

Oxalátos leválasztással kombinált komplexometriás módszer különböző eredetű minták kalcium-tartalmának meghatározására

BORUSNÉ BÖSZÖRMÉNYI NÓRA és KOVÁCS JÓZSEF

Központi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1976. február 18.

A növényi és állati eredetű mintákban előforduló szervesetlen alkotó elemek meghatározása élelmiszer-analitikai szempontból is egyre gyakrabban kerül a vizsgálatok középpontjába.

A különböző élelmiszeripari nyersanyagok minősítésekor, valamint bizonyos szennyeződések meghatározásakor, – mint vonatkoztatási elem – a kalcium speciálisan érdekes.

A növényi és állati szervezetben előforduló makroelemek: nátrium, kálium, magnézium, vas, mangán, réz, cink, foszfor és klór együttes jelenlétében a kalcium meghatározása nem könnyű analitikai probléma. Egységes módszer kidolgozását az is megnehezíti, hogy a különféle mintákban a makroelemek egymáshoz való viszonya nagyon változó.

A kalcium tartalmának meghatározására végzett kísérleti munka egyik részletével egy korábbi közlemény (1) már foglalkozott. A különféle állati és növényi eredetű hamukban azonban nagyobb mennyiségű magnézium, vas, mangán, réz, cink és foszfát fordul elő, így a komplexometriás meghatározási eljárás nem mindig alkalmazható kellő pontossággal és megbízhatósággal. További vizsgálatokkal sikerült megbízható és megfelelő pontosságú Ca-meghatározási módszert kidolgoznunk.

A vizsgálatok eredménye alapján kitűnt, hogy a klasszikus oxalátos módszerrel (2,3) szemben, – amikor az oxalát komponens határozzák meg káliumpermanganát oldattal, – a csapadék feloldása utáni komplexometriás eljárás jobb eredménnyel alkalmazható. Ennél az eljárásnál ugyanis a réz és a cink jelenléte nem zavar, ezenkívül a meghatározás ideje lényegesen rövidebb.

A klasszikus oxalátos módszer a következő fázisokból áll:

1. A Ca-oxalát lecsapása
2. A csapadék elkülönítése szűréssel vagy centrifugálással
3. A csapadék kimosása
4. A Ca-oxalát oldása kénsav-oldattal melegítés közben
5. Az oxalátkomponens titrálása káliumpermanganát oldattal.

Az ajánlott módszernél a csapadék mosása elmaradhat. A csapadékon centrifugálás után visszamaradó oldat olyan kismértékű zavaró iont tartalmaz amelyek mellett a kalcium komplexometriásan meghatározható. A Ca-oxalát oldását hidegen, salétromsav-oldattal végezzük.

Mindkét változtatás gyorsabb meghatározási módszert eredményez a klasz-szikus módszerrel szemben.

A klasszikus oxalátos módszernél a Ca-oxaláttal együtt a Zn-oxalát teljesen, a Cu-oxalát részben leválthat, mivel az oldhatósági szorzatuk rendre a következő:

$$L_{Ca(ox)} = 10^{-8,64}$$

$$L_{Zn(ox)} = 10^{-8,89}$$

$$L_{Cu(ox)} = 10^{-7,54}$$

Ez olyan vizsgálati anyagoknál lényeges, ahol a cink és réztartalom a Ca-tartalomhoz viszonyítva nagy, azaz meghaladja a Ca-tartalom 1%-át, pl: gabona-féléknél.

Az ajánlott módszernél ezt a nehézséget úgy küszöböljük ki, hogy a rezet és a cinket káliumcianiddal maszkírozzuk a kalcium komplexometriás meghatározása során.

Az oxalátos leválasztás és a komplexometriás titrálás optimális körülményeinek vizsgálata

Az oxalátos leválasztást mikromódszerrel (4) végezzük. Az ennél a módszer-nél alkalmazott kalcium-koncentráció (0,4–2,0 mg Ca) nagyon jól megfelel a további komplexometriás meghatározás követelményeinek. Az oxin mint maszki-rozószer használata esetén a megengedett maximális Ca- tartalom 4 mg lehet, egyébként a Ca-oxin leválása következhet be, ami az alábbi számítások szerint (5) megállapítható.

