

## Cukrok analitikája\*

RAVASZ LÁSZLÓ

Kereskedelmi Minőségellenőrző Intézet

Érkezett: 1959. január 23.

A cukrok élelmezési és biológiai jelentőségét korán felismerték. A klasszikus táplálkozástán ún. alaptápanyagai közül a cukrokat ismerték meg leghamarább. *Kilian* már 1885-ben tisztázta a glukóz és fruktóz szerkezetét. *Kilian* módszerével *Fischer* és tanítványai a többi cukor szerkezeti felépítését is igazolták. *Tollens* már 1883-ban annak a gondolatának adott kifejezést, hogy a cukormolekulák nem tartalmaznak szabad oxocsoportokat, hanem gyűrűs képződmények, ciklofáccetálos struktúrájúak.

A sztatikus élelmiszerekémi szemlélet idejében, amikor *Liebig*, *König* s több neves vegyész hatalmas munkával az élelmiszerek vizsgálatát tervszerűen elkezdték, s nagy statisztikai adathalmazokat gyűjtöttek össze, még csak nyers fehérjéről, nyers zsírról és szénhidrátokról tesznek említést. Leghamarabb a cukrok differenciálását kezdték meg, s ezért mondhatjuk azt, hogy már azelőtt megkezdték a cukrok megkülönböztetését, mielőtt a sztatikus szemléletet végkép felváltotta volna a dinamikus szemlélet.

Egy beszámoló keretében lehetetlen mindent átfogó képet nyújtani a cukrok analitikájáról. Ezért csak az élelmiszerekémi mindennapi munkájában előforduló s élettani szempontból is jelentős cukrokkal kívánok foglalkozni, úgymint a glukóz, fruktóz, invertcukor, szaharóz, laktóz és maltóz kimutatásával, illetve meghatározásával.

A cukrok analitikája több mint egy évszázadra nyúlik vissza. *Fehling* 1850-ben ismertette a róla elnevezett próbát, melynek lényege, hogy a felforolt cukrok — a szaharóz kivételével — a lúgos cupriszulfát oldatot cuprooxidá redukálják. Redukációs eljárás alapulnak más kimutatási módszerek is, így a *Trommel* próba, a *Nylander* próba (1), melynek lényege, hogy alkalikus bizmutnitrát oldathoz lúgos Seignettesó-oldatot adva a keletkező komplex Bi-vegyületből a redukáló cukrok, illetve azok bomlási termékei fekete fém bizmutot választanak ki. Inkább ipari jelentőségű az ammonalkalikus ezüstó-oldat használata, melyből a redukáló cukrok fém ezüstöt választanak ki.

*Tollens* (2) 1883-ban mutatott rá először arra, hogy a redukáló cukrokon kívül lúgos fémsóoldatokban az aldehidek s más redukálóanyagok is oxidálódnak s ezért az utóbbiakat mind minőségi mind mennyiségi vizsgálat esetén előzetesen el kell távolítani. (23).

A zavaró kísérőanyagok eltávolítására számos derítőanyagot ajánlottak. A mai analitika többnyire csak az alábbiakat használja:

\* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Élelmiszerekémi Szakbizottságában tartott előadás (Szerk.)

1. Ólomacet (bázikus ólomacetát). Feleslegben kell használni s ezért a derítés után az ólomfelesleget le kell választani. Erre a célra telített dinátriumhidrogénfoszfát-, vagy nátriumsulfátoldatot használunk.

2. Állati szén. Hátránya, hogy cukrot köt meg s forróvízes mosással kell derítés után a megkötött cukrot visszanyerni.

3. Frissen készített, NaOH mentes alumíniumhidroxid.

4. Carrez oldat (3). A káliumferrocianidoldat s a cinkszulfátoldat összeöntésénél keletkező voluminos csapadék jó derítő hatású.

5. Kovaföld.

E. Fischer (5—6) 1884-ben ismertette azt a megfigyelését, hogy minden olyan cukor, mely az alkalikus rézsóoldatot redukálja, sósavas fenilhidrazinnal ecetsavas közegben sárga színeződést, majd melegítve csapadékot ad. A gyakorlati analitikában a módszer nem terjedt el.

Már a múlt század első felében megfigyelték, hogy a természetes cukrok optikailag aktívok, azaz oldatban a poláros fény síkját elforgatják. Megismerték a mutarotációt, s a polarimétrálást is beiktatták a mindennapi cukorvizsgálati módszerek közé.

Az analitika az említett cukorfeleségek minőségi és mennyiségi meghatározására az alábbi tulajdonságaikat használja fel:

- viselkedésük a) alkalikus rézsóoldattal szemben,
- b) alkalikus jóddal szemben,
- c) poláros fényben,
- d) alkáliakkal s erős savakkal,
- e) kromatografálásnál.

