

Élelmiszerek hőokozta bomlásának vizsgálata derivatográfál

I. Fehérje vizsgálatok

LÓRÁNT BÉLA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

Érkezett: 1966. november 10.

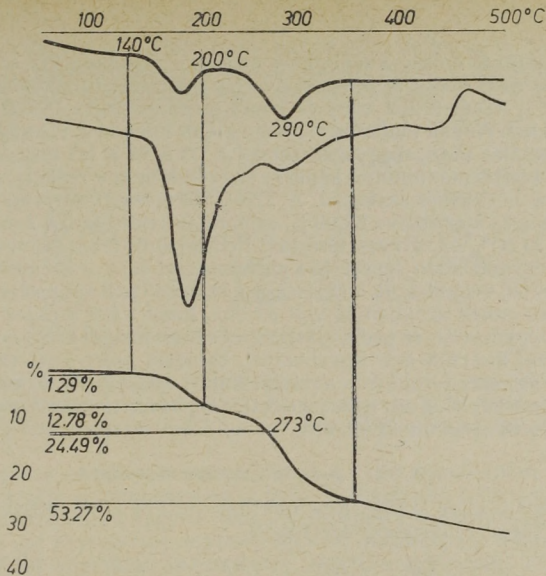
Élelmiszerkémiai vonatkozású probléma, hogy táplálékaink alapanyagai hogyan viselkednek hőkezelés hatására. A hőkezelés ugyanis a táplálékaink elkészítésénél sok esetben nélkülözhetetlen, viszont feltehető, hogy ennek következtében kémiai változás áll be táplálékaink több fontos építőkövébenél.

Az eddig nyert tapasztalatok szerint remény nyílt arra, hogy olyan derivatográfiai vizsgálatokba is belekezdhessünk, amelyek fényt deríthetnek aminosavak, fehérjék tulajdonságváltozására is a hőkezelés esetén. Problémát csak a kiindulási anyag jelentett, mert nyilvánvaló volt, hogy a fehérjék komplikált szerkezete miatt egy róluk készült derivatogram kiértékelése nehézséget fog jelenteni. Egy részletreakció lefolyására ugyanis csak akkor tudunk a derivatogramból következtetni, ha a vizsgált anyag molekulatömegét és a molekula szerkezetét ismerjük. E két adat, de főként az utóbbi a fehérjék nagyszámú aminosavkomponense és az aminosavak sorrendjének nagyszámú kombinációja miatt általában nem ismert. Egy korábbi irodalmi adat mégis segített ezt a problémát megoldani. Bruckner Győző még 1939-ben publikálta egy vizsgálatát a lépfene bacillusok tokanyagának az összetételével kapcsolatban, d. glutaminsavból álló polypeptidnek találta, ezt később elő is állította (1, 2). Ezt az anyagot alkalmasnak tartottuk modellként vizsgálataink céljára, mert a fehérjékhez közelálló anyagnak tekinthető, az aminosavkötései azonosak a fehérjék sav-aminocsoport kötésével, szerkezete ismert és a molekulatömegét is többé-kevésbé pontosan meg lehet határozni. Ennek alapján várható volt, hogy a polypeptid derivatogramjából a fehérjék hőokozta változására bizonyos következtetéseket le tudunk vonni. A vizsgálataink céljára ugyan nem jobbra, hanem balra fordított glutaminsavból készített polypeptidet bocsátottak a rendelkezésünkre, céljainknak azonban ez épp úgy megfelelt.

Célszerűnek tartottuk még előtanulmányként, ha e komplikáltabb molekulájú anyag vizsgálata előtt annak építőkövét, az l-glutaminsavat is derivatográfáljuk, arra számítva, hogy a két felvételben hasonlatosság lesz, s az utóbbiét a polypeptidénél felhasználhatjuk. Minthogy – legalább is véleményünk szerint – kedvező eredményeket kaptunk, feljogosítva éreztük magunkat kísérlet-sorozatunk befejezéséül egy fehérje vizsgálatára is. Eredményeinkről az alábbiakban számolunk be:

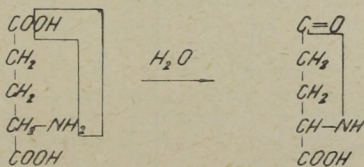
1. Az l-glutaminsav vizsgálata

A vizsgálat céljára lemért 0,5030 g glutaminsavat nem egymagában, hanem a cukrok vizsgálatánál használt inert anyaggal, alumíniumoxiddal keverve és lefedett tégelyben égettük el. A felfűtési sebesség 4,8 °C/perc volt.



