

Húsiipari termékek zsírtartalmának meghatározása különböző módszerekkel*

MOLNÁR PÁL és NOVÉ LÁSZLÓ
Megyei Élelmiszerellenőrző Vegyvizsgáló Intézet, Szeged

és

Amt für Standardisierung, Messwesen und Warenprüfung der DDR**, Berlin

Érkezett; 1975. február 19.

Vizsgálatainkban összehasonlítottuk a húsiipari termékek zsírtartalmának meghatározására használatos extrahálásos (Soxhlet) módszert, a butirométeres módszert és a refraktométeres zsírmeghatározás módszert.

A módszer alapeve az, hogy minden zsír (olaj) törésmutatója megváltozik, ha azt megfelelő oldószerben oldjuk. Az oldat törésmutatója a zsír és oldószerének törésmutató értékei közé esik. Minél jobban eltér az oldat törésmutatója az oldószerétől és közeledik a zsíréhoz, annál nagyobb a zsírtartalom. A változás mértékéből ennek megfelelően pontosan kiszámítható az anyag, pl. a vizsgált húskészítmény zsírtartalma.

A zsírtartalom számításának alapja a folyadékelegyekre vonatkozó általános keverési szabály, melyet először *Hoek* alkalmazott (1):

$$g_1 \cdot r_1 + g_2 \cdot r_2 = g \cdot r$$

ahol

g_1 és g_2 a résztvevő anyagok súlyát,
 g az elegy súlyát,
 r_1 és r_2 a résztvevő anyagok refrakcióját,
 r az elegy refrakcióját jelenti.

Mivel r a törésmutatónak (n) és a sűrűségnek (d) függvénye, így *Gladstone* és *Dale* (1) szerint:

$$r = \frac{n-1}{d}$$

és

$$g_1 \cdot \frac{n_1-1}{d_1} + g_2 \cdot \frac{n_2-1}{d_2} = g \cdot \frac{n-1}{d}$$

* *Vitacikk.* A szerk. megjegyzése: szerzők cikke „döntő módszerként” a Soxhlet f. módszert javasolja. A cikk szerinti refraktométeres módszer rendkívül munkaigényesnek és hosszadalmasnak látszik. Az MSZ 5874/2-72 szabvány által leírt butirométeres szabvány-módszer - mely világszerte elismert - lényegesen gyorsabb és kevésbé vegyszerigényes.

** Az NDK Szabványosítási, Mérésügyi és Áruvizsgálati Hivatala.

Mivel $g/d = v$, ezért

$$v_1 \cdot (n_1 - 1) + v_2 \cdot (n_2 - 1) = v$$

Ha feltesszük, hogy a keverés ill. oldódás alkalmával nem történik térfogatváltozás, akkor $v_1 + v_2 = v$, ezért $v_1 \cdot n_1 + v_2 \cdot n_2 = (v_1 + v_2) \cdot n$, vagyis $v_1 = v_2 \frac{n_2 - n}{n - n_1}$

Ez a Gladstone és Dale térfogati elegyszabály, melynek alapján a refraktométeres módszerrel meghatározott zsirtartalmat kiszámíthatjuk. A lemért g anyag g_1 zsirtartalma (Zs) súly %-ban kifejezve,

$$Zs = 100 \frac{g_1}{g} \quad \text{vagy} \quad Zs = 100 \frac{v_1 \cdot d_1}{g}$$

v_1 -et helyettesítve

$$Zs = 100 \frac{v_2 \cdot d_1}{g} \cdot \frac{n_2 - n}{n - n_1}$$

ahol

- Zs = az anyag zsirtartalma;
- d_1 = a vizsgált zsír sűrűsége;
- v_2 = az oldószer térfogata;
- g = a bemért anyag súlya;
- n = az oldat törésmutatója;
- n_1 = a tiszta zsír törésmutatója;
- n_2 = az oldószer törésmutatója.

