

A nitrát-ion direkt meghatározása húsipari termékekből

SELMECI GYÖRGY, ACZÉL ATTILA és PÉTER SZILVESZTER

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Szeged

Érkezett: 1974. december 1.

A nitrát-ion kimutatására és meghatározására húsipari termékekből direkt és indirekt módszerek ismeretesek. A direkt meghatározások egyes könnyen nitrálható szerves vegyületek (m-xilenol, szalicilsav) nitrálási reakcióján, az indirekt meghatározások pedig lényegében a nitrát-ion homogén vagy heterogén fázisú redukcióján, illetve a nitrit-ion Griess–Ilosvay-reakcióján alapulnak (1, 2, 3, 4).

A nitrát-ion direkt meghatározására húsipari termékekből egyetlen fotometriás módszer ismeretes, az AOAC 24 011 sz. előírás, amelynek értelmében a m-xilenol reagens nitrát-ion jelenlétében nitro-m-xilenollá alakul, melyet 450 nm-nél fotometrálunk (6, 7).

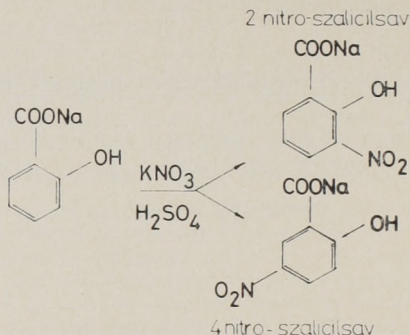
A nitrát-ion direkt meghatározására ismeretes másik fotometriás módszert az ivóvíz nitrát-ion tartalmának mérésére *Scheringa* dolgozta ki 1930-ban (5). A módszer a szalicilsav nitrálási reakcióján alapszik, a reakció során keletkezett 2-nitro-szalicilsav és 4-nitro-szalicilsav izomér-párt 415 nm-nél fotometrálják. *Scheringa* eljárását *Müller és Widemann* fejlesztette tovább 1955-ben, amelyet 1960-tól Németországban az ivóvíz analízisében egységes nitrát meghatározásként vezettek be.

Kísérleteket végeztünk annak vizsgálata céljából, hogy a *Müller–Widemann* féle fotometriás nitrát-ion meghatározás alkalmas-e húsipari termékekből nitrát-ion kimutatására, azonosítására és meghatározására. Az irodalmi adatok szerint a fotometriás direkt nitrát-ion meghatározás pontosságának, megbízhatóságának határt szab a nitrit-, a klorid-, továbbá a ferri-ion és általában egyes szerves vegyületek, különösen pedig a színezék-jellegű vegyületek és a fehérjék jelenléte (8).

Kísérleteink során először is megvizsgáltuk, hogy a húsipari termékeket alkotó fontosabb komponensek közül a vízben oldható fehérjék, a jelenlevő zsír és a színezékjellegű vegyületek milyen befolyást gyakorolnak a nitrát-ionnak a szalicilsav nitrálási reakciója által végzett kimutatására, azonosítására és meghatározására.

A vizsgálatokat először úgy végeztük, hogy nitrát mentes, ismert fehérje-, zsír- és szárazanyagtartalmú sertéshúsból, több fokozatban homogén húspépet készítettünk, a homogenizátumból pedig vizes szuszpenziót állítottunk elő és e szuszpenzióhoz adott mennyiségű káliumnitrát vizes oldatot adtunk. A szuszpenzió vizes fázisában feloldódott fehérjék és a színezékek eltávolítására borax és Carrez II. oldatot használtunk. A derítés után nyert tiszta oldathoz nátriumszalicilát vizes oldatát adtuk, amely a jelenlevő nitrát-ion hatására és a hozzá-

adott kénssav jelenlétében két izomér nitrovegyületté alakult át az alábbiak szerint:



A keletkezett nitro-szalicilsav-izomereket 415 nm-en fotometráltuk. A káliumnitrátot a $9,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l-es vizes oldatból, amely vizes oldatnak a jelenlevő húspép miatt 1,737% volt a szárazanyagtartalma, 0,80% a zsirtartalma és 0,45% a hamrtartalma, tizenegy analízis alapján 95%-ban nyertük vissza. A meghatározás hibája $\pm 5,4\%$.

