

Gázkromatográfiás módszer takarmánykeverékek szintetikus antioxidáns tartalmának (BHT és EMQ) vizsgálatára I.

MONORISÁNDOR* és DRUCKER TAMÁS**

Érkezett: 1974. márc. 4.

A takarmányok előállításánál a szintetikus antioxidánsokat a keveréktakarmányokban spontán lejátszódó, káros hatású autooxidáció gátlása céljából használják fel (1). Védő hatásukat már csekély koncentrációban (0,010–0,025%) is képesek kifejteni. Ezáltal a takarmány oxidációra érzékeny komponensei, elsősorban a többszörösen telítetlen zsírsavakat tartalmazó lipidek és egyes vitaminok sokáig megőrzik természetes biológiai aktivitásukat (2). Hiányuk külsőleg a takarmány íz-, valamint szagromlását idézi elő. Az ilyen takarmányok etetése a felhalmozódott oxidációs termékek és avitaminózis következtében súlyos állatmegbetegedésekhez, esetleg elhulláshoz vezethetnek.

Az állatetetés kísérletek kedvező eredményei nyomán (3,4,5) az antioxidánsokat ma már a nagyüzemi állattenyésztésben előnyösen alkalmazzák.

A takarmányok antioxidáns tartalma meghatározott optimális értékhez van kötve. Ezt az optimumot az antioxidáns aktivitása, továbbá gazdasági szempontokon kívül, a kereskedelmi termékekben található toxikus szennyeződések káros hatása is befolyásolja. Az antioxidáns helyes adagolása és ennek ellenőrzése tehát fontos népgazdasági és állategészségügyi feladat.

Magyarországon a takarmányiparban 3 féle antioxidáns használata engedélyezett:

1. BHT(2,6-ditercier-butyl-p. krezol)
kereskedelmi termék neve: Ionol, Topanol OC
2. EMQ (6-etoxi-2,2,4,-trimetil-1,2-dihidrokinolin)
kereskedelmi termék neve: Matechint PD
3. XAX (6,6'-metilén-bis-(2,2,4,-trimetil-1,2-dihidroxikinolin).

Mind a külföldi, mind a belföldi takarmányok előállításánál a három antioxidáns közül a BHT-t és az EMQ-t már régebben használják. A kereskedelmi termékek minőségét megfelelő előírások szabályozzák (6). Az XAX antioxidáns hazai előállítású felhasználását ideiglenes forgalmi engedély biztosítja (7).

Munkánk célja az volt, hogy az első két antioxidáns keveréktakarmányokból történő minőségi és mennyiségi meghatározására gyors, egyszerű és az igé-

* Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék

** Országos Takarmányminősítő és Ellenőrző Felügyelőség, Budapest.

nyeknek megfelelő pontosságú módszert dolgozzunk ki. Ezen túlmenően arra törekedtünk, hogy a módszerek körülményeit – a többirányú vizsgálatok egyszerűsítése érdekében a lehetőségeknek megfelelően összehangoljuk.

Vizsgálati körülmények elvi szempontjai

A BHT és EMQ takarmányokból történő meghatározásával számos szerző foglalkozik. Ezek részben olyan spektrofotó-, ill. spektrofluorometriás módszert írnak le, melyek önmagukban nem nyújtanak elég szelektivitást, ezért a kivonatok extrakciós, vagy oszlopkromatográfiás előtisztítására van szükség. Lényegesen egyszerűbbek azok a módszerek, amelyekben a két antioxidáns meghatározása gázkromatográf segítségével történik (8,9,10,11). A műszer rutinszerű alkalmazása – vegyszer és munkaidőigény csökkenése miatt – drágasága ellenére is gazdaságos. E körülményeket figyelembe véve a BHT és EMQ vizsgálatához gázkromatográfiás módszert kerestünk. Az XAX vizsgálatához – nagy molekulásúlya és heterogén hatóanyagtartalma miatt – a gázkromatográfiás módszer nem alkalmas, ezért e célra spektrofotometriás vizsgálati módszert dolgoztunk ki.