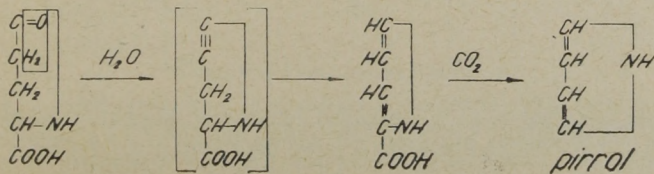
Az L-glutaminsav derivatogramja

A glutaminsav kismennyiségű tapadóvíztartalma 140 °C-ig eltávozott, e hőfoknál van a DTG görbe első maximuma. A változás a TG görbén is jól észlelhető, a rajta mért súlyvesztés 1,29%. E hőmérséklet után a DTA görbe nagy endotherm változásra utal, a következő DTG maximumig, amit 200 °C-nál találunk, a tapadóvízmentes anyagra számított súlyvesztés – 12,78% – kielégítően egyezik az egy molekula víz kilépésére számított 12,25%-os értékkel. A víz kilépésének valószínű lefolyása a következő:



azaz belső anhydrid, egy savamid keletkezett.

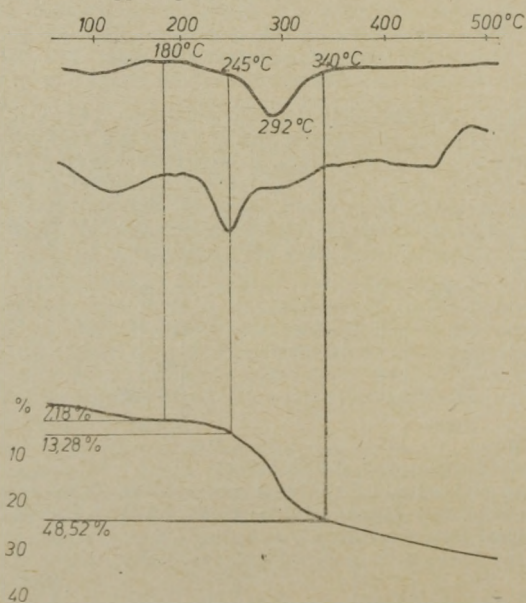
A következő maximumot 360 °C-nál jelzi a DTG görbe, a megfelelő és átszámított súlyvesztés a kiindulástól számítva 53,27%. Ennek okaként a következő átalakulást feltételeztük:



Ezek szerint ebben a lépcsőben még egy molekula víz kilépésével és egy dekarboxilezéssel kell számolnunk. Az erre számított súlycsökkenés a kiindulástól kezdve – tehát 2 mol vízre és 1 mol széndioxidra – 53,05%, jól egyezik a talált értékkel. Annak eldöntésére, hogy előbb lép-e ki a vízmolekula, vagy csak a dekarboxilálás után, magyarázatot ad a DTA és a TG görbe. A DTA görbén 270 °C-nál kisebb maximumot képezve fejeződik be egy reakció, innen kiindulván a TG görbe is egyenes szakaszú. A 273 °C-ig értékelt súlyveszteség tapadóvizmentes anyagra átszámítva 24,99%, azonosnak tekinthető a 2 mol vízvesztésre számított 24,50%-os súlyveszteséggel. Feltevésünk tehát helyes volt, a két vízmolekula egymás után lépett ki a glutaminsavból, s a széndioxid csak ezeket követi. Az első vízmolekula kilépésekor a számítottnál több súlyveszteséget kaptunk ugyan, ennek azonban az volt az oka, hogy a két szakasz nem különült el elég élesen egymástól, ez pedig a kiértékelés pontosságát csökkentette. A további bomlást nem kísértük már figyelemmel, egyrészt azért nem, mert ily nagy hőmérséklet úgysem fordul elő a táplálékaink elkészítésénél, másrészt a pyrrol krakkolásánál képződő anyagok ismeretlenek, felderítésük a szerves kémia feladata, munkaterületünkön kívül esik.

