

Étkezési zsiradékok analitikája*

(Szemelvények az étkezési zsiradékok analitikája köréből.)

JÁKY MIKLÓS

Növényolaj és Háztartás Vegyipari Kutató Intézet, Budapest.

Érkezett: 1958. április 30.

A zsiradékanalítika a legutóbbi években nagy fejlődésen ment és jelenleg is megy keresztül. Vonatkozik ez elsősorban az étkezési zsiradékokra, melyeknek minősítésénél új szempontok jönnek tekintetbe, ezek főképpen táplálkozásélettani, zsiradék-stabilitási jelentőségűek. A legrégibb időkben csupán érzékszervi és egyszerűbb fizikai módszerek álltak a zsiradékanalítika rendelkezésére (szín, szag, íz, fajsúly, olv. p., derm. p., oldhatóság stb.). Fontos szerepet játszott a színmérés, különösen a növényi zsiradékoknál, a finomítási technológia fejlődésével azonban elvesztette jelentőségét, miután bebizonyosodott, hogy a színanyagok főképpen természetes kísérő anyagok, melyek a finomítás fázisaiban a zsiradékból eltávoznak.

A zsiradékanalítika ezen első történelmi szakaszában a *Chevreul* iskola vitte a főszerepet.

Ezután következett az „értékjellemzők” kora. Ebben az időben az osztrák vegyészek működtek legeredményesebben: *Hehner*, *Köttstorfer*, *Reichert*, *Meissl*, *Hübl*, *Hanus*, *Hazura* és *Benedikt*, ezeknek még manapság is érvényes analitikai módszereit ismerjük és alkalmazzuk.

A következő fejlődési szakaszban rendszereztek a vizsgálati módszereket és fontossági sorrendet állítottak fel. A fontosabb kémiai értékjellemzőket két csoportra osztották: 1. acimetrikus értékjellemzők, ilyenek a savszám (Ssz), elszappanosítási (Köttstorfer) szám, észter szám, Reichert—Meissl szám, A és B szám, vajsavszám stb.; a második csoportba az ún. „enometrikus” értékjellemzőket osztották, melyek a zsiradék telítetlenségi állapotára adnak felvilágosítást. Ide tartoznak a jódszám, hidrogénjódszám, diénszám, polibromidszám és rodánszám. A rodánszám bevezetésével indulhatott meg a szisztematikus zsiradékanalízis felé a törekvés, amennyiben *Kaufmann* klasszikus kísérletei és számításai alapján most már a zsiradékokat alkotó zsírsavak minőségi és mennyiségi összetételét meg lehetett állapítani. Ez a *Kaufmann* által „enometria”-nak nevezett analitikai terület már új szempontok érvényesülését tette lehetővé a zsiradékok minősítésénél (száradó, nem száradó, félig száradó, a domináló zsírsav szerinti zsiradék csoportosítás stb.).

A további fejlődés során, eddig mérsékelt sikerrel vezették be a zsiradékokat alkotó gliceridek analitikai szétválasztását. E téren főképpen *Böhmer* és *Hilditch* fejtettek ki úttörő munkásságot. Nem lehet vitás, hogy a zsiradékoknak gliceridkomponensek szerinti osztályozása és értékelése ismét új területet fog nyitni a zsiradékok minősítésénél.

A legújabb időkben az érdeklődés középpontjába a korszerű fizikai módszerek kerültek. A frakcionált desztilláció és kristályosítás (főképpen mély hőmérsékleteken) terén elért eredmények amerikai kutatók neveihez fűződnek. A konjugált zsírsavak jelenlétének felfedezését a természetes zsiradékokban az abszorpciós spektrografia alkalmazása tette lehetővé és ugyancsak ennek a módszernek fontosságát emelték az izolált kötésű telítetlen

* A Magyar Tudományos Akadémia élelmiszeripari szakbizottságában elhangzott előadás (Szerk.)

zsírsavak minőségi és mennyiségi meghatározására kidolgozott analitikai módszerek. E téren legtermékenyebben a *Kaufmann* iskola működött és működik.

Egészen különleges szerepet játszik legújabban a zsiradékvizsgálatoknál két analitikai irány: a papírkromatografia és a radiometria. E téren is *Kaufmann* és munkatársai végeztek és végeznek úttörő munkát.