A kérdéses cukrok tulajdonságairól az alábbi táblázat nyújt képet:

## Reduktometriás és jodometriás meghatározások

A legrégebb s ma is alkalmazott mennyiségi meghatározást 1880-ban Soxhlet (7) vezette be. Eljárásánál Fehling oldatait használta fel. Cukrok lúgos közegben vezetett oxidációja bonyolult, összességében alig áttekinthető reakciókomplexumot képez. Ennek ellenére a legtöbb mennyiségi módszer a lúgos közegben való oxidálhatóságon alapul. A cukrok lúgos lebontási termékei még oxidálabilisabbak, mint a cukrok s ezért erős redukálhatóság folytán már aránylag kis mennyiségük is jól észrevehető.

Soxhlet 50 ml Fehling I, II oldathoz hidegen adja hozzá a legfeljebb 1%-os cukoroldatot, majd forrásig melegít s 6 percen át tartja az oldatot forrásban. A kivált cuproxid csapadékot mérhetjük gravimetrikusan, vagy előbb cuprioxiddá oxidáljuk vagy mint Kjeldahl (8) 1896-ban ajánlotta, a kivált cuproxidot hidrogénáramban szín rézzé redukáljuk, s a rezet mérjük.

Többen tették vizsgálat tárgyává, hogy az oldatok aránya, a forralás ideje, a levegővel való érintkezés mennyiben zavarja a reakciót. A tapasztalatok azt mutatták, hogy forralás alatt levegővel érintkezhet a Fehling-oldat, az oldat töménysége, illetve a forralás ideje azonban már befolyásolja az eredményt. A réz és cukor közti redukciós arány ugyanis nem konstans, függ mind a réz mind a cukor mennyiségétől, illetve az utóbbi milyenségétől is. Az oldatok hígítása csökkenti, töménysége növeli a redukciós képességet, kivételt képez a maltóz, amelynél az oldat hígítása növeli a redukciós képességet.

Cukrok tulajdonságainak áttekintése.

	glukóz	fruktóz	laktóz	maltóz	szaharóz
Alkalikus rézszulfát-oldattal forralva	redukál, $\text{Cu}_2\text{O}$ -t választ ki	redukál, $\text{Cu}_2\text{O}$ -t választ ki	redukál, $\text{Cu}_2\text{O}$ -t választ ki	redukál, $\text{Cu}_2\text{O}$ -t választ ki	nem redukál, a szaharóz változatlan marad
Alkalikus jóddal kezelve, hidegen	oxidálódik	nem oxidálódik változatlan marad	oxidálódik	oxidálódik	nem oxidálódik változatlan marad
Alkáliákkal melegítve	bomlik	bomlik	bomlik	bomlik	változatlan marad
Erős savakkal hidegen kezelve	változatlan marad	bomlik	galaktózra és glukózra hasad	glukózra hasad	glukózra és fruktózra hasad, utóbbi bomlik
Gyenge savval kezelve	változatlan marad	változatlan marad	lassan galaktózra és glukózra hasad	lassan glukózra hasad	invertálódik
Viselkedés poláros fényben	jobbra forgat	balra forgat	jobbra forgat	jobbra forgat	jobbra, invertálás után balra forgat

A kivált cuprooxid csapadéknak már nem szabad levegővel érintkeznie. *Kjeldahl* kísérletei szerint minél nagyobb felületen minél hosszabb ideig érintkezik a  $\text{Cu}_2\text{O}$  levegővel, annál pontatlanabb a vizsgálat. Ennek a tapasztalatnak birtokában többen módosították *Soxhlet* eljárását úgy, hogy olyan készülékeket szerkesztettek, melyek mind a forralás, mind a szűrés alatt a levegőt kizárják.

A glukóz meghatározására *Meissl* és *Allihn* (9), az invertcukorra *Meissl*, a maltózra *Wein*, a laktózra *Soxhlet* dolgozták ki az arányokat s a forralási időt.

A cupriszulfát oldat (Fehling I. oldat) készítése mindegyik szerzőnél azonos (69,28 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  1 literre), a lúgos Seignette sóoldat (Fehling II. oldat) készítése eltérő előírású. A káliumnátriumtartarát aránya több

vagy kevesebb, hasonló tapasztalhatunk a lúg adagolásánál, sőt előfordu az is, hogy egyesek nátronlúg helyett kállúgot ajánlanak.

A fentebb említett szerzők a redukciós arányokat vizsgálva az egyes cukroknál más-más forralási időt ajánlanak. Glukóznál 2 perc, maltóznál 4 perc, laktóznál 6 perc s invertcukornál 2 perc. (Fehling II. számú oldatát úgy készítette, hogy 350 g. Seignette-sót és 100 g NaOH-t oldott vízzel 1 literre.)

A kivált cuprooxidnak, illetve réznek megfelelő glukóz, fruktóz, invertcukor, laktóz és maltóz mennyiségét táblázatból olvashatjuk ki. Magyarországon *Fellenberg* által 1913-ban kidolgozott táblázatot használjuk.