E kísérletekben az anorganikus zavaró tényezőkkel, a nitrit és klorid ionok jelenlétével nem foglalkoztunk, ugyanis ezek mennyisége a vizsgálati oldatban ab ovo olyan minimális, hogy azok az irodalmi adatok szerint a meghatározást gyakorlatilag nem befolyásolják (8). A klorid-ion mennyisége a vizsgálati oldatban 10 mg/l koncentráció alatt, a nitrit-ion pedig még nyomokban sem volt jelen.

A nitrát-ion meghatározásának a húsipari termékek vizsgálatában elsősorban a pácolt, füstölt termékek analízisében van jelentősége. Ezért, valamint a már ismertetett zavaró tényezők, a nitrit és klorid-ionok befolyásolásának vizsgálata céljából további kísérleteinket olyan pácolt termékből végeztük, amelyek pácolásához konyhasót és salétromot használtak.

A vizsgálatok előtt kísérleteket végeztünk – az erre vonatkozó előírások hiányában – a sonka mintának az egész sonkából való alkalmas kimetszés-módjára, a kimetszett minta előáprítására, pépesítésére, homogénizálására és az átlagmintavételre.

A megfelelően előkészített, homogén sonka-pépből a továbbiak során az MSZ 5872–61 előírás szerint vizes kivonatot készítettünk, a vizes kivonatból borax és Carrez II. oldattal a fehérjéket és színezékeket eltávolítottuk és a nitrát-ion meghatározását a már ismertetett módon fotometriásan végeztük el.

A további kísérletek során az előbbieket szerint készített sonka-szuszenzióhoz (a fehérje és színezékkomponensek eltávolítása előtti fázisban) mintánként 5 mg KNO_3 -ot tartalmazó vizes oldatot adtunk. A bemért káliumnitrátot 94%-ban sikerült fotometriásan visszanyerni. A meghatározás hibája $\pm 5,4\%$ volt.

Megállapítást nyert továbbá, hogy a pácolt, füstölt sonka sótartalma (amely 5–6% közötti) a nitrát-ion fotometriás meghatározását nem zavarja, ugyanis a nitroszalicilsav 10 mg/l és 1 g/l nátriumklorid koncentráció között gyakorlatilag zavarmentesen fotometrálnak, a klorid-ion jelenléte legfeljebb egy-két százalékos extinkció-csökkenést okoz (8).

Káliumnitrát meghatározása sertéshús vizes szuszpenziójából és magyar sonkából

	Káliumnitrát sertéshús vizes szuszpenziójában mg/kg		Káliumnitrát magyar sonkában mg/kg		Káliumnitrát tartalmú magyar sonka + 500 mg/kg káliumnitrát	
	makro módszer	félmikro módszer	makro módszer	félmikro módszer	makro módszer	félmikro módszer
1	1040	1000	280	320	790	770
2	1040	1040	300	300	770	750
3	1000	1060	300	300	800	790
4	1000	1000	320	320	800	770
5	960	1080	320	320	750	770
6	1060	970	300	320	800	770
7	1060	1060	320	320		790
8	1040	970	320	300		800
9	1060	1060	280	300		750
10	1060	1060	300	320		790
11		1040	300			800
12			300			790
13			300			
14			300			
15			320			
16			300			
17			300			
18			300			
\bar{X}	1032	1031	303,3	312	785,0	778,3
S ²	1173,3	1529,1	152,9	106,7	430,0	306,1
F	1,3		1,4		1,4	
F _{0,05}	3,02		2,97		3,20	
t	0,052		1,204		0,833	
t _{0,05}	2,09		2,06		2,21	

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a nitrát-ion meghatározása nátriumszalicilát nitrálása révén, megfelelő fehérje-mentesítés és adszorptív színezék-eltávolítás mellett elfogadható pontossággal, $\pm 5,4\%$ hibával elvégezhető. (A kísérleti eredmények az 1. táblázaton láthatók.) A kidolgozott direkt nitrát-ion meghatározási módszer alkalmas határérték módszer, a vizsgált színreakció érzékenysége pedig olyan nagy, hogy még 1 ppm nitrát-ion is kimutatható, azaz a módszer nitrát-ion kvalitatív meghatározására alkalmas.

