dal meglúgosítjuk, majd 2 × 100 ml éterral kirázzuk. A rétegek elválása után a vizes fázist eltesszük [(b) oldat], az éteres részt pedig 2 × 25 ml 0,1 n NaOH-dal, majd 25 ml-es vízadagokkal szintelenre mossuk. Ezután a megtisztított éteres részt a lepárolt semleges éteres kivonatot tartalmazó lombikba engedjük és az előzővel megegyező körülmények között 4–5 ml-re ledesztilláljuk.

c) Savas éteres kivonat készítése

Az alkálikus kivonásnál félretett (b) oldatot 5 ml 3 n HCl-val megsavanyítjuk, majd 2 × 100 ml éterral az előzőekben ismertetett módon extraháljuk. Az éteres részt 2 × 25 ml 0,1 n HCl-val, majd 25 ml-es vízadagokkal szintelenre mossuk. A megtisztított éteres részt egyesítjük a lepárolt semleges és alkálikus kivonatokkal, majd az étert 70 C°-os vízfürdőről óvatosan lepároljuk.

Ezután a lombikot 20 percre 80–85 C°-os szárítószekrénybe helyezzük, majd exikátorban kihűlni hagyjuk s végül lemérjük. A szárítást és a mérést állandó súlyig kell folytatni. A lombik súlynövekedése (s) a bemért színezék-minta százalékában adja a színezék éteres kivonatát:

$$\text{éterextrakt} = \frac{\text{súlynövekedés} \times 100}{\text{bemérés}} = \frac{s \times 100}{b}$$

2. A fémszennyezések vizsgálata

A színezékek *nehézfém* (Pb, Zn, Cu) tartalmának meghatározására a gyors kénsav + salétromsavas roncsolást követően jól alkalmazható az egyikünk által korábban kidolgozott, szabványeljárásként is használatos *ditizonos keverék-szín-titrálás* (11, 12)

Ez a módszer – amellet, hogy megfelelő pontosságú – sokkal gyorsabb és egyszerűbb, mint pl. az angol színezékszabványban leírt eljárások (13).

A vizsgálathoz használt valamennyi üveg- és porcelán eszközt, valamint a kémszer-oldatokat tárolására szolgáló üvegeket használat előtt salétromsavval ki kell mosni és desztillált vízzel kiöblíteni.

Desztillált vízként csakis *jégmentes*, pl. Stadler-féle desztilláló készülékben előállított *desztillált vizet* használjunk.

A színezék elroncsolása

1 g színezéket analitikai mérlegen 100 ml-es Kjeldahl-lombikba mérünk és 5 ml salétromsavat öntünk hozzá. A lombik nyakát közepe táján csőfogóba fogva, rázogatós közben közvetlenül gázlángon addig melegítjük, míg az anyag egyenletes masszává válik. Ekkor a lombikot elvesszük a lángból és 25 csepp (kb. 0,5 ml) tömény kénsavat adunk a mintához. Ezután a roncsolást állandó rázogatós közben tovább folytatjuk és kis részletekben mindaddig adunk salétromsavat – minden részlet hozzáadása után rázogatós közben barnulásig melegítve az oldatot – míg további melegítésre az elegy már nem barnul meg és víztiszta, ill. a vas mennyiségétől függően többé-kevésbé sárgás színű lesz.

Ezután óvatosan 5 ml desztillált vizet öntünk a lombikba és rázogatós közben kéntrioxid gőzök megjelenéséig forraljuk. Ezt a műveletet újabb 5 ml víz hozzáadásával megismételjük.

A lehűlt roncsolási oldatot deszt. vízzel 10 ml-es mérőlombikba mossuk és jelig töltjük.

Vakpróba készítéséhez a roncsolásnál felhasznált savmennyiségekkel színezék nélkül is elvégezzük a roncsolást, majd a kiforralt oldatot 10 ml-es lombikba mossuk és deszt. vízzel jelig töltjük.

a) Az ólom-tartalom meghatározása

Szükséges vegyszerek

kloroformos ditizon-oldat (3 – 4 mg/100 ml kloroform),

10%-os borkősav oldat,

fenolvörös indikátor (telített vízes oldat),

25%-os ammoniumhidroxid-oldat,

20%-os hidroxilaminklorhidrát-oldat,

10%-os káliumcianid-oldat

1 mg/ml-es ólom törzsoldat

183 mg kristályos ólomacetátot kevés vízben feloldunk, néhány csepp salétromsavat adunk hozzá és deszt. vízzel 100 ml-re töltjük.