Nálunk nagyon elterjedt *Bertrand* 1906-ban kidolgozott módszere. *Bertrand* hígabb rézszulfát oldatot s lúgosabb Seignette-só-oldatot használ, majd a cukrok által redukált és kivált cuprooxidot kénsavas ferriszulfátban oldja, s a képződött ferrosót, amely arányos a cuprooxid mennyiségével, káliumpermanganátoldattal titrimetriásan határozza meg. Ha a vizsgálándó cukoroldat 10—50 mg cukrot tartalmaz, akkor a módszer hibája 5 százalék. A cukortartalmak kiszámításához itt is táblázatok vannak segítségünkre. A hazai szabványokban a táblázatok a fogyott permanganát ml-eknek megfelelő cukormennyiségeket mg-ban tüntetik fel. A német irodalomban a permanganát ml-eket faktorral szorozzák, amikoris megkapják a cukrok által redukált cuprooxidnak megfelelő rézmennyiséget s az ennek megfelelő cukormennyiséget *Bertrand* által készített táblázatból olvassák ki. (*Bertrand* I. oldat: 40 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  desztillált vízben oldva s 1 literre hígítva, II. oldat: 200 g Seignette só és 150 g NaOH desztillált vízben oldva s 1 literre hígítva, III. oldat: 50 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  és 200 g tömény kénsav desztillált vízzel 1 literre hígítva.)

1923-ban *Hagedorn* és *Jensen* ismertette a róluk elnevezett módszert, melynek lényege, hogy ismert titerű lúgos káliumferricianid-oldatot a vizsgálándó cukoroldattal melegítjük, amikoris a cukor mennyiségével arányos ferrocianid keletkezik. A főlegben maradt ferricianid jodometriás meghatározásával következtethetünk a vizsgálándó cukor mennyiségére. A módszer kis cukor mennyiségek meghatározására alkalmas s előnye, hogy a fogyott ferricianid egyenesen arányos a cukor mennyiségével.

Lúgos káliumferricianid oldatnak azt a tulajdonságát, hogy a redukáló cukrokat oxidálja, más módon is felhasználhatjuk analitikai célra. Cukoroldattal is titrálhatjuk a forrásban levő lúgos káliumferricianidot s annak teljes mennyiségében való átalakulását ferrocianidá metilénké oldattal indikálhatjuk. Ismerve a ferricianid oldat titerét, bármely redukálócukor gyorsan és pontosan meghatározható. A gyakorlatban egy százalékos lúgos káliumferricianidot használunk s a titrálást 0,15—0,30 százalékos semleges kémhatású, vagy gyengén lúgos cukoroldattal végezzük.

*Schoorl—Regenbogen* (12) 1917-ben ismertették módszerüket, melynek lényege, hogy az alkalikus rézoldatból leválasztott cuprooxidot tartalmazó oldatot gyorsan lehűtik, majd KJ-t és hígított kénsavat adva hozzá, a kivált jódot nátriumthioszulfátoldattal megtitrálják. Az eredményt levonva a vakpróba értékéből táblázat segítségével számíthatjuk ki, hogy a fogyott nátrium-thioszulfát oldat ml-eknek mennyi cukor felel meg.

1929-ből származik *Schoorl* (13) módszere, mely a *Luff*-féle karbonátalkalikus rézoldatot alkalmazza cukor meghatározására. A karbonátalkalikus rézoldatot a közönséges aldehidek nem redukálják, csak az aldózok és ketózok. Előnye még az oldat használatának, hogy a glukóz és fruktóz azonos mennyiségű cuprooxidot választ le belőle. Az eljárás igen

pontos, jól reprodukálható eredményeket ad, ennek ellenére szabványaink idegenkednek alkalmazásától. *Schoorl—Regenbogennel* egyidőben dolgozta ki *Willstätter* és *Schudel* módszerét, melynek lényege, hogy lúgos nátriumhipojodittal elegyíti a vizsgálandó cukoroldatot, amikor is csak az aldóz típusú cukrok oxidálódnak aldonsavakká, a ketóz típusúak nem változnak. A módszer alkalmas glukóz és fruktóz egymás mellett való meghatározására is. A hazai szabványok közül az árpamaláta (MSZ 9450) és a keményítőszörp szabvány (MSZ 8787) írja elő használatát.

Szaharóz meghatározásánál előbb invertálnunk kell s a keletkező invertcukrot a felsorolt módszerek bármelyikével meghatározhatjuk. A számított invertcukor mennyiségét szorozva 0,95-el megkapjuk a szaharóz mennyiségét. Az invertálást végezhetjük sósavval, citromsavval s enzimekkel. Citromsavval csak a szaharóz invertálódik, a maltóz és laktóz változatlan marad. Ezért ezt a módszert felhasználhatjuk szaharóznak laktóz és maltóz mellett való meghatározására. A sósavas invertálás történhet 2—6 százalékos töménységgel, vagy 10 százalékos 1 : 4 hígítású sávval. Mindkét esetben 67—70 C fokon végezzük az invertálást.