Néhány gyakorlati szempontból fontos kísérletet végeztünk, amelyek célja egyrészt egy félmikromódszer, másrészt pedig egy üzemi gyorsmódszer kidolgozása vizuális komparációval, amelynek a termelő üzemek gyártásközi ellenőrzésében lenne nagy jelentősége.

A kísérletek szerint a nitro-szalicilátos nitrát-ion meghatározás félmikro méretben jól végrehajtható. Sikerült 1 g vizsgálati sonkamintában levő minimálisan mintegy 5 ppm nitrát-ion mennyiséget $\pm 7,4\%$ hibával fotometriásan visszanyerni, illetve meghatározni. A nitrát-ionnak vizuális komparációval történő meghatározása rendre 0,05; 0,10; 0,15 és 0,20% káliumnitrátot tartalmazó mintákból $\pm 25 - 30\%$ pontossággal megy. A vizuális komparációs módszer alkalmas tehát arra, hogy a sonka káliumnitrát-tartalmának engedélyezett 0,20%-os értékét legfeljebb $\pm 25\%$ -os pontossággal, műszer nélkül, egyszerű színreakcióval üzemi körülmények között gyorsan ellenőrizhessük, ami lehetőséget ad arra, hogy a nagy káliumnitrát-tartalmú sonka-tételeknek a kereskedelmi forgalomba hozatalát már az üzem megakadályozhatja.

Kísérleti rész

1. A nitrát-ion meghatározásához szükséges kémszerek és készülékek leírása:

Húsdaráló 3 mm lyukátmérőjű tárcsával
Komet robotgép, Tip: Km-8
Analitikai mérleg: mérési pontosság: 0,001 g
Spektrofotométer, Spektromom 204 vagy Specord UV VIS
Mérőlombik 200 cm³
Mérőhenger 5 cm³ és 100 cm³
Főzőpohár, 50 cm³
Pipetta, hasas 1 cm³, 5 cm³, 20 cm³
Kémcső, tűzálló, perem nélküli 140 × 10 mm
Pipetta, osztott 10 cm³
Mikropipetta 0,05 cm³ és 0,1 cm³
Szárítószekrény
FILTRAK 388-as szűrőpapír
Cinkszulfát krist., a.l.

Carrez II. oldat készítése:

300 g cinkszulfátot ($ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$) desztillált vízben feloldunk, majd 1000 cm³-es mérőlombikban jelig kiegészítjük.
Nátriumtetrafenilborát a.l.

5%-os bórax vizes oldat:

5 g nátriumtetrafenilborátot ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) 100 cm³-es mérőlombikban forró desztillált vízben feloldunk, majd lehűlés után deszt. vízzel jelig kiegészítjük.
Nátriumhidroxid a.l.

32%-os nátriumhidroxid vizes oldat:

32 g nátriumhidroxidot 100 cm³-es mérőlombikban desztillált vízben feloldunk, majd lehűlés után deszt. vízzel jelig kiegészítjük.
Kálium-nátrium-tartarát a.l.t.

Kálium-nátrium-tartarát vizes oldat:

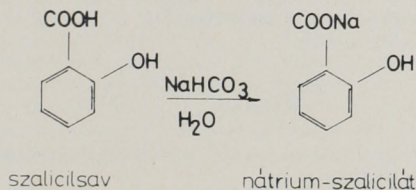
100 g kálium-nátrium-tartarátot 900 cm³ deszt. vízben feloldunk 10 cm³ 32%-os nátriumhidroxid oldatot adunk hozzá, majd deszt. vízzel jelig kiegészítjük.

Kénsav a.l.t.

Szalicilsav a.l.t.

Nátriumhidrogénkarbonát a.l.t.