A meghatározás menete

A roncsolási törzsoldatból 1 ml-t 25 ml-es üvegdugós rázóhengerbe mérünk. Az esetleges zavaróanyagok (pl. foszfátok) hatásának kiküszöbölésére 10 csepp borkősavoldatot adunk hozzá.

Nagyobb ferrivas-szennyeződés (a roncsolási oldat ez esetben sárgás színű) zavaró hatásának kiküszöbölésére (oxidálja a ditizont) a roncsolási törzs-

oldat felhasználni kívánt részletét 10 csepp hidroxilaminklórhidrát-oldattal röviden felforraljuk, majd lehűtjük. Célszerű e műveletet kémcsőben végezni és utána gyorsan átmosni az oldatot a rázóhengerbe.

2 csepp fenolvörös-indikátoroldat hozzáadása után csepegtetős üvegből annyi ammóniumhidroxidot adunk az oldathoz, hogy az indikátor színe éppen lilás színbe csapjon át. Végül 2 ml káliumcianid-oldat hozzáadása után az egézet deszt. vízzel 10 ml-re egészítjük ki.

A titrálást kloroformos ditizon-oldattal végezzük szürkés-kék keverékszín eléréséig (fogyás: a ml).

A roncsolási vakpróba 1 ml-ével ugyancsak elvégezzük a keverékszín-titrálást (fogyás: b ml).

A ditizon-oldat faktorának beállításához esetenkénti hígítással készítünk 10 γ /ml koncentrációjú Pb-törzsoldatot, melynek 0,4 ml-ét 1 csepp 18%-os sósav hozzáadása után az előzőekhez hasonlóan titráljuk fel (fogyás: c ml).

A titrálásnál felhasznált vegyszerekkel vakpróbát készítünk (fogyás: d ml).

A ditizon-oldalt faktora: (1 γ Pb-nak megfelelő ditizonoldat ml-e)

$$f_{\text{Pb}} = \frac{c-d}{4}$$

A színezék Pb-tartalma mg/kg-ban:

$$\text{Pb mg/kg} = \frac{(a-b) \cdot 10}{f_{\text{Pb}}}$$

b) A réz-tartalom meghatározása

Szükséges vegyszerek

18%-os sósav

széntetrakloridos ditizon-oldat (3–4 mg ditizon 100 ml széntetrakloridban oldunk)

1 mg/ml-es réz-törzsoldat

393 mg kristályos rézsulfátot desztillált vízben oldunk és 100 ml-re töltjük fel.

A meghatározás menete

A roncsolási törzsoldatból 0,2 ml-t 25 ml-es üveg dugós rázóhengerbe mérünk és deszt. vízzel 10 ml-re egészítjük ki. A titrálást széntetrakloridos ditizon-oldattal végezzük zöldesszürke keverékszín eléréséig. Minden adagolás után erőteljesen összerázzuk az oldatot (fogyás: a ml).

A ditizon-oldat faktorának beállításához 0,2 ml, 10 γ /ml koncentrációjú réz-törzsoldatot mérünk be, melyet az 1 mg/ml-es oldatból esetenkénti hígítással készítünk. Hozzáadunk egy csepp 18%-os sósavat, desztillált vízzel 10 ml-re kiegészítjük és az előzőekhez hasonlóan ditizon-oldattal megtitráljuk. A fogyott ml-eket kettővel elosztva megkapjuk az 1 γ réznek megfelelő ditizon-oldatot (f_{Cu}).

A színezék réz-tartalma mg/kg-ban:

$$\text{Cu mg/kg} = \frac{a}{f_{\text{Cu}}} \cdot 50$$

c) A cink-tartalom meghatározása

Szükséges vegyszerek és anyagok

18%-os sósav,

10%-os Na-acetát-oldat,

kongópapír,

széntetrakloridos ditizon-oldat (mint a rézmeghatározásnál)

1 mg/ml-es cinktörzsoldat

440 mg kristályos cinkszulfátot desztillált vízzel

100 ml-re töltünk fel

A meghatározás menete

A roncsolási törzsoldatból 0,2 ml-t 25 ml-es üvegdugós rázóhengerbe mérünk és deszt. vízzel 1 ml-re egészítjük ki. Bürettából cseppenként mindaddig adagolunk hozzá Na-acetát-oldatot, míg a kongópapírt már nem kékíti meg. Ezután a rázóhengerben levő folyadék össz-térfogatának fele mennyiségét kitevő Na-acetát-oldatot adunk az oldathoz pufferolás céljából (pH = 4,5).