BHT és EMQ meghatározása

Gázkromatográfiás módszer

Gázkromatográfiás vizsgálatokhoz Chrom–31. típusú gázkromatográfot, lángionizációs detektort (FID) alkalmaztunk. Oszloptöltésként: szilanizált CHROMOSORB W 100/120 hordozóra 5% Apiezon L kis tenziójú megosztó fázist használtunk.

Az elemzés paramétereit az 1. sz. táblázat mutatja. Elemzési adatok:

Kolonna:	6 mm belső átmérőjű, 2400 mm hosszú	} rozsdamentes acél
Vivőgáz:	nagy tisztaságú nitrogén	

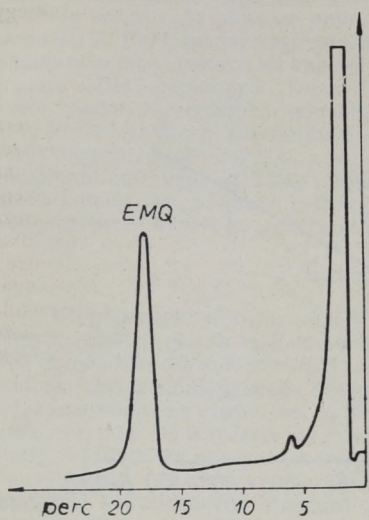
1. táblázat

Gázkromatográfiás vizsgálat fő paramétereit

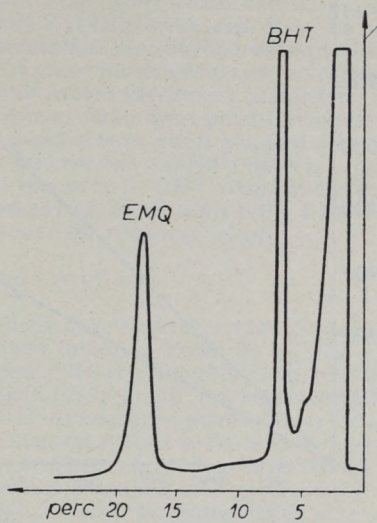
(Chrom–31))

Paraméterek	BHT	EMQ
Termosztát hőfoka	155 C°	175 C°
Injektor hőfoka	210 C°	210 C°
Retenciós idő	12, 16 perc	17, 92 perc
Korr. ret. térfogat	859 ml	1320 ml
Hidrogén áraml. sebessége	65 ml/perc	70 ml/perc
Levegő áraml. sebessége	550 ml/perc	550 ml/perc

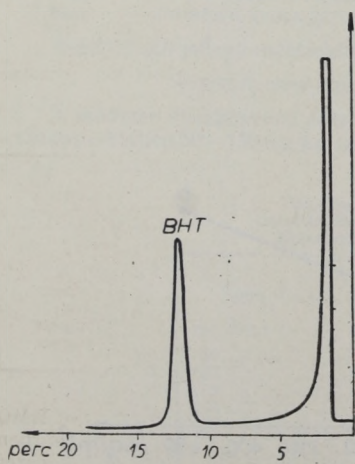
Ezen körülmények mellett a hazai takarmányiparban használatos EMQ hatóanyagtartalmú készítmény („Matechint PD”) standardként petroléterben oldva az 1-es ábrán látható kromatogramot adja. Az ábrán látható oldószert utáni első csúcs a kereskedelmi termékben szennyeződésként jelenlévő p. fene-