Különösen mikro és félmakro meghatározásoknál elterjedtek a kolorimetriás módszerek. Legrégiebbek közé tartozik a *Folin—Wu* módszer. A leválasztott cuprooxid csapadékot foszformolibdénsav-oldatban oldják s a keletkező kék szín intenzitását mérik. A színintenzitásból a cuprooxid mennyiségére s abból a cukor mennyiségére lehet következtetni.

Alkalmazzák nálunk a *Somogyi*-féle mikromódszert is. *Somogyi* a vizsgálandó cukoroldatot nátriumszulfát tartalmú rézgalic s dinátriumhidrogénfoszfát tartalmú Seignette só oldattal elegyíti, majd 10 percig az oldatot forró vízbe helyezi s lehűti. Arzenomolibdenát oldatot ad a cuprooxid tartalmú elegyhez 2 órai állás után összehasonlító oldattal vagy színskála segítségével kolorimétrál.

A kolorimetriás módszerek közül meg kell említenünk a *Mendel, Kemp* és *Myers* módszerét, melynek lényege, hogy a vizsgálandó cukoroldatot 96 százalékos kénsavval oximetilfurfuollá alakítja, mely vegyület a cukrok közben eső termékeivel kék színeződést ad, ennek intenzitását mérve következtethetünk a cukor mennyiségére.

A fenolos kolorimetriás cukormeghatározásnak előnye, hogy redukáló és nem redukáló cukrok meghatározására egyaránt alkalmas.

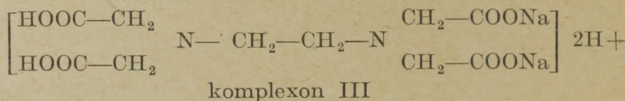
*Holló* és *Szejlí* (14) kismennyiségű redukáló cukrok meghatározására dolgoztak ki módszert. *Schoorl* I, II oldathoz adják a cukoroldatot (az azonos térfogatokra ügyelnek), vízfürdőn való tartás után a lehűtött oldatot szűrik, s a szűrlet extinkcióját  $S_{57}$  szűrő segítségével határozzák meg. Kalibrációs görbe felvétele esetén a redukáló cukortartalom könnyű szerrel meghatározható.

Többen foglalkoztak olyan módszer kidolgozásával, amelynél az alkalikus rézszulfátoldatot titrálják a vizsgálandó cukoroldattal s ismerve a rézszulfát-oldat töménységét, a fogyott cukoroldat ml-ek számából következtetnek annak töménységére.

A reakció befejezésének indikálására többnyire metilénkék indikátort használnak. Ezeknek a módszereknek alapját *Lane—Eynon* 1923-ban megjelent titrimetriás eljárása képezi. Levegő kizárásával végzett meghatározások a pontosságok növelik.

A közelmúltban *Schwarzenbach* és munkatársai új vizsgálati módszert, a komplexometriát hozták nyilvánosságra. *Potterat* és *Eschmann* (37) ezt az eljárást 1924-ben cukormeghatározásokra is kidolgozták. A módszer lényege, hogy komplexon III-t tartalmazó karbonátalkalikus rézszulfát-

o dattal oxidálják a cukrokat, majd a kivált  $\text{Cu}_2\text{O}$ -t levegő kizáráásával szűrik s a csapadékot tömény salétromsavban oldják. A salétromsavas rézoldatot ammóniumhidroxiddal semlegesítik, majd lúgosítják. A réz mennyiségét nátriumklorid tartalmú murexid indikálása mellett 0,02 mólos komplexon III oldattal titrálják meg. A titrálás befejeztét az indikátornak sárgás színből kék-vöröses színbe való átcsapása jelzi.



komplexon III

Ezzel a módszerrel glukóz, fruktóz, laktóz és maltóz meghatározását dolgozták ki. A szerzők az eredmény kiszámítására a fogyott 0,02 mólos komplexon III-oldat ml-einek alapján korrekciós táblázatot készítettek.

### Fizikai cukormeghatározási módszerek

A fizikai módszerek közül a refraktométeres és polarimetriás módszerek terjedtek el. A cukrok refraktométerrel mért sűrűségének kiszámításánál a *Grossfeld*-féle táblázatot vesszük segítségül.

A polarimetriás meghatározások azon az ismert összefüggésen alapszanak, hogy  $C = \frac{100 \alpha}{[\alpha] l}$ , ahol  $C$  a cukoroldat töménysége,  $\alpha$  a mért forgatás szöge  $[\alpha]$  a vizsgált cukor fajlagos forgatóképessége s  $l$  a polározócső hossza deciméterben.