E rövid történeti áttekintés után szeretném a zsiradékanalitika jelenlegi helyzetét a lényegesebb vizsgálati módszerek és módosított eljárások rövid ismertetésével jellemezni.

A zsiradékok minőségi jellemzésére régebben bevezették pl. azok alkoholban való kritikus oldási hőmérsékletét. Ez az ún. *Crismer* szám, mely bizonyos zsiradékcsoportokra jellemző. A 90%-os alkohol a legtöbb zsiradékot csak az alkohol forróján felüli hőmérsékleten oldja fel. Ezen értékszámot behatóbban vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy az irodalomban ismertetett módszer szerint dolgozva megbízhatatlan eredményeket kapunk. Ennek okát abban láttuk, hogy *Crismer* az egyik lényeges tényező, a vizsgálendő zsiradék szabad zsírsavtartalmát figyelmen kívül hagyta. Számos kísérlettel megállapítottuk ugyanis, hogy az alkohol-oldási hőmérséklete a zsiradékot alkotó zsírsavak minőségétől a kritikus oldási hőmérséklet a szoba temperaturát is elérheti. A *Crismer* szám tehát csak úgy adhat reális képet és kiértékelhető eredményt, ha a vizsgálendő zsiradék szabad zsírsav tartalmát egészen kis konstans értéken tartjuk.

Kritikai vizsgálat tárgyává téve az elszappanosítási (*Köttstorfer f.*) számot, megállapítható, hogy a hivatalos módszer előírásainak legszigorúbb betartása mellett is 2—10 egységnyi eltérésben kapjuk meg az értékeket és exakt vizsgálatokra a módszer nem alkalmas. Miután *Kaufmann* és *Baltes* megállapították, hogy az elszappanosítási szám nemcsak egyes zsiradékcsoportra jellemző érték (a zsírsavak átlagos molekulásúlyának növekedésével az elszappanosítási szám csökken pl. repecolaj 170, arachisz olaj 195), hanem fontos adat a zsiradékokat alkotó zsírsavak átlagos molekulásúlyának az összes és a szabad zsírsavak, trigliceridek és glicerin mennyiségének kiszámításánál, az elszappanosítási szám jelenleg alkalmazásban levő módszerét is exaktabbá kell tenni. Ez tulajdonképpen meg is történt a *Grossfeld-f.* módszer kidolgozásával, melynek hibahatára $\pm 0,1\%$. A módszer a *Köttstorfer* eljárás durvább hibaforrásait küszöböli ki azáltal, hogy tekintetbe veszi a titrálendő szappanoldat hidrolitikus bomlását, PH értékét, és a lúgfelesleget is konstans értéken tartja, továbbá az elszappanosításhoz szükséges alkoholos KOH-t nemcsak térfogat, hanem súly szerint is leméri, azaz a megfelelő korrekciós értékeket megállapítja és számításba veszi.

A zsiradékok törésmutatója meghatározott hőmérsékleten szintén jellemző érték lehet nemcsak a zsiradék minőségének megítélésénél, hanem a zsiradék állapotának (autoxidációs fokozat, avasság, romlottság stb.) a véleményezésénél is.

Thieme kísérletei szerint a refraktometriás mérés lényegesen jobb és több oldalú értékelésre adhat támpontot, ha a zsiradékok törésmutatóját az olvadáspont alatti hőmérsékleteken mérjük és a folyékony fázisnak különböző hőfokon mért értékeit diagramban ábrázoljuk. A görbék alapján az egyes zsiradékok minőségbelileg és állapotuknak megfelelően is jobban értékelhetők mint egy-egy számadattal közölt törésmutató érték alapján. A görbék alapján következtetni lehet a zsiradékok termikus kezelésénél bekövetkező változásokra (kristályosodási folyamat, zsirkeményítés, átészterezés stb.). *Thieme* és *Kaufmann* újabban kidolgozták az ún. olvadási

refraktometriás mérések mellett a zsiradék szilárd fázisának a refrakciós mérési lehetőségét a hőmérséklet változás függvényében és ilyen módon a zsiradékok konzisztenciájára alkalmasabb és realisabb értékjellemzők megállapítása vált lehetővé, mint egyszerű penetrációs értékkel való jellemzéssel.