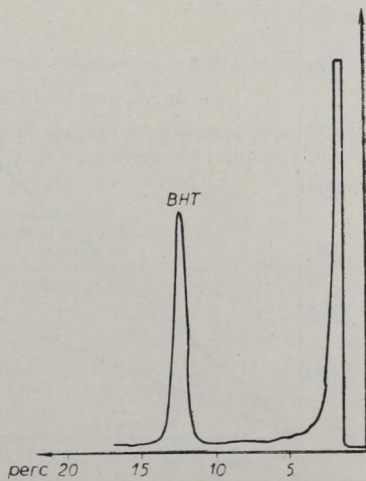
1. ábra



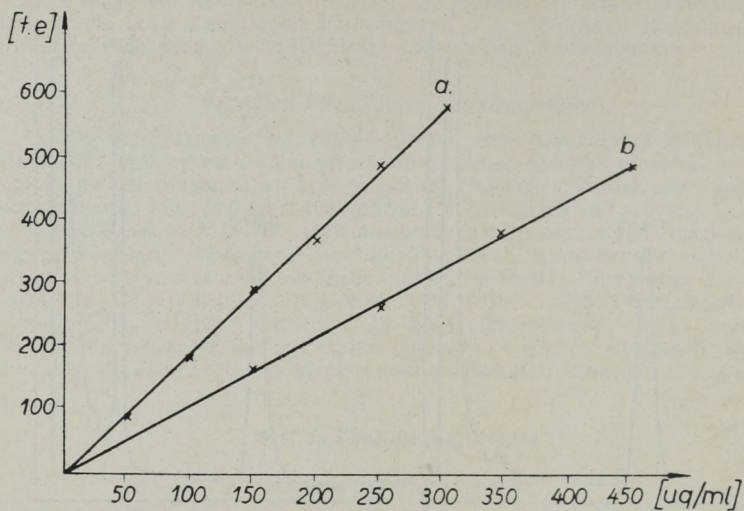
2. ábra



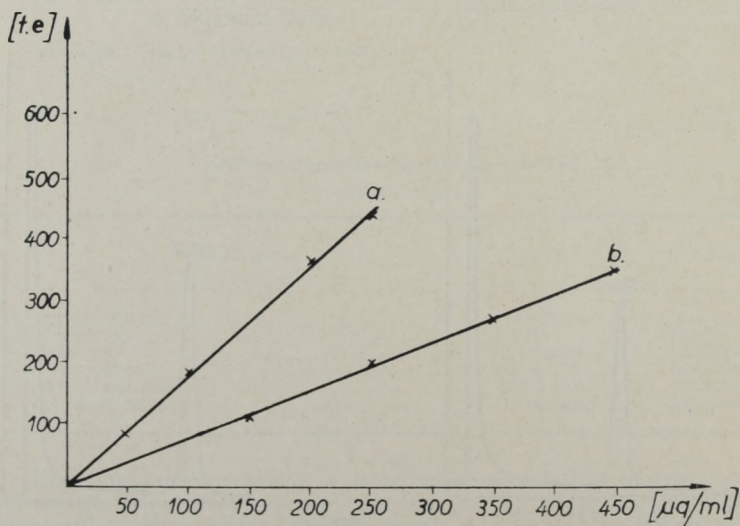
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra

tidin. Takarmánykeverékekből kivonása után nyert oldat kromatogramja a 2. ábrán látható. Az oldószer utáni csúcs a takarmánykeverék BHT tartalmát mutatja. A BHT mennyiségi meghatározásához alacsonyabb hőfokot (155 C°) alkalmazva jobb elválasztást kapunk. Ezt a 3. ábrán szemléltetjük, amely kromatogram a BHT hatóanyagú „Topanol” antioxidáns készítmény petroléteres oldatából készült. Keveréktakarmányok kivonása során nyert oldat kromatogramja a 4. ábrán látható. A csúcsterületeket (planiméteres mérés alapján) a koncentráció függvényében vizsgálva, a mérési eredmények alapján a lineáris kapcsolat megállapítható, mint az EMQ vizsgálat esetén az 5., BHT vizsgálat esetén a 6. ábrán látható. Az „a” jelzés 1:20-as érzékenység, a „b” jelzés pedig 1:50-es érzékenység esetén felvett koncentráció-csúcsterület viszonyát jelenti.