A vizsgálandó cukorból kb. 10 g-t lemérünk, vízben oldjuk s 100 ml-es mérőlombikba öntjük. Szükség esetén derítünk s jelig feltöltve, a szűrletet polározzuk. *Grossfeld* polározásnál derítőanyagként 10 százalékos tanninoldatot ajánl. (19)

Ismerve az egyes cukrok fajlagos forgatóképességét, a cukoroldat töménysége meghatározható. Nem szabad figyelmen kívül hagynunk, hogy glukóznál az oldat töménységétől is függ a forgatás. A glukóz mutarotációt mutat s ezért csak az oldat elkészítése után 24 órával olvashatjuk le a forgatást. Ha 0,1 százalékos ammóniumhidroxidoldatból adunk néhány cseppet a vizsgálandó cukoroldathoz, akkor azonnal elvégezhetjük a leolvasást.

A fruktózt 10 százalékos oldatban ajánlatos vizsgálni. Az alkoholtartalom csökkenti, savtartalom növeli a fruktóz forgatását. A laktóz és maltóz mutarotációt mutat.

Az invertcukrot 10 százalékos oldatban vizsgáljuk. A forgatás mértékét befolyásolja az oldat töménysége, savtartalma és alkoholtartalma.

A szaharóz vizsgálata a legegyszerűbb, mert a forgatást sem az oldat cukorkoncentrációja, sem az esetleges alkoholtartalom nem befolyásolja. Ennek ellenére a tisztátalanságok okozta hibák kiküszöbölésére a szaharóz tartalmú vizsgálandó anyagot invertálás előtt és invertálás után is polározzuk s a két leolvasásból adott faktoriall történő szorzás után számítjuk ki a szaharóz tartalmát.

A polarimetrikus meghatározásokra mind a körfokos, mind a *Ventzke* skálás készülékeket használhatjuk, ismerve az összefüggést, hogy 100 V fok megfelel 34,66 körfoknak.

Hazánkban számos laboratóriumban nem tesznek különbséget a német *Ventzke* skálás és a nemzetközi cukorskálás készülék között. Az előbbi

skála alapja olyan vegytiszta nádcukor tiszta vizes oldatának 17,5 C fokon nátrium fényben mért forgatóképessége, amelynek fajsúlya 17,5 C fokon azonos hőmérsékletű vízre vonatkoztatva 1,100.

1900-ban az Egységes Cukorvizsgálati Módszerek Nemzetközi Bizottságának III. kongresszusa úgy döntött, hogy 26,00 g vegytiszta nádcukor 100 ml-es valódi oldatának 20 C fokon 2 deciméteres csőben mért forgatása felel meg 100 S foknak. Ezek szerint 100 S fok = 99,893 V fokkal s ez megfelel 34,620 körfoknak (17). A jelenleg beszerezhető csehszlovák gyártmányú szahariméterek már nemzetközi cukorskálájúak, s skálájuk úgy van szerkesztve, hogy fehér fényben is a nátriumfényre vonatkoztatott forgatást olvassuk le. Polározásnál a fényforrás könnyen okozhat 1 százaléknál nagyobb eltérést s figyelembe kell venni a hőfok okozta eltérést is.

A hazai szabványok keményítőszörp, dextrin meghatározásánál írják elő a polarimetriás módszereket. Cukrozott kakaóporban, csokoládéban *Fincke* módszerével határozzuk meg a szaharózt.

### Cukrok egymás mellett történő meghatározása

Cukrok egymás melletti kimutatására mind a fizikai, mind a kémiai módszerek használatosak.

Aldozók és ketozók megkülönböztetésére *Votoček* és *Nemeček* (15) már 1910-ben alkalmazták a brómvizés kezelést. A ketozók megtartják redukálóképességüket, az aldozók elbomlanak.

Kutatásoknál alkalmazzák az ozonok alapján való elkülönítést (16), üzemi laboratóriumi körülmények között a módszer kivitele nehézkes. Az élelmiszerkémiában elterjedt, hogy csak a közvetlen redukáló cukortartalmat többnyire glukózban kifejezve s az összes cukortartalmat invertcukorban kifejezve adják meg. Ebben az esetben a megadott módszerek valamelyiket alkalmazzák, s invertálás után határozzák meg az összes cukrot. Édesipari készítményeknél előfordul, hogy a közvetlenül redukáló cukortartalmat és a szaharóztartalmat kell megadni. Ilyenkor úgy járunk el, hogy az összes cukortartalomtól levonjuk a közvetlen redukáló cukortartalmat s a különbséget szorozzuk 0,95-el.

Méznél felmerül a glukóz, fruktóz és szaharóz egymás melletti meghatározásának szükségessége. Legegyszerűbben akkor járunk el, ha felhasználjuk a fruktóznak és a szaharóznak azt a tulajdonságát, hogy jóddal nem oxidálható. *Willstüder—Schudel* módszerrel meghatározzuk a glukózt, majd *Bertrand* módszerrel a fruktózt és glukózt együttes mennyiségét s végül invertálás után az összes cukortartalmat. A kapott adatokból az egyes cukrok százalékos aránya könnyű szerrel kiszámítható. Meg kell jegyezni, hogyha jodometrikusan határozzuk meg invertcukorban a glukózt, akkor a kapott értékből 1 százalékát kell levonni.