2. Az l-polyglutaminsav vizsgálata

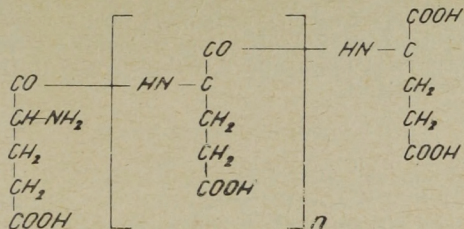
A polypeptidből 0,5008 g-ot mértünk le, s a glutaminsavhoz hasonló 5,3 °C/perc felfűtési sebességgel égettük el.



A polyglutaminsav derivatogramja

A glutaminsavhoz hasonló reakciókat feltételezve kiszámítottuk egy mol víz és egy mol széndioxid kilépésére eső súlyveszteséget. Ez a glutaminsavnál észlelt átalakulás második fázisának felelt meg. Az anyag molekulásúlyára vonat-

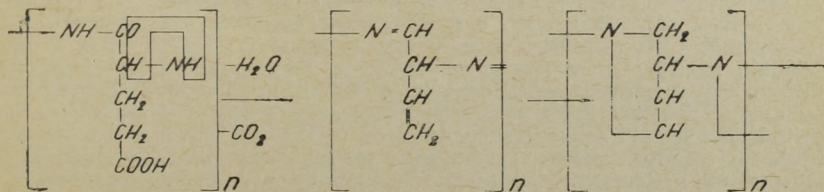
közöan azt a felvilágosítást adták, hogy alsó határa 6000, felső határa pedig 20 000 körül van. Ennek alapján átlagosan 13 000 körüli értéket vettünk fel, oly módon, hogy a polypeptid következő módon felírható:



képletében n értékét kb. 100-zal tettük egyenlővé. Az így nyert óriás molekula $n = 102$ esetében 13 188 molekulasúlyú. Erre számítva glutaminsavmolekulánként 13,93% súlyvesztéséget jelent 1 mol víz, s 34,04%-ot 1 mol széndioxid lehasadása.

A derivatogram kiértékelése szerint az első DTG maximumot 180 °C-nál találjuk, a hozzátartozó súlyvesztéség 7,18%. A megfelelő DTA szakasz endotherm, ezért feltételeztük, hogy a fenti, vízkilépésre számított érték felélel - 6,97%-kal - jól egyező súlyvesztéség fél-fél molekula víz kilépését jelenti építőelemenként. A következő maximumot 245 °C-nál találjuk, 13,28% súlyvesztéséggel jár, s ezt kielégítően egyezőnek tekinthetjük 1-1 mol vízkilépésre számított értékkel, főként, ha figyelembe vesszük azt, hogy a pontos molsúly ismerete hiányában átlagos értékre számoltunk, továbbá azt, hogy az ilyen polimer láncok az átlagérték körül ingadozó kisebb-nagyobb molsúlyú anyagok keverékei, ezeknél pedig az egyes reakciók derivatogramjukon nem különíthetők el oly pontosan, mint monomerjük esetében, ez viszont a leolvashatóság pontosságát befolyásolja.

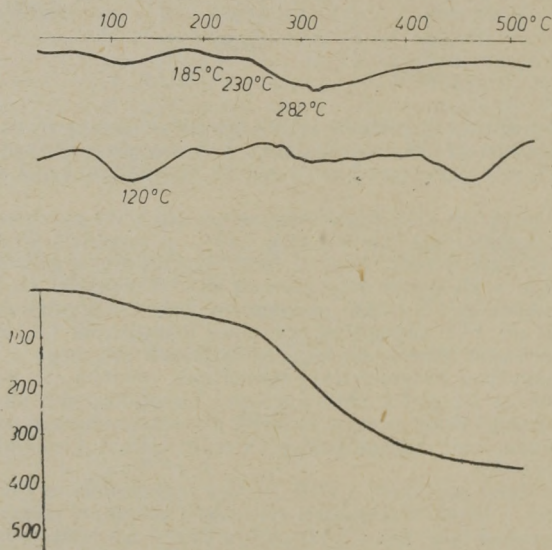
A vízkilépést egyébként a DTA görbe e szakaszának az endotherm volta is alátámasztja. A feltehető szerkezeti változást a következő maximummal kapcsolatban tárgyaljuk meg. Ezt a DTG görbén 240 °C-nál találjuk meg, a hozzátartozó súlyvesztéség 48,52%. A glutaminsav viselkedését ismerve kézenfekvő feltételeznünk dekarboxilálás miatti 1-1 mol széndioxid lehasadását. A széndioxidra számított érték 34,04%, ehhez adva a vízre eső 13,93%-ot 47,97% számított értéket kapunk, ez e fentiek figyelembevételével jól egyezik a talált 48,52%-kal. A víz és a széndioxid keletkezését a következőképp jellemezhetjük: azaz a glutaminsavnál kapott pyrrolgyűrű a polypeptidnél is kialakul. Feltételezésünket még a következőkkel támaszthatjuk alá:



1. a dekarboxilálást a monomernél is exotherm DTA szakasz jellemezte,
2. a 345 °C-nál levő maximumot egy minimum előzi meg, amelynek csúcsa 292 °C-nál fekszik. A megfelelő csúcs a monomernél 290 °C-nál található.