Az ily módon előkészített oldatot széntetrakloridos ditizon-oldattal keverékszín titrálással megtitráljuk (fogyás: a ml). Ilyenkor a cink mellett a rezet is titráljuk.

A réz meghatározásánál 0,2 ml térfogatú roncsolási törzsoldatra számított, a rézre fogyott ditizon-oldat ml-einek számát (b) levonásba helyezzük és az így kapott értéket osztjuk el a ditizon-oldat cink-faktorával.

A ditizon-oldat faktorának beállításához bemérünk 0,2 ml 10 γ /ml koncentrációjú cink-törzsoldatot, melyet az 1 mg/ml cink-tartalmából hígítással esetenként készítünk. 2 csepp 18%-os sósav hozzáadása után 1 ml-re egészítjük ki, majd Na-acetát-oldattal a már leírt módon pufferoljuk és ditizon-oldattal titráljuk (fogyás: c ml).

A ditizon-oldat faktora Zn-re: (1 γ Zn-nek megfelelő ditizon-oldat ml-e)

$$f_{Zn} = \frac{c}{2}$$

A színezék cinktartalma mg/kg-ban:

$$Zn \text{ mg/kg} = \frac{a-b}{f_{Zn}} \cdot 50$$

3. Az arzéntartalom meghatározása

A forgalomban levő szintetikus élelmiszerszínezékek változó, de minden esetben jelentős mennyiségben (20–70%) tartalmaznak NaCl ill. Na₂SO₄ *töltőanyagot*. Ezen sók részben az előállítás (kiszás) folyamán, részben utólag hígítószerként kerülnek a színezékhez.

A *jelentős sémennyiség a színezék arzéntartalmának meghatározásánál a roncsoláskor zavar*. Klorid-ionok jelenlétében ugyanis az esetleges As-tartalom AsCl₃ ill. AsCl₅ alakjában elillan. Ezért az arzén-meghatározáshoz a színezék-mintát először *Fresenius—Babo* szerint káliumklorát + HCl-val roncsoljuk el (14). E roncsolás szobahőmérsékleten, ill. vízfürdőn történik és olyan híg sósavas oldatban, hogy arzén-vesztés nem következik be. A roncsolást követően az arzént ammóniumszulfocianid hozzáadásával leválasztjuk. A leválasztott szulfid-csapadék gyors roncsolása már történhet kénsav + salétromsavval, mivel itt a kloridtartalom elhanyagolható s így nem okoz arzénvesztéséget.

tömény salétromsav,
tömény kénsav,
káliumklorát,
12%-os sósav,
18%-os sósav,

káliumjodidos papír (szűrőpapír darabkákat 10%-os káliumjodidoldatba mártunk, majd megszáritjuk),

cellulózpor,

ammóniumrodanid,

ólomnitrátos papír (szűrőpapír darabkákat 10%-os ólomnitrát-oldatba mártunk, majd megszáritjuk)

cink, szemcsézett, arzénmentes készítmény [használat előtt 1%-os rézszulfát-oldattal aktiváljuk oly módon, hogy a szükséges mennyiséget (egy meghatározáshoz 4–5 szemcsét) porceláncsészében desztillált vízzel leöntve 1–2 csepp rézszulfát-oldattal elegyítjük. A cink felületének megfeketedése után az oldatot leöntjük],

ezüstnitrát, telített vizes oldat (barna, pipettás üvegen tartjuk),

finomszálú vatta,

Schleicher – Schüll 589^a (kék csíkos) szűrőpapír,

1 mg/ml-es As-törzsoldat

132 mg arzéntrioxidot 3–4 szemcse alkálilúg tömény vizes oldatával rázogatva oldatba viszünk, majd vízzel 100 ml-es mérőlombikban jelig töltjük. Ebből készítjük frissen az 1 γ /ml-es arzén-törzsoldatot.