Nátrium-szalicilát előállítása:



16,5 g szalicilsavat 10 g nátriumhidrogénkarbonáttal dörzsmozárban jól összekeverünk, majd 50 cm³ deszt. vízzel kásás péppé elkeverünk. A széndioxid fejlődés befejeződése után az elegyet 50–60 C°-os vízfürdőn szárazra pároljuk, és a nátriumszalicilátot hatszoros mennyiségű absz. alkoholból át-kristályosítjuk, szűrés után 60 C°-on 1 órán át szárítjuk.

Nátrium-szalicilát vizes oldat:

0,5 g nátrium-szalicilátot 100 cm³ deszt. vízben feloldunk. Az oldat naponta frissen készítendő!

3. A nitrát-ion kvantitatív meghatározása fotometriás módszerrel „magyar sonkából”:

Az aprított és homogenizált sonkából 10,000 g-ot 200 cm³-es mérőlombikba mérünk, majd 5 cm³ telített bórx oldatot és 150 cm³ forró deszt. vizet adunk hozzá. Állandó keverés mellett 15 percig a szuszpenziót 80 C°-os vízfürdőn állni hagyjuk, majd ezen a hőfokon a szuszpenzióhoz 1 cm³ cinkszulfátoldatot adunk. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtjük, majd deszt. vízzel jelig töltünk. A szuszpenziót egy percen át alaposan összerázzuk és FILTRAK 388-as szűrőpapíron átszűrjük. Az így kapott szűrletet használjuk fel a nitrát meghatározására.

A várható nitrát-ion tartalomtól függően, a fenti módon előkészített szűrletből 1–5 cm³-t 50 cm³ főzőpohárba pipettázunk, hozzáadunk 1 cm³ nátriumszalicilát oldatot és az oldatot szárítószekrényben 105 C°-on szárazra pároljuk. A száraz maradékhoz egyenként 1–1 cm³ cc. kénsavat pipettázunk és rázogtatás mellett a maradékot a savban feloldjuk. Teljes feloldás után minden

egy pohárba 10–10 cm³ kálium-nátrium-tartarát oldatot és 7,5–7,5 cm³ 32%-os nátriumhidroxid oldatot adunk. Összerázás után a kialakult sárga színt 415 nm-nél, 1 cm-es küvettában, vakoldattal szemben fotometráljuk. A vakoldatot a fentiek szerint készítjük el, a vizsgálandó anyag helyett desztillált vizet mérve be.

A kalibrációs görbe készítése:

1,0000 g káliumnitrátot 1000 cm³-es mérőlombikba deszt. vízben feloldunk. Az így nyert törzsoldat töménysége 0,1 g káliumnitrát/100 cm³. A törzsoldatból 20 cm³-t 200 cm³-es mérőlombikba mérünk és azt a fentiek szerint előkészítjük. A szűrletből 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 és 2,00 cm³-t kipipetázunk, az oldatok extinkcióját meghatározzuk. A mért értékkel megrajzoljuk a kalibrációs görbét.

Számítás:

A kalibrációs görbéről leolvassuk a vizsgált oldat extinkciójának megfelelő nitrátion koncentrációt és az alábbi képlettel számítjuk ki a pácolt hűskészítmény káliumnitráttartalmát:

$$\text{KNO}_3\% = \frac{c \cdot 1000}{m \cdot y} \cdot 200$$

c = a kalibrációs görbéről leolvasott KNO₃ koncentráció (g/cm³)

m = a minta bemért tömege (g)

y = a fotométeres méréshez felhasznált oldat térfogata (cm³)

4. A nitrát-ion félmikro meghatározása:

A várható nitrát-tartalomtól függően a 3. pontban leírtak szerint előkészített szűrletből 0,1–0,5 cm³-t 140×10 mm-es kémcsőbe pipetázunk, hozzáadunk 0,1 cm³ nátriumszalicilát oldatot és az oldatot szárítószekrényben 105 C°-on 1 órán át szárazra pároljuk.

A száraz maradékhoz 0,1 cm³ cc. kénsavat adunk és a kémcsövet a maradék teljes feloldódásáig rázogatójuk. Ezután 1,0 cm³ kálium-nátrium-tartarátot és 0,75 cm³ 32%-os nátriumhidroxid oldatot mérünk a kémcsőbe, majd összerázás után a kialakult sárga színt 415 nm-nél 1 cm-es küvettában, vakoldattal szemben fotometráljuk. A vakoldatot a fentiek szerint készítjük el, a vizsgálandó anyag helyett desztillált vizet mérünk be.