3. A kasein vizsgálata

Bár a glutaminsav és polypeptidje a vizsgálat során kiértékelhető eredményt adott, tisztában voltunk azzal, hogy a fehérjék komplikált szerkezetére messze-
menő következtetést egy derivatogramból még nem vonhatunk le. Mégis meg-
kíséreltük egy többszörösen tisztított kasein preparatum vizsgálatát, hogy képet
alkothassunk a hőmérséklet hatásáról. 0,5101 g anyagot égettünk el, az előzővel
egyező felfűtési sebességgel.



A kasein derivatogramja

Az eredmények szembeötlőbbek, ha a polypeptidével összehasonlítva közöl-
jük őket. Az utóbbinak az első maximumát a DTG görbén 180 °C-nál találjuk,
a kaseiné 185 °C-nál fekszik. E hőfokig a súlyvesztés a polypeptidnél 7,18%,
a kaseinnél 9,95%. A polypeptidnél 245 °C-nál egy mol vízkilépést állapítottunk
meg 13,28% súlynövekedéssel, a kaseinnél az ehhez közelálló hőmérsékletű
maximumot a polypeptidéhez teljesen hasonló futású DTG görbén 230 °C-nál
találjuk, 13,52% a hozzátartozó súlyvesztés. Figyelembevéve azt a körülményt,
hogy a glutaminsavnál nagyobb és kisebb molekulásúlyú aminosavak
alkotják a fehérjéket, feltételezhető, hogy a kasein eme súlyvesztését a kasein
építőelemeit képező aminosavakból lehasadó víz okozta, hiszen az aminosav-
egyedekre számított vízkilépés százalékban kifejezve lényegesen nem tér el a po-
lypeptidétől. Feltevésünk jogosultságát az a körülmény is alátámasztja, hogy a
DTA görbe e hőfokterületre eső szakasza hasonló futású mindkét anyag jelenlé-
tében, a vízkilépés maximumát jelző endotherm minimum a polypeptidnél 125 °C,
a kaseinnél 120 °C. A második fél molekula víz kilépését újra endotherm szakasz
jelzi, ennek minimuma a polypeptidnél 245 °C-nál van, a kaseinnél 220 °C-nál;

a kisebb hőfokeltéréseket viszont indokolja a két anyag szerkezetében levő különbség.

A kasein további bomlását nem tudjuk követni, ezen a hőfokterületen már annyira sokrétű a bomlás, hogy az egyes reakciók összefolynak. Megjegyezzük azonban – anélkül, hogy következtetést vonnánk le belőle –, hogy a polypeptid súlyvesztése 340 °C-nál 48,52% volt (eddig távozott el belőle egy mol víz és egy mol széndioxid), ugyanezen hőfokig a kaseiné 47,44%, az egyezés feltűnő.

Az eredmények értékelése

Az l.-glutaminsav; egy belőle készült polypeptid, és egy fehérje derivatogramjai alapján a következők állapíthatók meg:

1. a vizsgált glutaminsavnál előbb egy molekula víz hasad le 200 °C-ig, majd 270 °C-ig egy második molekula, hozzá hasonlóan viselkedik a

2. polypeptid, az l.-polyglutaminsav, amely építőelemeinként ugyancsak lead 245 °C-ig egy molekula vizet.

3. Az aminosav a két vízmolekula után 360 °C-ig egy molekula széndioxidot is lead, míg a

4. polypeptid 345 °C-ig veszíti el elemeinként az egy-egy széndioxid mól, s végül mindkét anyag elég. Figyelembevétel az ugyancsak vizsgált kasein adatait, az eddigi eredményekből véleményünk szerint egy ugyancsak aminosavakból álló fehérjelánc hőmérséklet emelés hatására bekövetkező viselkedésére azt a következtetést vonhatjuk le, hogy:

5. a savamid kötésnél a fehérjék is leadhatnak a $-CO-NH-$ csoportonként egy molekula vizet,

6. a láncon levő szabad karboxyl gyökök ezt követően széndioxidot veszíthetnek.