Hasonló eredményt kapunk Newton és Lorenz-Lorent (1) súlyszerinti elegyszabálya alapján levezetett egyenletek szerint is, melyek ismertetésére e cikkben nem térünk ki. A refraktometriás zsirtartalom meghatározások elvégzésére olyan oldószerrel kell gondoskodni, amely hidegen is könnyen, gyorsan és tökéletesen oldja a zsirt, egyéb anyagot nem old fel és nem lép reakcióba az anyagban levő vegyületekkel, azonkívül törésmutatója jelentősen eltér a vizsgálandó zsír törésmutatójától. Ilyen oldószer az 1-monobromnaftalin, amely 1,6440 törésmutató értékével, magas forráspontjával és jó zsíroldóképességével tűnik ki. Az NDK-ban igen elterjedten használják a xylamon nevű igen olcsó kereskedelmi keveréket, mely 80 %-ban 1-klórnaftalinból és 20 %-ban 1,2-diklórnaftalinból áll ($n_1 = 1,6362$) (2).

Vizsgálati módszerek

A Soxhlet féle zsíroldószerrel történő extrahálásos módszer és a butirométeres gyors meghatározási eljárás pontos leírását az MSZ 5874/2-72 1-es és 2-es lapja tartalmazza. A refraktométeres zsirtartalom meghatározást az NDK erre vonatkozó szabványa alapján (TGL 24704/5) a következőképpen végeztük el:

Eszközök

- Abbé-refraktométer vagy Zeiss-refraktométer
- Höppler-ultratermosztát
- Celofánfólia (7×7 cm nagyságú)

Vegyszerek

- Feltárási folyadék: 1 rész perklórsav 70%-os
1 rész foszforsav 85%-os
- Kalciumkarbonát
- Vízmentes nátriumsulfát
- Xylamon (80% 1-klórnaftalin és 20% 1,2-diklórnaftalin) vagy 1-monobrómnáftalin

A meghatározás menete

5 g anyagot 0,1 mg pontossággal celofánba mérünk. Ezután 5 cm³ feltárási folyadékot Erlenmeyer lombikba teszünk, hozzáadjuk az anyagot s a lombikot rázogatás közben kis láng fölött gyengén forrásban tartjuk, míg a fehérje anyag oldatba megy. Feltáráskor sötétbarnából-barnás ibolya elszíneződés jön létre 1–3 perc elteltével. Eközben egy felső majdnem víztiszta zsírréteg és egy alsó sötétszínű vizes réteg képződik. A még meleg, feltárt keverékbe bürettából 10 cm³ xylamont vagy 1-monobrómnáftalint adunk. Utána lezárjuk az Erlenmeyer lombikot és erősen rázzuk, majd a lombik tartalmát választóedénybe öntjük. A fázisok szétválása után, kb. 2 perc múlva leengedjük az alsó fázist. A felső zsíroldatot egy 25 cm³-es Erlenmeyer lombikba öntjük, 0,2–0,3 g Ca CO₃-ot adunk hozzá és rázogatjuk. Ezután 2–3 g vízmentes Na₂SO₃-on szárítjuk. Az oldat szűrése után a tiszta szűrlet néhány cseppjét 50 °C-ra beállított Abbé- vagy Zeiss-refraktométer prizmai közé visszük. A törésmutatót 20–30 mp múlva leolvassuk és ellenőrizzük az érték állandóságát.

A zsirtartalom kiszámítása

$$\text{Zsirtartalom \%} = 100 \cdot \frac{n_1 - n_x}{n_x - n_f} \cdot \frac{a}{E} \cdot K$$

n_1 = az oldószer törésmutatója 50 °C-on

n_x = az izolált zsíroldat törésmutatója 50 °C-on

n_f = a próbában található zsírok törésmutatója 50 °C-on
– ez egy standard érték – $n_D^{50} = 1,4558$

a = a felhasznált oldószere cm³

K = 0,918 xylamon esetén

0,926 1-monobrómnáftalin esetén

E = bemérés g-ban

Párhuzamos vizsgálat esetén a két mérés közötti eltérés nem lehet 1% zsirtartalomnál nagyobb.

Eredmények matematikai-statisztikai értékelése

A három módszert egyaránt három magyar és három NDK húsipari készítmény zsirtartalmának meghatározásához alkalmaztuk. Az első táblázatban a magyar, a második táblázatban az NDK készítmények vizsgálati adatait foglaltuk össze és feltüntettük a középértékeket (\bar{x}), a szabványeltéréseket (s) és középértékek eltéréseit ($\Delta\bar{x}$) a Soxhlet módszerrel kapott eredményekre vonatkoztatva.