A vizsgálat azon alapszik, hogy a konzisztens zsiradékból a szilárd fázist meghatározott konstans hőmérséklet mellett sajtolással különválasztjuk a folyékony résztől, Abbé-féle refraktométer prizmájára felkenik a szilárd részt és emelkedő hőmérséklet mellett mérik a törésmutató értékek változását. A hőmérsékletet az ún. tiszta olvadáspontig emelik, e fölött a törésmutató érték bizonyos meghatározott hőmérsékletre való redukciónak értéke már nem változik. A hőmérséklet függvényében felvett görbék nemcsak azt teszik lehetővé, hogy annak egyes pontjaihoz tartozó hőmérsékleteken a szilárd fázis mennyiségét számíthassuk ki, hanem képet nyújtanak arra is, hogy a zsiradékokban milyen mennyiségi megoszlásokban szerepel a nagyobb és kisebb olvadáspontú szilárd rész és ezek az értékek az eredeti zsiradék konzisztenciájára közvetlenül jellemzőek és mértékadók. Természetesen hivatkozni kell *Kaufmann* megállapítására, mely szerint egy zsiradék konzisztenciája egy-egy adattal nem jellemezhető kielégítően, mivel ez komplex hatások függvénye, melyek között szerepet játszik a viszkozitás, plaszticitás, elaszticitás, nyújthatóság, szakítási szilárdság, szelelelési szilárdság, alakíthatóság, kenhetőség stb.

A vizsgálati módszerek módosításával kapcsolatban foglalkozni kell a jódszám kérdéssel. A zsiradékok enometrikus és spektrografikus vizsgálatánál nélkülözhetetlen a jódszám érték ismerete. E szám jelentősége nagyon fontos a zsiradékok minősítésénél, ennek egyik bizonyítéka, hogy nagyon sok módszert dolgoztak ki és vezettek be. (*Hübl, Hanus, Wijs, Winkler, Kaufmann, Rosenmund* és *Kühnheim, Margosches, Mc Llhinney* stb.). A jelenlegi szabvány előírások a *Wijs, Kaufmann* és *Hanus* eljárásokat vezették be, mint legmegbízhatóbbakat mind külföldön, mind hazánkban.

Ezek a módszerek azonban többé-kevésbé bizonytalanok, mert a halogén kötés pl. konjugált kötési telítetlen zsírsavaknál nem tökéletes; erősebben ható halogének addicionálás mellett szubsztitúció formájában is hatnak. A jelenleg alkalmazott eljárások közül a *Hanus, Kaufmann* és *Wijs* módszer a legkevésbé bizonytalan, viszont a kémszerek készítése igen nagy gondosságot igényel. Legexaktabbnak a hidrogénes módszer tekinthető, mert bebizonyosodott, hogy az előírt hidrálási körülmények betartása mellett valóban csak a telítetlen kötések telítődnek, a keto- és oxicsoportok nem. Ez a módszer mégsem terjedt el, mivel komplikáltabb berendezést kíván és körülményes.

Legújabbban *Kaufmannék* kidolgozták a radiometrikus papírkromatografiával kombinált eljárást. A módszer lényege, hogy 131-es tömegszámú jódot jódmobromid alakban hozzuk össze a kromatografiai papírra felvitt 20—60 γ -nyi vizsgálálandó zsiradék-folttal. A reakció befejezését jól indikálja a folt megsárgulása. Ezután a feles kémszer kimosása következik 10%-os etilalkoholos vízzel, majd szárítás után *Frischke* és *Hoepfner FH 44-es* mérőműszerrel mérjük 5 percen keresztül a reakcióban részt vett izotóp jód sugárzási impulzus számát és 1 percre vonatkoztatott átlagra számítjuk az impulzus számokat, majd az így kapott értéket a Gauss-féle hibaelméleti képlettel korrigálva megkapjuk a jódtartalommal arányos valós értéket. Az impulzus szám- és jódszám érték grafikusán ábrázolva egyenest ad, melynek alapján a jódszám kiszámítható.