Glukóz, szaharóz mellett történő meghatározására alkalmas a *Macleod—Robinson* módszer, mely lényegében jodometriás. Carbonát alkalikus közegben oxidálja a glukózt, majd invertálás után meghatározva az összes cukrot számítjuk ki a szaharóz mennyiségét.

Nádcukor mellett kis mennyiségű invertcukor meghatározására *Ofner* módszere alkalmas. Nátriumkarbonátot, dinátriumhidrogénfoszfátot, réz-sulfátot és Seignette-sót tartalmazó oldatokat elegyítjük a cukoroldattal s forralás után kivált cuprooxidot jodometriásan határozzuk meg.

Említést kell tennünk *Kruisheer* módszeréről, mely lehetővé teszi szaharóz invertcukor és glukóz, illetve keményítőszörp egymás melletti meghatározását. *Luff—Schoorl* eljárással határozza meg a közvetlenül redukáló cukrokat, a glukózt jodometrikusan, gyenge invertálással az

összes cukortartalmat, az invertálás utáni fruktóztartalmat s végül ún. erős invertálással a dextrintartalmat. A kapott értékekből számítjuk ki az egyes cukrok arányát.

Maltózt és glukózt egymás mellett *Steinhoff* módszerével határozzuk meg. Nátriumacetátos rézoldattal, illetve Fehlingoldattal oxidáljuk a cukrokat, majd jodometrikusan határozzuk meg a kivált rézoxidult. A maltóz és glukóz mennyiségét adott táblázatból olvassuk ki.

Polarimetrikus eljárások is alkalmasak cukrok egymás melletti meghatározására, de többnyire redukto-metrikus vagy jodometrikus módszerrel kell kombinálnunk.

Szaharózt redukáló cukrok mellett kalciumhidroxiddal történő melegítés útján is meg lehet határozni. 80 C fokon a redukáló-cukrok elbomlanak s polárással a szaharóz meghatározható. Az oldhatatlan rész okozta korrekciót azonban figyelembe kell venni. Ezt csokoládénál a szokásos bemérésnél 0,986 faktorról való beszorzásnál veszik számításba.

Tejesokoládénál, tejes italoknál felmerül a laktóz és szaharóz egymás mellett történő meghatározásának szükségessége. Erre a célra *Fíncke* módszere alkalmas, melynek lényege, hogy a mésszel kezelt cukoroldatot polározzuk, majd *Luff—Schoorl*-oldattal meghatározzuk a laktóztartalmat s a nyert értékekből számítással megkapjuk a laktóz szaharóz értékét.

## Újabb fizikai cukormeghatározási eljárások

Beszélnünk kell még két újabb fizikai módszerről éspedig a polarográfias és a kromatográfias vizsgálatról.

A fruktóz viszonylag könnyű szerrel meghatározható polarográfia. *Smoler* (21) szerint a glukóz már csak nagyobb hőmérsékleten képez lépcsőt. A diszacharidok meghatározása ez ideig nem sikerült. A szaharózt invertálás után mint invertcukrot meghatározhatjuk. Diabetikus készítményeknél fruktóz mellett kismennyiségű glukóz meghatározására is alkalmas a polarográfiai eljárás. Hátránya, hogy az üzemi laboratóriumok túlnyomó része polarográfia nem rendelkezik s a vizsgálat kivitelezése nagy gyakorlatot igényel. *Sandera* és *Zimmermann* felhasználva a szaharóz inaktív tulajdonságát, répacukor tisztaságát polarográfikusan ellenőrzik.

Hasonlóan más analitikai területekhez, cukrok vizsgálatánál is új irányt jelentett a papírkromatográfia. Megfelelő oldószer keverékek esetén kis mennyiségek szétválasztása is könnyűszerrel véghezvihető.

Cukrok elválasztására mind a felfelé, mind a lefelé szálló kromatográfia alkalmazható. A körkromatográfia cukrok vizsgálatánál csak speciális esetekben vezet eredményhez, mivel a cukrok  $R_f$  értékei a legtöbb oldószerkeveréknél közel esnek egymáshoz. Édesipari termékek vizsgálatánál kedvező eredményeket értünk el papírkromatográfias vizsgálatokkal, minden esetben azonban túlcsepögő vagy nyújtott kromatografálásra volt szükség. A kromatogram kifejlesztése csak sűrű szövésű szűrőpapíron kedvező, ezért a *Machery—Nagel* 214-es szűrőpapír alkalmasabb a *Wathman N° 0* papirosnál.

A kromatogram kifejlesztéséhez mindig azt az oldószerkeveréket használjuk, melynél az adott cukrok vizsgálatánál az  $R_f$  érték különbségek nagyok.