Vizsgálati oldatunkban a 8-hidroxi-kinolin (oxin) koncentrációja $10^{-2,86}$ mól/l, a ftaleinkomplexon (Ft) koncentrációja $10^{-5,33}$ mól/l és a $pH = 10,3$.

A csapadékképződési állandó: $\lg K_s = 10,4$

A komplexszorzatok : $\lg \beta_{CaFt} = 6,77$

$\lg \beta_{H\ oxin} = 9,90$

A látszólagos csapadékképződési állandó:

$$\lg K'_s = \lg K_s - \lg \alpha_{oxin(H)} - \lg \alpha_{Ca(Ft)}$$

ahol:

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{oxin(H)} &= \lg 1 + [H^+] \cdot \beta_{H\ oxin} = \\ &= \lg 1 + 10^{-10,3} \cdot 10^{9,9} = 0,15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{Ca(Ft)} &= \lg 1 + [Ft^{2+}] \cdot \beta_{CaFt} = \\ &= \lg(1 + 10^{-5,33} \cdot 10^{6,77}) = 1,45 \end{aligned}$$

tehát:

$$\lg K'_s = 10,4 - 0,15 - 1,45 = 8,8$$

Az oldhatósági szorzatot figyelembevéve:

$$\begin{aligned} L &= [Ca^{2+}] \cdot [oxin]^2 = - K'_s \\ -\lg K'_s &= \lg [Ca^{2+}] + 2 \lg [oxin] \end{aligned}$$

$$\lg [\text{Ca}^{2+}] = - 8,8 + 5,76 = - 3,04$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,001 \text{ M} = 0,04 \text{ g/l} = 4 \text{ mg Ca/100 ml}$$

tehát 4 mg Ca-nak felel meg a vizsgálati oldatunkban!

Modelldatokkal végzett kísérletek igazolták (1. táblázat), hogy a Ca-oxalát leválása 0,4–2,0 mg tartományban teljes. Számítások szerint, ha az alkalmazott oxalát koncentrációt figyelembe vesszük, 0,2 mg Ca leválasztásánál a hiba 0,01%-nak adódik.

1. táblázat

Hozzáadott mg Ca ²⁺	Mért mg Ca ²⁺	Átlag mg Ca ²⁺	Szórás ± mg Ca ²⁺
0,400	0,409 0,400	0,4045	0,0064
0,600	0,600 0,598	0,5990	0,0014
0,800	0,795 0,795	0,7950	0,0000
1,000	0,994 0,999	0,9965	0,0035
1,200	1,190 1,198	1,1940	0,0057
1,600	1,595 1,600	1,5975	0,0035
2,000	2,004 1,993	1,9985	0,0078

A 2. táblázat tartalmazza a Ca-meghatározás adatait 4,6–6,3 pH tartományban. Az eredményekből kitűnik, hogy ebben az intervallumban a kalcium-oxalát leválasztása nem függ a pH-tól. Az eredmények kiértékelése szórásanalízis alapján történt. (6)

A Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} és Al^{3+} fémionok zavaró hatásának vizsgálata

A módszer alkalmazhatóságának ellenőrzésére végzett kísérletekben vizsgáltuk 1 mg Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} és Al^{3+} zavaró hatását 0,8 mg Ca meghatározására. A 3. táblázat eredményeiből szórásanalízis alapján megállapítható, hogy a vizsgált ionok nem zavarják, ha az oldat pH-ja $\sim 5,2$.

A vizsgált ionok közül a vas és alumínium ionok az oxaláttal alkotott stabil komplexek miatt zavarják a Ca-oxalát leválasztását, de az alkalmazott pH mellett az ugyancsak stabil hidroxó-komplexek ezt a hatást kiegyenlítik, ami számításokkal is nyomon követhető.