Vizsgálati módszer leírása

Vizsgálatainkhoz malac-, süldő- és kocatáp keveréktakarmányt használtunk, melyet előzőleg golyós malomban finomra őröltünk. Ebből 20 g ($\pm 0,01$ g)-ot 300 mm hosszú, 20 mm átmérőjű, csappal ellátott perkolátor csőbe töltöttünk, melynek aljára előzőleg kevés üvegyapotot helyeztünk. Nyhe tömörítés után folyamatosan addig engedtünk át 30-40 C°-os forrponitű petrolétert az oszlopon, amíg az a csap alá helyezett csiszolatos dugóval ellátott 20 ml-re kalibrált edény jelég töltődött. Az átfolyás sebességét úgy állítottuk be, hogy a feltöltődés 8-10 percig tartott. A kapott kivonathól 5 μ l-t injektáltunk be a gázkromatográfba. Megfelelő koncentrációjú standard oldat 5 μ l-ének kromatografálás után a két csúcsterületnek mérésével, a keveréktakarmány antioxidáns koncentrációját az alábbi összefüggés alapján számíthatjuk:

$$\text{Antioxidáns tartalom} = \frac{S_{tk} \cdot M_{cs}}{S_{tcs}} \quad [\text{mg/kg}]$$

ahol:

- S_{tk} = standard oldat antioxidáns tartalma μ g/ml-ben
 M_{cs} = minta csúcs területe
 S_{tcs} = standard csúcs területe

Tájékoztató jellegű mérésekhez a csúcsok magassága is felhasználható.

Visszanyerési százalékok és a szórások vizsgálata

A módszer visszanyerési százalékanak és szórásának mérését mindkét antioxidáns esetében 50–450 mg/kg takarmánybeli koncentráció tartományban elvé-

2. táblázat

Takarmánykeverékekbe adagolt
antioxidánsok visszanyerési százaléka
gázkromatográfiai vizsgálatoknál

Konc. mg/kg	Visszanyerés (%)	
	EMQ	BHT
50	100,0	95,3
150	91,9	95,0
250	93,1	94,2
350	98,4	96,7
450	96,6	96,8
Átlag	96,0	95,8
Szórás	3,1	1,15

geztük. Minták alapanyagaként olyan gyári keveréktakarmányokat használunk fel, amelyek a vizsgálandó antioxidánsot nem tartalmazták.

Ehhez megadott koncentrációban házilag kevertük hozzá a vizsgálandó antioxidánsokat. A minták vizsgálatát az előzőkben megadott körülmények mellett végeztük. A visszanyerési százalékokat és az átlagtól eltérő szórási eredményeket a 2. táblázat mutatja.

A táblázatból látható, hogy a takarmánykeverékekhez adott antioxidánsoknak 96%-a visszanyerhető. A visszanyerés mértéke a koncentrációtól lényegében nem függ, mert az egyes szórások mértéke mintegy 1–3% között ingadozik.

IRODALOM

- (1) *Scott, G.*: Atmospheric Oxidation and Antioxidant Amsterdam. 1965.
- (2) *Clement, G. G.*: Food Manufacture. London. Különszám: 10, 1966.
- (3) *Drinszkaja, L. M.*: Veterinarija. 47, 93, 1970.
- (4) *Astrup, H.*: Agrárírodalmi Szemle. 7753. 1964.
- (5) *Harmann, J.*: Gerontológia. 16, 247, 1961.
- (6) *Aczél, A., Selmeçi, Gy., Noske, O., és Marik, M.*: ÉVIKE, 18, 129, 1972.
- (7) O.T.E.F.: 541/1972. sz. ideiglenes forgalmi engedély.
- (8) *Alicino, N. J. – Klein, H. C., Quattrone, J. J., Choy, T. K.*: J. of Chromatography 12, 176, 1963.
- (9) *Takahaski, D. M.*: J. of the A. O. A. C. 49, 705, 1966.
- (10) *Denise, H.*: Chim. Anal. 53, 12, 1971.
- (11) *Keneth, T. H., Rose, L. C.*: J. Ass. Oil Chem. Soc. 47, 7, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКСИДАНТОВ В КОМБИКОРМАХ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВНТ И ЕМҚ В КОМБИКОРМАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ш. Монори и Т. Друккер