Diabetikus készítményeknél, ahol a fruktóz aránya glukóz és szaharóz mellett a fogyaszthatóság szempontjából döntő, az ammóniás fenololdatot használjuk a kromatogram kifejlesztésére, mivel ennél az oldószerkeveréknél a glukóz és szaharóz  $R_f$  értékei közel azonosak, a fruktózé viszont lényeg-



gesen nagyobb. Maltóz, laktóz és szaharóz elválasztására a kollidines oldat alkalmazása előnyös, mert ennél az oldószernél mind a három cukorra jól eltérő  $R_f$  értékek jellemzők.

Az erjedézipari üzemi vizsgálatoknál *Vámosné* (22) a két dimenziós kromatografálást ajánlja, a kromatogram kifejlesztésére az egyik irányban felont, a másik irányban butanol, ecetsav víz oldószert keveréket használja.

A kromatogrammok előhívására azokat a vegyületeket használjuk, melyek cukrokkal színreakciót adnak. Redukáló cukrok kimutatására az ammóniás ezüstnitrát oldat, anilinphtalát, alfa-naftol, difenilamin, dinitrobenzoesav stb. oldatai alkalmasak. Előszeretettel használják a naftorezorcinos reagenst (23), oldatával bepermetezett kromatogramot 100 °C-on szárítjuk, amikor a ketozók foltjai vörös színnel tűnnek elő, majd 70–80 °C fokos páras atmoszférába helyezve a szűrőpapírt, az aldózok kék, illetve hiborszínben, a ketozók barnán tűnnek elő. *Holly* 0,1 n NaOH-al permetezi be egyenletesen a kromatogramot s azt 105 °C fokon megszáritva vizsgálja tovább a megsárgult cukor foltokat. U. V. lámpa alatt a foltok élénk sárga színben fluoreszkálnak.

A nem redukáló cukrok kimutatása általában naftorezorcinos reagenssel történik. A redukáló cukrok kimutatására szolgáló reagensek is alkalmazhatók, ha bepermetezés előtt a szűrőpapíron a cukrokat hidrolizáljuk. Invertálásra ftálsavat vagy triklórecetsavat használunk, mert a sósav a szűrőpapírt ronesolja. Oligoszaharidok kimutatására a p-anizidines és p-aminofenolos reagensek használata is elterjedt.

A mennyiségi meghatározás a papírkromatogramból vagy közvetlenül a papíron történhet súlyméréssel, területméréssel vagy fotometrállással, vagy a cukrokat kimossuk és kémiai analízis útján határozzuk meg mennyiségüket (27).

Mint látjuk a színreakciókat felhasználjuk a kromatogramok előhívására. Gyakorlatban cukrok kimutatásánál is alkalmazzuk. Az alkali-kus rézoldatot redukáló cukrok alkáliakkal melegítve sárgától barnáig változó színreakciót mutatnak. A reakció alkalmas glukóznak répacukor mellett való kimutatására is. Fruktóz és fruktóz tartalmú oligoszaharidok vizes oldata tömény kénsavval alárétegezve az érintkezési felületnél megbarnul.

Ismert a *Molisch* (22) próba, mely alkalmas cukornyomok kimutatására. Ha cukoroldathoz néhány csepp 20 %-os  $\alpha$ -naphtol oldatot adunk s azonos vagy kétszeres mennyiségű salétromsavmentes tömény kénsavval alárétegezzük, akkor glukóz, fruktóz, répacukor, maltóz és laktóz jelenlétében az érintkezési felület lila színűvé válik.  $\alpha$ -naphtol helyett thymolt is használhatunk, ebben az esetben lila helyett piros színeződés lép fel a cukrok jelenlétében.

Színreakción alul a *Telegdy—Kolta* próba is, mely alkalmas arra, hogy mustban 1–2 %-nál nagyobb mennyiségű szaharózt kimutassunk. A szerzők módszerüket mustra dolgozták ki. A vizsgált mustból 10 ml-t Decolorral színtelenítenek, majd szűrve, a szűrlet 2–3 ml-éhez azonos mennyiségű 2 %-os NaOH oldatot s 1–2 ml 1 %-os magnéziumszulfát-oldatot adnak, végül 7–10 mg-nyi diazouracillal őrösszerézzük. Szaharóz jelenlétében zöldes színeződés lép fel. A kénessav zavarja a reakciót.

Beszámolómban nagy általánosságban kívántam ismertetni a leggyakrabban használt klasszikus és újabb cukormeghatározási módszereket.

Vizsgálati szabványainkat átnézve azt tapasztaljuk, hogy látszólag minden komolyabb megfontolás nélkül a legkülönbözőbb módszerek használatát írják elő. Keményítészőrp vizsgálatánál a jodometriás és *Bertrand*

módszert, az édesipari szabványok túlnyomó részében a *Bertrand* módszer, méz vizsgálatánál a *Fehling* eljárás használatát írták elő. Az erjedési ipari szabványok a *Fehling*, *Soxhlet* és *Reischauer* módszereket, az árpamaláta szabvány a *Willstätter*—*Schudel*-eljárást alkalmazza. A cukor, kakaó és csokoládészabványok viszont polarimetrikus vizsgálatokat írnak elő. A klasszikus módszerek által előírt térfogatarányokat nem minden esetben tartják be s ennek ellenére a tapasztalati úton készült *Fellenberg* és *Bertrand* táblázatokat használják fel az eredmények kiszámításához.