PH		Hozzáadott mg Ca ²⁺	Mért mg Ca ²⁺
4,60		2,000	2,006 2,001
5,00		2,000	1,996 1,991
5,40		2,000	2,006 2,006
5,80		2,000	2,001 1,996
6,30		2,000	2,001 1,996

Forrás	Négyzet összeg	Szabadsági fok	Közepes négyzető.	F	F táblázat $\alpha = 0,05$
PH Maradék	0,000190 0,000050	4 5	0,000048 0,000010	4,75	5,19
Teljes	0,000240	9			

A meghatározás alaphibája: $\pm 0,003$ mg Ca.

Vizsgálati oldatunkban a vas koncentrációja $10^{-2,9}$ mól/l (1 mg Fe³⁺), a kalcium koncentrációja $10^{-2,9}$ mól/l (0,8 mg Ca²⁺).

A csapadékképződési állandó: $\lg K_s = 8,64$

A [vas(III)-oxalát] -komplex komplexszorzata:

$$\lg \beta_{\text{Fe ox}} = 9,40$$

A [vas(III)-hidroxó] -komplexszorzatai:

$$\lg \beta_{\text{Fe OH}} = 11,0$$

$$\lg \beta_{\text{Fe (OH)}_2} = 21,7$$

A látszólagos csapadékképződési állandó:

$$\lg K'_s = \lg K_s - \lg \alpha_{\text{Fe(ox)}}$$

ahol:

$$\alpha_{\text{Fe(ox)}} = 1 + \frac{\beta_{\text{Fe ox}}}{\alpha_{\text{Fe(OH)}}} [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\lg \alpha_{\text{Fe(OH)}} = \lg/1 + \beta_{\text{Fe OH}} \cdot [\text{OH}^-] + \beta_{\text{Fe(OH)}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Hozzáadott M^{z+} , 1 mg	Hozzáadott mg Ca^{2+}	Mért mg Ca^{2+}
Fe^{3+}	0,800	0,790 0,800
Mn^{2+}	0,800	0,807 0,802
Zn^{2+}	0,800	0,790 0,799
Cu^{2+}	0,800	0,797 0,807
Mg^{2+}	0,800	0,802 0,802
Al^{3+}	0,800	0,792 0,792

Forrás	Négyzet összeg	Szabadsági fok	Közepes négyzetö.	F	F táblázat $\alpha = 0,05$
$M^2 +$ Maradék	0,000262 0,000153	5 6	0,000052 0,000026	2,05	4,39
Teljes	0,000415	11			

A meghatározás alaphibája: $\pm 0,005$ mg Ca.

Az oldhatósági szorzat alapján:

$$\lg[Ca^{2+}] = -\lg K'_s - \lg[ox]$$

a leválasztás hibája:

$$\Delta = \frac{[Ca^{2+}]}{10^{-2,9}} 10^2 \%$$

4. táblázat

PH	$\lg K'_s$	Δ %
4,60	5,04	- 11,5
4,80	5,44	- 4,6
5,00	5,88	- 1,8
5,20	6,28	- 0,7
5,40	6,68	- 0,3

A pH függvényében a lg K'_s -t és a leválasztás hibáját számítani tudjuk. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza. Ebből látható, hogy pH = 5,2 esetén a várható hiba = 0,7%. Modelldatokkal végzett kísérleteknél pH = 5,0 és pH = 5,2 alkalmazása mellett $\pm 1\%$ hibánál nagyobb értéket nem tapasztaltunk. A vas zavaró hatásával tehát ilyen körülmények mellett nem kell számolnunk. Megjegyezzük viszont, hogy pH = 4,8-nál végzett leválasztásnál a hiba -3% -nak adódott.)

Az előzőekben említett néhány zavaró elem sem mennyiségileg sem minőségileg nem korlátozza az ajánlott módszer alkalmazhatóságát. A három maszkírozószer a TEA, az oxin és a KCN komplexképző hatása folytán a meghatározás szélesebb körű alkalmazására is megfelelő.

Anyagok és módszerek

Szükséges vegyszerek és oldatok

1 : 4 arányú ecetsav. 200 cm³ 99,5%-os ecetsav és 800 cm³ víz elegye.