A középértékeket és a szabványeltéréseket a következő képletek alapján számoltuk ki:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{és } s = \pm \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

ahol $n = 5$ és t 0,95 valószínűségi szintre táblázati érték.

A módszerek összehasonlításához elvégeztük az F - és t -próbákat. Az F -próba segítségével azt vizsgáltuk, hogy az összehasonlított módszerekkel kapott eredmények szórásának különbsége szignifikánsan különbözik-e vagy gyakorlatilag azonosnak tekinthető:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

1. táblázat

Magyar húspari készítmények zsírtartalmának meghatározására különböző módszerekkel (%)

Vizsgálat	Olasz felvágott			Füstölt kolbász			Soproni májas		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	32,90	33,0	32,44	38,51	38,0	38,34	27,28	28,0	28,18
2	32,73	33,0	32,57	38,63	39,0	38,71	27,56	28,0	27,85
3	32,84	33,0	32,66	38,59	38,0	38,34	27,79	28,5	28,18
4	32,89	32,5	32,57	38,67	38,0	38,34	27,49	29,5	27,85
5	32,84	33,0	32,66	38,65	38,5	38,71	27,62	28,0	28,18
\bar{x}	32,84	32,9	32,58	38,61	38,3	38,48	27,54	28,3	28,04
s	0,067	0,223	0,090	0,063	0,447	0,203	0,187	0,673	0,181
$\Delta\bar{x}$	—	+0,06	-0,26	—	-0,31	-0,13	—	+0,76	+0,50

a) Zsírdózszerrel történő Soxhlet módszer (MSZ 5874/2-72)

b) Butirométeres gyors eljárás (MSZ 5874/2-72)

c) Refraktométeres zsírtartalom meghatározás (TGL 24704/5).

2. táblázat

NDK húspari készítmények zsírtartalmának meghatározása különböző módszerekkel (%)

Vizsgálat	Jagdwurst			Teewurst			Leberwurst, fein		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	28,2	27,0	27,7	38,2	38,5	38,0	36,4	36,5	36,8
2	28,3	27,5	27,2	38,3	38,0	37,6	36,1	36,0	36,2
3	28,3	28,5	27,6	38,5	38,5	37,8	36,0	36,0	36,3
4	28,3	28,0	27,6	38,6	38,5	37,8	35,8	36,0	36,3
5	27,8	28,0	27,9	38,2	38,0	37,6	36,0	36,0	36,8
\bar{x}	28,18	27,80	27,6	38,36	38,30	37,76	36,06	36,10	36,48
s	0,217	0,570	0,255	0,182	0,274	0,167	0,219	0,218	0,285
$\Delta\bar{x}$	—	-0,38	-0,58	—	-0,06	-0,60	—	+0,04	+0,42

a) Zsírdózszerrel történő Soxhlet módszer (MSZ 5874/2-72)

b) Butirométeres gyors eljárás (MSZ 5874/2-72)

c) Refraktométeres zsírtartalom meghatározás (TGL 24704/5)

ahol s_1^2 minden esetben a nagyobb szórásérték. Amennyiben a számított F -érték nagyobb, mint a megfelelő táblázati érték, a szóráskülönbség az előre meghatározott valószínűségi szint (0,95) esetén szignifikáns. A középértékek termékenkénti összehasonlítására a t -próba alkalmas. A t -próba alkalmazandó képletet az F -próba eredményétől függően a füstölt kolbász kivételével, melynél korrekcióra volt szükség, valamennyi termékre a következőképpen választottuk meg:

$$t = \sqrt{\frac{(x_1 - x_2)^2}{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n}}} \text{ és } f = 2n - 2$$

f a szabadsági fokok száma.