При производстве кормов всё больше значение приписывается вопросу сохранности. Авторы в статье сообщают быстрый, простой, довольно точный газохроматографический метод разработанный ими для качественного и количественного определения двуз антиоксидантов.

UNTERSUCHUNG DES GEHALTES VON FUTTERMISCHUNGEN AN SYNTHETISCHEN ANTIÖXYDANTIEN. I. UNTERSUCHUNG DES BHT- UND EMW-GEHALTES VON FUTTERMISCHUNGEN MITTELS EINER GASCHROMATOGRAPHISCHEN METHODE

S. Monori und T. Drucker

Bei der Herstellung von Futtern tritt das Problem der Lagerfähigkeit mehr und mehr in den Vordergrund. Es wurde eine rasche, einfache und den Anforderungen entsprechend genaue gaschromatographische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der genannten beiden Antioxydantien entwickelt.

INVESTIGATION OF THE CONTENTS OF SYNTHETIC ANTIOXIDANTS IN FEED MIXTURES. I.

INVESTIGATION OF THE CONTENTS OF BHT AND EMQ IN FEED MIXTURES BY GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD

S. Monori and T. Drucker

The problem of storability becomes ever more and more important at the production of feeds. For the qualitative and quantitative determination of two antioxidants a rapid, simple gas chromatographic method was developed whose accuracy meets the requirements.

ETUDE DES ANTIOXYDANTS SYNTHÉTIQUES DES FOURRAGES COMPLEXES. I. ETUDE, PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE, DE LA TENEUR EN BHT ET EMQ DES FOURRAGES COMPLEXES

S. Monori et T. Drucker

Lors de la production des fourrages la conservabilité passe de plus en plus au premier plan. Les auteurs décrivent dans la publication présente le développement d'une méthode de dosage, par chromatographie en phase gazeuse, de deux antioxydants. La méthode qui se prête également à l'analyse qualitative, est rapide et simple, et son exactitude correspond aux exigences.

KÜLFÖLDI LAPSZEMLE

EHLIES, H., HAMMERLING, A.

60% nyersárpa-hányad feldolgozásá- nak tapasztalatai a sörgyártásban

(*Ergebnisse Verarbeitung von 60 Prozent
Rohgerste bei der Bierwürzegewinnung*)

Die Lebensmittel - Industrie, 20, 308,
1973.

Laboratóriumi és üzemi kísérletek során a sörgyártáshoz 60% nyersárpát és 40% malátát használtak. Az infúziós eljárásnál jobban alkalmazható, mint a hagyományos (főzéses) esetben.

A kísérletek igazolták, hogy a megfelelő enzimidagolás, a műszaki és technológiai paraméterek betartása

mellett a végerjedési fok túlzott esése megakadályozható anélkül, hogy a kapacitás csökkenne.

Végül a sör érzékszervi tulajdonságai jelentősen javulnak.

Az infúziós eljárás *előnyei*: - Az enzimaktivitás jobb hasznosítása, a főzésnél fellépő károsodás kimarad.

- Könnyű a folyamat programozása.

- A hő és villamos energia felhasználás alacsonyabb.

Az infúziós eljárás *hátrányai*:

- Nagyobb követelményt támaszt az aprítás terén.

- A végerjedésfok tartása nagy figyelmet igényel.

Takács T. (Győr)