1 : 2 arányú NH₄OH. 300 cm³ 25%-os NH₄OH és 600 cm³ víz elegye.

Telített ammonium-oxalát oldat. 45 g (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O-ot oldunk 1000 cm³ vízben.

Metilvörös indikátor oldat. 200 mg indikátort oldunk 60 cm³ 96%-os etanolban és deszt. vízzel 100 cm³-re hígítjuk.

1 : 4 arányú salétomsav. 200 cm³ cc. HNO₃ és 800 cm³ deszt. víz elegye.

20 tf. %-os trietanolamin (TEA) oldat.

1%-os oxin oldat, abs. alkoholban oldva. (1 g oxint tartalmaz 100 cm³ elegy. — Hűtőszekrényben tároljuk, 4–5 naponként frissen készítjük.)

Szilárd hígítású ftaleinkomplexon (ftaleinbitor) indikátor. (50 mg indikátornak 50 g KNO₃-al készült szilárd hígítása.)

A puffer oldat összetétele: 400 cm³ 25%-os NH₄OH-ot és 27,3 g NH₄Cl-t tartalmaz 1000 cm³-ként.

2,5 · 10⁻³ M EDTA oldat. (250 cm³ 10⁻² M EDTA oldatot hígítunk 1000 cm³-re.)

0,05 M Ca-oldat készítése — 2 mg Ca/cm³-. 5,0045 g CaCO₃-ot oldunk 12 cm³ cc. HNO₃-ban, majd 1000 cm³-re feltöltjük.

0,01 M Ca-oldat. (50 cm³ 0,05 M Ca-oldatot hígítunk 200 cm³-re.)

Vizsgálati módszer

Növényi vagy állati eredetű hamuból 0,100–2,000 g-ot oldunk 20 cm³ 1 : 4 kígítású salétomsavban, forralással. Az oldatot deszt. vízzel 100 cm³-re egészítjük fi, majd szűrjük. A bemérés mennyiségét úgy válasszuk meg, hogy a törzsoldat 2' ill. 5 cm³-e 0,4–2,0 mg Ca-ot tartalmazzon. Közöljük tájékoztatásképpen; paraj, sóska, saláta, zöldtakarmány esetén 0,500 g, gabonaféléknél 1,000 g, húseléknél 2,000 g hamu bemérése szükséges.

a A törzsoldatból 2 vagy 5 cm³-t 25 cm³-es centrifugacsőbe mérünk, és hozzáadunk 4 cm³ 1 : 4 ecetsav oldatot, 3 cm³ telített ammonium-oxalát oldatot, s – 6 csepp metilvörös indikátort, majd 1 : 2 ammonium-hidroxid ill. 1 : 4 ecetsav segítségével átmeneti színre beállítjuk (pH ~ 5,2). Egy óra állás után az oldatot centrifugáljuk, a csapadék feletti részt leöntjük, a csapadékot 2 cm³ 1 : 4 salétomsav oldatban feloldjuk. A salétomsavas oldatot kb. 100 cm³ deszt. vízzel titráló lombikba mossuk. Hozzáadunk 5 cm³ 20%-os TEA oldatot, 5 cm³ puffer

Élelmiszer megnevezése	Ca % a hamuban	A (7) irodalom által megadott Ca % a hamuban
Búza	2,32 2,51 2,61 2,50 2,71 2,87 2,64 2,37 2,18 2,33 2,47 2,54 2,22 2,30 2,16 2,10	2,19–2,67
Kukorica	0,87 0,67 0,76 0,86 0,70 0,91 0,69 0,70 0,77 0,75 0,85 0,71	0,77–1,46
Spenót	7,92 6,89 5,90 6,36 7,55 8,40	5,36–8,61
Sóska	7,26 7,55 6,40 6,50 7,30	3,02–7,60
Zöldbab	6,37 7,10 6,85	5,41–8,78
Zöldborsó	3,70 3,25 2,98	2,00–3,40
Uborka	3,40 2,80 2,92	1,67–3,33
Paradicsom ..	1,78 2,43 2,70	1,64–3,44
Marhahús (hátszín)	0,35 0,34 0,34	0,34
Sertéshús (comb)	0,46 0,55 0,41	0,37–1,12

* Megjegyzés: Az eredmények két párhuzamos vizsgálat számtani középértékét jelentik.

oldatot, 0,5 g KCN-ot, 0,4–0,6 g ftaleinkomplexon indikátort és 2 cm³ 1%-os oxin oldatot, majd 2,5·10⁻³ M EDTA oldattal maradandó színváltozásig titráljuk. A vizsgálathoz 10 cm³-es automata mikrobürettát célszerű használni.