5. A nitrát-ion gyors meghatározása vizuális komparációval:

A 3. és 4. pontban leírtak szerint készített oldatok színét egy előre összeállított standard oldatsorozat színével hasonlítjuk össze.

A standard oldat-sorozatot oly módon készítjük el, hogy az egyes csövek KNO₃-tartalma a hígítási viszonyokat figyelembevéve 0,05; 0,10; 0,15, illetve 0,20% értéknek feleljen meg.

6. Nitrát-ion kimutatása és azonosítása nitroszalicilát formában:

A 3. és 4. pontban leírtak szerint készített oldatból 5 cm³-t 140×10 mm-es kémcsövekbe pipetázunk. Halvány sárga szín megjelenése már 1 ppm kNO₃-tartalom mellett bekövetkezik.

- (1) *Grau R., Mirna M.*: *Analyt. Chem.*, 158, 182, 1957.
- (2) *Stoya W.*: *D.L.R.*, 65, 144, 1969.
- (3) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Washington, 1970.
- (4) *Rauscher K., Engst R., Freimuth U.*: *Untersuchung von Lebensmitteln*, VEB Fachachverlag, Leipzig, 1972.
- (5) *Scheringa K.*: *Pharmac. Weekbl.*, 67, 1362, 1930.
- (6) *JAOAC* 78, 459, 1935.
- (7) *JAOAC* 22, 596, 1939.
- (8) *Schormüller J.*: *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. VIII/1., Springer Verlag, 1970.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НИТРАТА НЕПОСРЕДСТВЕННО В ИЗДЕЛИЯХ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дьё. Шелмеци, А. Ацел и С. Пётёр

Авторы изучали максимум абсорпции бутилгидрокситолуола (БГТ) в разных органических растворителях. Разработали быстрый, простой, исполнимый метод предельной стоимости для определения бутилгидрокситолуола в пищевом свином жире. Суть метода заключается в том, что циклогексанный раствор свиного жира очищается на колонне Кизельгель, потом полученный таким образом раствор подвергают спектофотометрии при 284-нм на против слепой пробы.

UNMITTELBARE BESTIMMUNG DER NITRATIONEN IN FLEISCHPRODUKTEN

Gy. Selmeçi, A. Aczél and Sz. Péter

Das Absorptionsmaximum des Butylhydroxytoluols (BHT) wurde in verschiedenen organischen Lösungsmitteln studiert. Eine rasche, einfach durchführbare Grenzwertmethode wurde zur Bestimmung von BHT in Speise-Schweinefett entwickelt. Im wesentlichen besteht die Methode aus einer Reinigung einer Lösung des Schweinefettes in Cyclohexan auf einer Kieselgelsäule, sodann aus einer spektrophotometrischen Untersuchung der erhaltene Lösung bei 284 nm gegen eine Blindprobe.

DIRECT DETERMINATION OF NITRATE IONS IN MEAT PRODUCTS

Gy. Selmeçi, A. Aczél and Sz. Péter

The absorption maximum of butyl hydroxytoluene (BHT) was studied in various organic solvents. A quick and simple limit value method was developed for the determination of BHT in edible pig fat. The method is based essentially on the purification of the cyclohexane solution of pig fat on a Kieselgel column and subsequently on investigation of the obtained solution by spectrophotometry at 284 nm, using a blank test as reference solution.

DOSAGE DIRECTE DE L'ION DE NITRATE DANS DES PRODUITS CARNÉS

Gy. Selmeci, A. Aczél et Sz. Péter

Les auteurs ont étudié le maximum d'absorption du butyl-hydroxy-toluène dans divers solvants organiques. Ils ont développé une méthode de valeur limite rapide et simple pour le dosage du BHT dans la graisse de porc alimentaire. Le principe de la méthode consiste d'une purification, sur une colonne de Kieselgel (silice), de la solution au cyclohexane de la graisse de porc, suivie de la mesure spectrophotométrique, à 284 nm, de la solution ainsi obtenue, contre un essai à blanc.