I R O D A L O M

(1) Bruckner Gy.: Magyar Chem. Folyóirat, 45, 131 (1939).

(2) Bruckner Gy.: Magy. Tud. Ak. Közl. Sect. VII. 3, 105, (1953).

ИСПЫТАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ ВЫЗЫВАЕМОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПОМОЩЬЮ ДЕРИВАТОГРАФА

Б. Лорант

Автор сообщает данные термически вызванных изменений образующихся при жарении и варении основных материалов пищевых продуктов полученных на основании испытаний проведенных дериватографом. В статью подробно занимается изменениями белков.

UNTERSUCHUNG DER DURCH HITZE VERURSACHTEN ZERSETZUNG DER NAHRUNGSMITTEL MIT DEM DERIVATOGRAPH. I. PRÜFUNG VON EIWISSSTOFFEN

B. Lóránt

Der Verfasser beschreibt auf Grund seiner mit dem Derivatograph durchgeführten Versuche die durch Hitze hervorgerufenen Veränderungen der Rohstoffe unserer Lebensmittel im Laufe des Bratens und Kochens. In der ersten Mitteilung bespricht er die Veränderungen der Eiweißstoffe.

DERIVATOGRAPHIC INVESTIGATION OF THE DECOMPOSITION BY
HEAT OF FOODS, I. INVESTIGATION OF PROTEINS

B. Lóránt

On the basis of investigations carried out by derivatograph, the changes in the basic materials of our foods during baking and cooking, due to the effect of heat, are presented by the author. In this first paper, the changes in proteins are discussed.

EXAMINATION AVEC LE DÉRIVATOGRAPHE DE LA DÉCOMPOSITION
CAUSÉE PAR L'ÉCHAUFFEMENT DES DENRÉES ALIMENTAIRES I.
EXAMINATION DES PROTÉINES

B. Lóránt

L'auteur fait connaître d'après ses recherches faites avec la dérivatographe les changements des matières premières de nos denrées alimentaires causés par l'échauffement au cours de la cuisson. Dans cette première communication il traite les changements survenus dans les protéines.

NAGY LAJOS GYÖRGY és
SZOKOLYI LÁSZLÓ

(*Neutronaktiválásos vizsgálatok*)

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
232 oldal. „Új Technika” sorozat

Az aktiválásos módszerek áttekintő ismertetése után a felaktiválás törvényszerűségeinek ismertetése keretében az aktiválás időtörvényeit, a neutronokkal végzett magreakciókat és reakciótípusokat, a felaktiválást meghatározó tényezőket és a versengő és zavaró magreakciókat ismerteti. A neutronforrások tárgyalása során a laboratóriumi neutronforrásokon és generátorokon kívül a reaktorokkal foglalkozik.

Mivel a felaktiválás célja minőségi és mennyiségi meghatározásra alkalmas radióizotóp előállítása, ismerteti az elválasztási és tisztítási műveleteket. A roncsolásos módszer kapcsán a hordozó technikát, az elválasztási módszereket és a minták aktivitásmérésre való előkészítését taglalja. Nagyon használhatóan, táblázatos formába foglalta össze az egyes elemek

meghatározásánál alkalmazott radio-kémiai módszereket. A mérőmódszereknél a detektorokkal és mérőberendezésekkel, a szcintillációs gamma-spektrumokkal, a mérések pontosságával, hibaszámítással, értékeléssel és az izotópok minőségi és mennyiségi meghatározásával foglalkozik.

Az aktiválásos módszer gyakorlatának tárgyalása után a könyv egyik legértékesebb része, „Az alkalmazások áttekintése” c. fejezet következik. Táblázatokba foglalja össze az aktiválásos módszer analitikai alkalmazásait, a nyomszennyezők meghatározását és a táblázatok használatára néhány gyakorlati példát is bemutat. A függelék a neutron reakciók és a neutron magreakcióval előállítható radioaktív izotópok táblázatos összeállítását tartalmazza.

A könyv igen nagy előnye a számos, jól összeállított, áttekinthető táblázat és a felölelt, nagyszámú irodalom, amelyek a könyvet gyakorlati szempontból is jól alkalmazhatóvá és értékesé teszik.

Kacs Kovics M. (Pécs)