A 2,5·10⁻³ M EDTA faktorozását 2 cm³ 10⁻² M Ca-oldattal végezzük el, a fent leírt módszerrel teljesen azonos körülmények között.

A növényi és állati eredetű hamuk vizsgálatában jó eredményt adó módszert talaj-minták kalciumtartalmának meghatározására is felhasználhatunk.

Talaj-vizsgálatokhoz szárított, őrlött, homogenizált talajból bemérünk 10 g-ot és hozzáadunk 20 cm³ 1 : 1 hígítású sósav oldatot. 30 perc keverés után egy éjszakán át állni hagyjuk. Másnap centrifugáljuk, szűrjük, majd 200 cm³-re feltöltjük deszt. vízzel. Továbbiakban a fent leírtak szerint járunk el.

Az eredmény számításának módja:

$$\text{Ca \%} = \frac{f \cdot a \cdot b \cdot 0,01}{c}$$

ahol: f = a 2,5·10⁻³ M EDTA oldat faktora

a = a titráláshoz fogyott 2,5·10⁻³ M EDTA oldat, cm³

b = a hígítási szorzószám (50 vagy 20)

c = a bemért hamu mennyisége, g.

Az eredmények értékelése

A vizsgálati eredményeket az 5. táblázat foglalja össze. A növényi és állati hamuból készült oldatok koncentrációját úgy választottuk meg, hogy azok 2, ill. 5 cm³-e 0,4–2,0 mg Ca-ot tartalmazzanak. Ilyen körülmények között a módszer reprodukálhatósága ± 0,004 mg Ca. A Ca-eredmények összevetése a (7) irodalom adataival jó egyezést mutatnak.

Előnye a módszereknek, hogy minden olyan vizsgálati mintánál, amelyben a Ca-tartalom természetes összetevőként szerepel, kellő pontossággal alkalmazható (még talajok esetében is). Ennek a módszernek pontossági, reprodukálhatósági adatait figyelembevéve az eljárás egyszerűsége miatt feltétlenül ajánlható a radioaktív Sr-90 mérésekor a Ca-tartalom meghatározásához. Tej- és csont-hamuból oxalátos leválasztás nélkül, közvetlen titráással végezhetjük el a meghatározást (1). Gabonafélék (búza, kukorica stb.), zöldségfélék (spenót, sóska, saláta, zöldbab stb.), húsfélék valamint takarmányok (szálas, siló) meghatározására az oxalátos leválasztással kombinált komplexometriás eljárást alkalmazhatjuk.

IRODALOM

- (1) *Borusné Böszörményi N.*: ÉVIKE 20, 97, 1974.
- (2) *Erdey L.*: Bevezetés a kémiai analízisbe. Térfogatos analízis. Bp., Tankönyvkiadó, 1965.
- (3) *Schulek E. - Szabó Z. L.*: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei. Bp., Tankönyvkiadó, 1973.
- (4) *Harley, J. H.*: Manual of Standard Procedures. New York, Health and Safety Laboratory. U. S. Atomic Energy Commission, 1967.
- (5) *Inczédy J.*: Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása. Bp., Műszaki K., 1970.
- (6) *Felix, M. - Bláha, K.*: Matematikai statisztika a vegyiparban. Bp., Műszaki K., 1964.
- (7) *Souci, S. W. - Fachmann, W. - Kraut, H.*: Die Zusammensetzung der Lebensmittel Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1973.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОМБИНИРОВАННЫЙ ОКСАЛАТНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В ОБРАЗЦАХ РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

H. Боруш - Бесермени и Й. Ковач

Авторы определяли содержание Са в золе продуктов питания растительного и животного происхождения оксалатным отделением комбинированного комплексометрическим методом. К комплексометрическому титрованию применяли измерительный раствор Е ТА, индикатор фталениового пурпуrolа, ТЕА, ФСН и оксин маскирующие вещества.