Hazai szerzők közül is számosan tették kritikai vizsgálat tárgyává a különböző cukormeghatározási módszereket. A kapott eredmények azonban igen eltérők s viszonylag kevés vizsgálati eredményből vonnak le következtetéseket.

A *Bertrand*-módszerrel többnyire nagyobb, a *Luff*—*Schoorl*-eljárással kevesebb cukrot kapunk. Egyes szerzők a *Bertrand*-módszer hibáját 5—8 százalékosnak tartják. Édesipari vizsgálatoknál a módosított *Hagedorn*—*Jenses*-eljárással  $\pm 2\%$ -on belül határozta meg ismert összetételű készítmények cukortartalmát.

Időszerűvé vált, hogy a cukoranalitikában is egységesítsük a meghatározásra szolgáló módszereket. A már klasszikussá vált reduktometriás módszer mellett nagyobb figyelmet kell fordítani a fizikai módszerekre s a gyors tájékoztató vizsgálatoknál a kromatográfiát hívhatjuk segítségül.

#### IRODALOM

- (1) *Nylander, E.*: Zeitschr. f. physiologische Chemie. 8. 175. 1884
- (2) *Tollens, B.*: B. 15, 1635, 1883.
- (3) *Carrez, C.*: Annales de chimie analytique appliquée. 14, 187, 1909.
- (4) *Fischer, E.*: B. 16, 921, 1883.
- (5) *Fischer, E.*: B. 20, 822, 1887.
- (6) *Fischer, E.*: B. 20, 832, 1887.
- (7) *Soxhlet, F.*: Journal f. prakt. Chemie. N. F. 25, 289. 1880.
- (8) *Kjeldahl, J.*: Z. f. anal. Chem. 35, 344, 1896.
- (9) *Allihn, F.*: Journal r. prakt. Chemie. N. F. 22, 56, 1880.
- (10) *Bertrand, G.*: Guid pour les manipulations de chimie biologique.
- (11) *Hagedorn—Jensen*: Biochemische Zeitung 135, 46, 1923.
- (12) *Schoorl—Regenbogen*: Z. f. anal. Chem. 56, 191, 1917.
- (13) *Schoorl*: Z. Lebensmittel-Untersuch. u. Forsch. 57, 566, 1929. Chemisch Weekblad 26, 130. 1929.
- (14) *Holló—Szejtli*: Élelm. vizsg. Közl. 4. 64, 1958.
- (15) *Fotóček—Nemeček*: Z. 1, 1757, 1910.
- (16) *Bertrand, G.*: Compt. rend. 149, 225, 1909.
- (17) *Vavrinec*: Élelm. Ip. 5, 6. 1952.
- (18) *Behre A—Düring*: Z. f. Lebensmittel-Unters. u. Forsch 44, 65, 1922.
- (19) *Grossfeld, J.*: Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel Berlin. 1927.
- (20) *Kruisheer*: Z. f. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 58, 261, 1929.
- (21) *Heyrovský—Zuman*: Bevezetés a gyakorlati polarográfiába. 1953.
- (22) *Molisch, H.*: B. 19, 746. 1886.
- (23) *Tollens, B.—Rorive, F.*: B. 41, 1783, 1908.
- (24) *Neuberg, K—Sanerjoski, S.*: Biochem. Zeitschrift. 36, 44, 1911.
- (25) *Lutter, B—Szentjóbí, O.*: Élelm. vizsg. Közl. 2, 247, 1956. és 3, 19, 1957.
- (26) *Vámos Endréné*: Papirkromatográfia és alkalmazása az erjesztőiparban. Mérnöki Továbbképző Intézet. 2482, 1954.
- (27) *Jaschik, S.*: Pápiros kromatográfia. Mérnöki Továbbképző Intézet 3128, 1955.
- (28) *Vernon, H.*: Journ of Physiol. 28, 156, 1902.
- (29) *Bang, I.*: Biochem. Zeitschrift. 2, 271, 1907.
- (30) *Plaisance*: Jour. of Bio. Chem. 29, 207, 1917.
- (31) *Zemplén—Nord*: Kohlenhydrate. Berlin. 1922.
- (32) *Winton*: Analysis of foods. New York. 1945.
- (33) *Brautigam—Edelmann*: Chem. Analysis of Foodsand, foodproducts. New York. 1951.
- (34) *Beythien—Diemair*: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittel- chemiker. Leipzig 1957.
- (35) *Föllhase—Thynian*: Ausgewählte Verfahren zur Untersuchung von Lebensmittel und Bedarfsgegenständen. Jena. 1951.
- (36) *Abderhalden*: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.
- (37) *Potterat, M—Eschmann, H.*: Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch u. Hyg. 45, 312, 1954.