A meghatározás menete

A vizsgálandó színezékből 2 g-t analitikai mérlegen 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérünk. Hozzáadunk 3 g káliumklorátot és 50 ml 12%-os sósavat; a lombikot óraiúveggel, vagy célszerűbben üvegtölcsérel fedjük le és éjjelen át állni hagyjuk. Másnap vízfürdőn klórmentességig melegítjük (a KJ-os papír ne barnuljon meg!), majd lehűlés után Erlenmeyer-lombikba szűrjük. A szűrődekéhez ezután 1 g cellulózport és késhegynyi ammóniumrodanidot adunk. Az oldatot kis lángon kénhidrogén-fejlődés megindulásáig (ólomnitrátos papír megfeketedéséig) enyhén melegítjük, vigyázva, hogy ne forrjon fel. Ezután legalább 4 órát állni hagyjuk, majd a kivált csapadékot kvantitatív szűrőpapíron szűrjük és alaposan kimossuk. A csapadékot szűrőpapírral együtt Kjeldahl-lombikba visszük és a gyors kénsav + salétromsavas eljárással elroncsoljuk.

A roncsolási törzsoldat 2 ml-ét kémsőbe pipettázzuk és 5 ml 18%-os sósavat, majd csipesszel 4–5 szemcse aktivált cinket adunk hozzá. A kémső nyílásába ezután kb. 1 cm hosszúságú, laza vattadugót helyezünk. A kémső nyílását keményített szűrőpapírral lefedjük és azt gumigyűrűvel rögzítjük. A szűrőpapírra 1–2 csepp tömény ezüstnitrát-oldatot cseppentünk. Pár perc elteltével az ezüstnitrát-oldattal történt megnedvesítés folytán hullámossá vált szűrőpapírost gyengén kifeszítjük, miáltal elérjük, hogy a keletkezett folt egyenletes és így pontosabban értékelhető lesz.

A kifejlesztést szobahőmérsékleten, ráeső fénytől (pl. közvetlen lámpafény) mentes helyen 30 percen át végezzük.

30 perc elteltével a gumigyűrűt eltávolítjuk és a keletkezett citromsárga foltot a szűrőpapír belső oldalán normál színskálával összehasonlítva értékeljük.

A normál színskálát a vizsgált oldattal egyidejűleg, ismert arzén-mennyiségekkel készítjük el.

Az eljárás főképp *határérték-módszerként* alkalmazható. Ilyenkor a kifejlesztéssel egyidejűleg egy másik kémcsőbe a határértéknek megfelelő mennyiségű arzént mérjük, majd a kifejlesztést a már leírt módon végezzük el.

A keletkezett foltokat 30 perc elteltével összehasonlítjuk. Ha a vizsgálati oldattal kapott folt kisebb erősségű, vagy azonos, úgy a színezék arzéntartalom szempontjából kifogás alá nem esik, azaz As-tartalma a határértéket nem haladja meg. Ha erősebb, az összehasonlító színkálával értékeljük ki.

A módszer 0,5 – 5,0 mikrogrammnyi arzénmennyiségek között használható és általában 0,3 mikrogramm pontosságú.

Az Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet a közeljövőben az engedélyezett szintetikus szerves színezékekből összehasonlító sorozatokat állít össze és mellékelve ezekhez az általa készített eredeti papírkromatogramokat, spektrofotogramokat, valamint az éteres kivonatra és a fémszennyezősekre vonatkozó vizsgálati adatokat valamennyi illetékes intézet rendelkezésére bocsátja.

I R O D A L O M

- (1) *Jaschik S.*: ETT Élelmezés-toxicológiai Bizottságának ülésén elhangzott előadás (1955. X. 19.).
- (2) *Truhaut, R.*: Ann. Fals. Fr. 51, 19 1958.
- (3) *Schultz, G.*: Farbstofftabellen, Leipzig Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H.(1931)
- (4) *Colour Index*. Second Edition 1956.
- (5) *Jaschik S.*: ÉVIKE 2, 88 (1956).
- (6) *Jaschik S. – Krámer M.*: Magyar Kémiai Folyóirat 57, 140 (1951).
- (7) *Thaller, H – Sommer, G.*: ZUL 97, 345 (1953).
- (8) *Tilden, D. H.*: J. Ass. Off. Agr. Chem. 35, 423 (1952).
- (9) Deutsche Forschungsgemeinschaft Farbstoffkommission, Mitt. 8. (23. Nov. 1956).
- (10) *Sulser, H. – Högl, Ö.*: Mitt. 51, 180 (1960).
- (11) *Cietesky V.*: Kísérletügyi Közlemények 47 – 49, 70 (1947).
- (12) MNOSZ 3611 – 3612.
- (13) British Standard 3210:1960.
- (14) *Gadamer, J.*: Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2. Aufl. Göttingen 1924.