Изучали мешающие действия ионов разных металлов (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}). Для определения концентрации кислого раствора полученного из зола растительного или животного происхождения, авторы предлагают, чтобы испытуемый образец содержал с 2 и 5 см³ 0,4 - 2,0 мг Са. Репродуцируемость метода $\pm 0,004$ мг Са.

EINE MIT EINER FÄLLUNG MIT OXALAT KOMBINIERTE KOMPLEXOMETRISCHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES CALCIUMGEHALTES VON MUSTERN UNTERSCHIEDLICHEN URSPRUNGS

N. Borus - Böszörményi und J. Kovács

Der Calciumgehalt von Aschen von Lebensmittelmustern pflanzlichen und tierischen Ursprungs wurde mittels einer mit Fällung durch Oxalat kombinierten komplexometrischen Methode bestimmt. Bei der Komplexometrischen Titration wurde eine EDTA-LÖSUNG als Messlösung, Phthaleinpurpur als Indikator, und TEA, KCN und Oxin als Maskierungsmittel verwendet. Bei den Untersuchungen wurde die störende Wirkung verschiedener Metallionen (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ,

Mg²⁺ und Al³⁺) studiert. Bei der Auswahl der Konzentration der von Aschen pflanzlichen und tierischen Ursprungs bereiteten sauren Lösungen wird empfohlen, dass die zu untersuchende Lösung 0,4 bzw. 2,0 mg Ca in 2 bzw. 5 cm³ enthalte. Die Reproduzierbarkeit der Methode beträgt + 0,004 mg Ca.

COMPLEXOMETRIC METHOD COMBINED WITH PRECIPITATION BY OXALATE FOR THE DETERMINATION OF THE CALCIUM CONTENT OF SAMPLES OF DIVERSE ORIGIN

N. Borus – Bősörményi and J. Kovács

The calcium content of the ash of food samples of vegetable and animal origin was determined by a complexometric method combined with precipitation by oxalate. The complexometric titration was carried out with the use of a solution of EDTA as titrant, of phthalein purple as indicator, and of TEA, KCN and oxin as masking agents. In the course of the investigations, the interfering effect of various metal ions (Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ and Al³⁺) was studied. The sample to be analyzed should preferably contain 0.4 or 2.0 mg of calcium in 2 or 5 cm³ of the acidic solution obtained from the ash of the food sample of vegetable or animal origin. The reproducibility of the method is + 0,004 mg Ca.

KÜLFÖLDI LAPSZEMLE

HADORN H., ZÜRCHER K. és STRACK CH.

Cukorfajták gázkromatográfiás meghatározása mézben

(Gaschromatographische Bestimmung der Zuckerarten in Honig.)

Mitt. Leb. Hyg. 65, 198, 1974.

Szerzők a mézben levő cukrok szilil-étereit állították elő és gázkromatografálták. Modellkeveréket készítettek és megvizsgálták a módszer reprodukálhatóságát, majd 50 kereskedelmi mézmintát is kromatografáltak. A fon-

tosabb cukorfajták csúcsai tisztán jelentkeztek a kromatogramon, problémát jelentett, hogy a redukáló cukrok kettő, az α és β formának megfelelő csúccsal jelentek meg. A módszer reprodukálhatósága kielégítő, 95%-os statisztikus biztonság mellett a relatív hiba fruktóznál $\pm 1,6\%$, glükóznál $\pm 1,7\%$. A kromatogramok értékelése azt mutatja, hogy a mézben található di- és triszaharidok, mely utóbbiakat nem identifikálták. A raffinóz jelenlétét igazolták melibióz és fruktóz kimutatásával hidrolizált mézben.

Varga E. (Kaposvár)