A módszert még nem volt módunkban kipróbálni, nem foglalkozik az

irodalom a kritikai értékeléssel sem, de feltehető, hogy az eljárás pontosabb, megbízhatóbb és reprodukálhatóbb eredményeket szolgáltat és kellő felkészültséggel lényegesen előnyösebben használható, mint az eddigi jódszám módszerek. Az enometriás zsiradék-analízis további két fontos értékszám a rodán és diénszám. E két értékjellemző közül a rodánszám meghatározására még mindig egyedül a *Kaufmann*-féle módszer ismeretes. Ez a módszer azonban igen nehézkes. A parciális jódszám módszerrel *Kaufmann* könnyíteni iparkodott a nehézségeken, de ez a módszer viszont zsiradék minőségektől függően $\pm 2-5$ egységnyi pontatlanságú eredményeket ad és csak úgy használható, ha minden zsiradékfajtára modellgörbét veszünk fel.

Az enometriás zsiradék-analítika előfeltétele tehát a jódszám, rodánszám, diénszám, a telített zsírsavak mennyiségének és az el nem szappanosítható részek mennyiségének ismerete. Ezen adatokból kiszámítható az olaj, linol, linoléin, likán és eleosztearinsav, valamint a glicerinnaradék %-os mennyisége.

Mint említettük, egészen új irányt jelent a zsiradék-analitikában a papírkromatografia. E téren is *Kaufmann* vezetett és végez úttörő munkát, de jelenleg már más szakemberek is foglalkoznak behatóbban papírkromatografiai vizsgálatokkal. Hazánkban is megindult ilyen irányú munka és több értékes eredmény is született.

Egyelőre inkább a kutatási vonalon jelent nagy előnyt a papírkromatografia, amennyiben igen kis anyagmennyiségekből megállapítható egy zsiradék zsírsavösszetétele mind kvalitatíve, mind kvantitatíve, megállapítható a szabad zsírsavak mennyisége és minősége. Ilyen irányú mérésekkel kitűnt pl., hogy a nagy olajsavtartalmú zsiradékok szabad zsírsavjainak zömét — mint eddig hitték — nem olajsav, hanem linol, esetleg linoléinsav képezi. Ebből következik, hogy nem reális a savszámból való szabad zsírsav mennyiségét általában olajsavra számítani. Könnyűszerrel kimutathatók és identifikálhatók a mono és digliceridek, a konjugált zsírsavak, a foszfátidok, szterinek és olajvitaminok, valamint lipokrómok.

Külön területet jelent a gliceridek papírkromatografiai vizsgálata. Ezen a területen még kizárólag tapogatózó kísérleti munka folyik és legfeljebb kezdeti sikerekről lehet beszámolni.

Eddig még nincs tudomásunk arról, hogy papírkromatografiai vizsgálati módszerek hivatalosan bevonultak volna a szabvány módszerek közé, de már most meg lehet állapítani, hogy rövidesen nagy segítséget fognak nyújtani a zsiradékok minősítési vizsgálatainál és értékelésénél és sok bizonytalanságra fognak fényt deríteni. Például kevert zsiradékoknál (hamisításoknál) az idegen zsiradék kimutatását. Tudjuk, hogy jelenlegi vizsgálati módszereinkkel sokszor milyen nehéz feladat egy kis mennyiségben jelen — levő idegen zsiradék kimutatása. Papírkromatografiaival idegen zsiradékokkal 5—10%-ban fertőzött zsiradékokban az idegen alkatrész jelenlétét könnyűszerrel teljes bizonyossággal aránylag rövid idő alatt meg lehet állapítani. Ugyanis mindenfajta zsiradéknak még akkor is jellegzetes zsírsav-kromatogramja van, ha zsírsav összetételük esetleg hasonló is egymáshoz (pl. napraforgó és tökmag olaj, vagy len és perilla, ember-zsír és lózsír, libazsír vagy kacsazsír stb.). Kis mennyiségű idegen zsiradék jelenlétében az eredeti kromatogram eltorzulását jól meg lehet figyelni.

A zsiradék-analítika nagy fejlődése természetesen újabb minősítési szempontokat is előtérbe hozott. Különösen az étkezési zsiradékok esetében figyelemre méltók ezek a szempontok.