A kapott F - és t -értékeket a hármas, négyes és ötös táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

A Soxhlet és butírométeres vizsgálatok F - és t -értékei

A vizsgált termék	F számított	F táblázati	t számított	t táblázati
Olasz felvágott	3,328 ($\alpha = 0,05$)	$F = 6,39$	0,577	$t = 2,306$ ($\alpha = 0,05$)
Füstölt kolbász	7,095*		1,436	
Soproni májas	1,583	$F = 15,98$ ($\alpha = 0,01$)	2,435*	$t = 3,355$ ($\alpha = 0,01$)
Jagdwurst	2 627		1 548	
Teewurst	1,505	$F = 53,43$ ($\alpha = 0,001$)	0,408	$t = 5,04$ ($\alpha = 0,001$)
Leberwurst, fein	1,005		0,290	

* szignifikáns

** erősen szignifikáns

*** nagyon erősen szignifikáns

4. táblázat

A Soxhlet és refraktométeres vizsgálatok F - és t -értékei

A vizsgált termék	F számított	F táblázati	t számított	t táblázati
Olasz felvágott	1,343	$F = 6,39$ ($\alpha = 0,05$)	5,200***	$t = 2,306$ ($\alpha = 0,05$)
Füstölt kolbász	3,222		1,368	
Soproni májas	1,033	$F = 15,98$ ($\alpha = 0,01$)	4,274**	$t = 3,355$ ($\alpha = 0,01$)
Jagdwurst	1,175		3,867**	
Teewurst	1,090	$F = 53,43$ ($\alpha = 0,001$)	5,454***	$t = 5,04$ ($\alpha = 0,001$)
Leberwurst, fein	1,347		3,182*	

* szignifikáns

** erősen szignifikáns

*** nagyon erősen szignifikáns

A butirométeres és refraktométeres vizsgálatok F- és t-értékei

A vizsgált termék	F számított	F táblázati	t számított	t táblázati
Olasz felvágott	2,478	F = 6,39 ($\alpha = 0,05$)	2,963*	t = 2,306 ($\alpha = 0,05$)
Füstölt kolbász	2,202		0,818	
Soproni májas	1,635	F = 15,98 ($\alpha = 0,01$)	1,677	t = 3,355 ($\alpha = 0,01$)
Jagdwurst	2,533		0,717	
Teewurst	1,641	F = 53,43 ($\alpha = 0,001$)	3,776**	t = 5,04 ($\alpha = 0,001$)
Leberwurst, fein	1,353		2,317**	

* szignifikáns

** erősen szignifikáns

*** nagyon erősen szignifikáns

A kapott eredmények matematikai statisztikai értékelése azt mutatja, hogy a Soxhlet módszerrel és a butirométeres gyors eljárással kapott zsirtartalom középértékei között csak a „Soproni májas” esetén szignifikáns a különbség, míg a Soxhlet és refraktométeres módszer eredményei között a „Füstölt kolbász” kivételével valamennyi termékre szignifikáns különbséget kaptunk. Ez részben a butirométeres módszer nagyobb szórására vezethető vissza, amely a hat termékre kapott legmagasabb átlagos szabványeltérés ($\bar{s} = 0,400$) is bizonyítja a Soxhlet ($\bar{s} = 0,157$) és a refraktometriás módszer ($\bar{s} = 0,196$) alacsonyabb átlagos értékeivel szemben. Másrészt a refraktométeres eljárással mért eredmények túlnyomó többsége egyenként is és átlagosan is alacsonyabbak mint a klasszikus Soxhlet-extrakcióval kapottak.

A negatív különbségek átlaga 0,39% zsirtartalom az általunk vizsgált húsiipari termékek esetén, amely még nem tekinthető lényeges szisztematikus eltérésnek. Figyelemre méltó, hogy a két májas termék refraktometriás zsirtartalma viszont 0,5%-kal ill. 0,42%-kal nagyobb mint a Soxhlet módszerrel mért zsirtartalom.

A Soxhlet extrakcióval elsősorban azért kapunk nagyobb értékeket, mert az anyaghoz mindig frissen odajutó oldószer mennyisége az extrahálandó anyagnak többszázszorosát teszi ki és a zsíron kívül oldatba tudja vinni a jelenlevő nehezebben oldódó zsírserű anyagok, pl. különböző sztearinek kisebb-nagyobb mennyiségét is. A Soxhlet extrakció és a refraktométeres eljárás eredményeinek különbözősége véleményünk szerint nem azt jelenti, hogy a 1-monobromnaftalin vagy a xylamon tökéletlenül oldja a zsírt, hanem annyit, hogy az tiszta zsíron kívül egyéb anyagot számbavehető mértékben nem old fel. Hasonló következtetésre jutott *Rudischer* (2) vizsgálatainak kiértékelésekor és hosszú vizsgálat-sorozatára eredményeként javasolta az NDK-ban a refraktométeres módszer szabványosítását.