РАЗВИТИЕ ИНСТРУКЦИЙ В ВЕНГРИИ О ПРИМЕНЕНИИ КРАСОК В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРАСОК В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

П. Шохар и В. Цицелеску

Авторы дают обзор развития инструкций в Венгрии о производстве, выпуске и применении красок в пищевых продуктах. Сообщают новейшие предложения международных органов и важнейшие инструкции постановления 3/1962 Министерства Здравоохранения. В другой части сообщают методы бумажной хроматографии для определения красок в пищевых продуктах, методы определения примесей тяжелых металлов (свинца, меди, цинка и мышьяка) разработанные авторами или другими отечественными и зарубежными авторами.

ENTWICKLUNG DER MIT DER ANWENDUNG VON LEBENSMITTEL-
FARBSTOFFEN VERBUNDENEN VERORDNUNGEN IN UNGARN.
UNTERSUCHUNGSMETHODEN DER LEBENSMITTELFARBEN I.

J. Sohár und V. Cielezky

Verfasser geben eine Übersicht über die historische Entwicklung der ungarischen Verordnungen betreffs der Produktion, des Verkehrs und der Anwendung der Lebensmittelfarben (farbstoffe). Sie teilen die neuesten Vorschläge der internationalen Organe und die wichtigeren Vorschriften der Verordnung 3/1962 E. Ü. M. sz. mit. Der zweite Teil der Arbeit enthält die ausführliche Beschreibung der zur Identifizierung der synthetischen Lebensmittelfarbstoffe dienenden papierchromatographischen Verfahren sowie diejenige der Bestimmungsverfahren für den Aetherextrakt, für Verunreinigung mit Schwermetallen (Blei, Kupfer, Zink) und für Arsen; diese wurden von den Verfassern auf Grund ihrer eigenen Erfahrungen sowie nach kritischer Prüfung der von andern einheimischen und ausländischen Verfassern ausgearbeiteten Methoden zusammengestellt.

SURVEY OF DECREES IN RESPECT TO THE USE OF FOOD DYES IN
HUNGARY. METHODS FOR THE INVESTIGATION OF FOOD DYES I.

J. Sohár and V. Cielezky

A survey is given of the historical development of Hungarian decrees on the production, commerce and use of food dyes. Also the most recent recommendations of international organs and the main prescriptions of decree 3/1962 E. Ü. M. of the Hungarian Ministry of Health are presented. The second part of the paper is devoted to a detailed description of paper chromatographic methods for the identification of synthetic food dyes, and of the methods of determination of the ethereal extract, heavy metal contaminations (lead, copper, zinc) and arsenic. These were collected on the basis of a critical study of the methods evolved by the authors and by various foreign authors as well.

EVOLUTION DE LA RÉGLEMENTATION DE L'EMPLOI DES COLORANTS
DANS L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE EN HONGRIE. LES MÉTHODES
D'ANALYSE DES COLORANTS I.

J. Sohár et V. Cielezky

Les auteurs donnent un aperçu de l'évolution historique en Hongrie des prescriptions concernant la fabrication, le trafic et l'emploi des colorants employés dans l'industrie alimentaire. Ils font connaître les dernières propositions des organes internationaux et les prescriptions principales de l'ordonnance numero 3/1962 du Ministère de l'Hygiène. La deuxième partie de la communication contient la description détaillée des procédés servant à identifier les colorants employés dans l'industrie alimentaire par la chromatographie sur papier et l'extrait éthéré du dosage des impurités de métaux lourds (plomb, cuivre, zinc) et de l'arsenic, compilée par les auteurs après une révision critique des procédés élaborés et publiés par eux et d'autres auteurs hongrois et étrangers.