A legtöbb országban pl. finomított sertészsírt étkezési célra forgalomba hozni nem szabad. *Kaufmann* vizsgálatai szerint ezt a kérdést fiziológiai

szempontok döntik el, ugyanis a finomítás alatt a derítőföldes kezelésnél a zsiradékban konjugált izomer zsírsavak keletkeznek, melyek valószínűleg karcinogén hatásúak, de mindenesetre a vérképet kedvezőtlenül befolyásolják, tehát az anyagcsereforgalomban zavart okoznak. Megállapításukra jelenleg legalkalmasabb a spektrofotometrikus vizsgálat, amennyiben kifogástalan sertézsírnál 215 μ hullámhossznál a görbe meredeken esik, míg raffinált sírnál 220—230 μ között maximum van.

A nyers sertézsír tájékoztató vizsgálatára jól beváltak a Keller-féle módszer, mely azon alapszik, hogy a nyerszsírban jelenlevő mikroszkopikus sejt-fosztlányok AgNO_3 -al jól látható barna csapadékot adnak (színezüst). Ez a reakció egyúttal a legjobb természetes antioxidáns jelenlétét is indikálja, tehát két oldalról is a zsiradék finomítatlanságát bizonyítja.

A sertézsír nem finomított állapotára lehet jellemző az oxidációs érzékenység meghatározásával kapott érték. Itt *Swift* gyorsavasító készülék hiányában legjobb *Schultz* módszerét használni (petricsészében 5—10 g zsiradék 105° C-on tartva és időnként vizsgálva). A *Lea* vagy peroxid-számok vizsgálatát a kísérletsorozatban legtanácsosabb a *Täufel—Serzisko* javított kolorimetrikus módszerével vizsgálni (*Täufel-f.* munkában).

További szempont a sertézsírban esetleg jelenlevő idegen zsírok kimutatása. Főképpen faggyú vagy keményített növényi olaj lehet az idegen komponens. Ezek jelenléte már 5% mennyiségben is határozottan megállapítható a *Thieme—Kaufmann f.* többfázisú refraktometriával.

Vajhamisítások kimutatására legújabb módszer az *Antoniani* féle, mely a *Reichert—Meiss* és *Polenske f.* számok meghatározásán alapszik azzal a módosítással, hogy a desztillátum különböző frakcióinak illósav értékei között tisztá vaj esetében konstans arány állapítható meg.

Növényi étkezési olajnál új minősítési szempont lehet a biológiai értékűség. A klasszikus módszerekkel raffinált olaj lehet tetszetős, kellemes ízű és szagú, de biológiailag hatásos természetes kísérőanyagok tekintetében csökkent értékű.

A biológiai értékűségre az el nem szappanosítható részből a szterinek, lipokrómok és vitaminok mennyiségéből esetleg az eredeti olaj foszfatid-tartalmából lehet következtetni. Itt is jó szolgálatot tesz már a papírkromatografia. Természetesen legexaktabb eredményt az állatkísérletek adnak.

IRODALOM

- Kaufmann, H. P.*: F. S. 52, 210, 1950.
Kaufmann, H. P.: F. S. 52, 713, 1950.
Schlenker, E.: F. S. 53, 191, 1951.
Kaufmann, H. P.: F. S. 53, 253, 1951.
Würziger és Lindemann: F. S. 55, 190, 1953.
Baltes, H.: F. S. 55, 517, 1953.
Thieme, J. G.: F. S. 56, 286, 1954.
Kaufmann, H. P. és *Thieme, J. G.*: F. S. 56, 990, 1954.
Täufel, L. és *Vogel, R.*: F. S. 57, 393, 1955.
Kaufmann, H. P. és *Thieme, J. G.*: F. S. 54, 726, 1955.
Kaufmann, H. P., *Thieme, J. G.* és *Volbert, G.*: F. S. 58, 505, 1956.
Täufel, L. és *Serzisko, R.*: F. S. 59, 827, 1957.
Kaufmann, H. P. és *Thieme, J. G.*: F. S. 59, 831, 1957.
Jáky, M.: F. S. 58, 721, 1956.
Jáky, M.: ÉLIP 11, 148, 1957.