Refraktométeres méréseinknél fűthető, kettősprizmás műszert használunk, mert a törésmutató nagymértékben függ a hőmérséklettől. A Zeiss-refraktométer érzékenysége rendkívül nagy, így feltétlenül szükségesnek tartjuk a Höppler-féle ultrathermosztát alkalmazását. Természetes, hogy az eredmény kiszámítási képletében szereplő sűrűség és törésmutató értékeket azonos hőmérsékleten kell megállapítanunk, de a felhasznált oldószernek is azonos hőmérsékletűek legyenek. Elemzési eredményeink megbízhatóságának növelésére célszerű a felhasznált oldószert mennyiségét egyszerű mérlegeléssel is ellenőrizni.

A három zsírtartalalom meghatározási módszer összehasonlítása, és a statisztikailag értékelt vizsgálati adatok alapján megállapíthatjuk, hogy lelkiismeretes végrehajtás esetén a refraktométeres módszer pontossága a Soxhlet extrakcióval közel egyenrangú, reprodukálhatósága a butirométeres módszernél jobb. Ezért a butirométeres meghatározás helyett javasoljuk gyorsmódszerként az üzemi és hatósági élelmiszerellenőrzés területén Soxhlet eljárás maradjon tehát döntő módszer, de gyors, rutinszerű vizsgálatokra alkalmas a cikkben leírtak szerinti gondossággal végzett refraktométeres módszerek.

IRODALOM

- (1) *Jakobey I.*: A refraktométeres zsírmennyiség meghatározások elmélete és gyakorlata. Egyetemi jegyzet. Szeged. 1948.
- (2) *Rudischer S.*: Z.U.L. 128, 1965.
- (3) *Bozy K. Z. és Rudzki, W.*: Qualitätskontrolle von Lebensmitteln nach mathematisch-statistischen Methoden. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1972.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРА В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗНЫХ МЕТОДОВ

П. Молнар – Л. Нове

Авторы сравнивали методы применяемых для измерения содержания жира мясных продуктов, а именно: экстракционный метод Сокслета, бутлометрический метод и рефрактометрический метод основывающийся на измерении показателя перелома. Авторы знакомят подробно принципиальные основы рефрактометрического метода, описание метаматематическо-статистической оценки результатов измерений. На основании полученных результатов установили, что рефрактометрический метод подходящий для определения содержания жира, но основные исследований необходимо осуществлять методом Сокслета.

BESTIMMUNG DES FETTGEHALTES VON PRODUKTEN DER FLEISCH-INDUSTRIE MITTELS VERSCHIEDENER METHODEN

P. Molnár und L. Nové

Verschiedene, zur Bestimmung des Fettgehaltes von Produkten der Fleisch-industrie dienende Methoden (Extraktion nach Soxhlet, Messung mit Butyrometer, Refraktometrie durch Messung des Brechungsindexes) wurden miteinander verglichen. Die theoretischen Grundlagen der refraktometrischen Methode und die Durchführung dieser Methode sind ausführlich beschrieben, und die mathematische-statische Auswertung der Messergebnisse ist dargestellt. Es wird auf Grund der Ergebnisse festgestellt, dass die refraktometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes geeignet ist, zur entscheidenden Untersuchungen aber als Soxhletsche Verfahren herangezogen werden muss.

DETERMINATION OF THE FAT CONTENT OF PRODUCTS OF THE MEAT INDUSTRY BY VARIOUS METHODS

P. Molnár and L. Nové

Various methods for the determination of the fat content of products of the meat industry (extraction according to Soxhlet, measurement by butyrometer, refractometry based on the measurement of the refractive index) were compared with each other. Fundamental principles, procedures and the mathematical-statistical evaluation of the measured data are described in detail. It was found on the basis of these results that the refractometric method is suitable for the determination of the fat content. However, for decisive determinations the Soxhlet method must be applied.