

Zsiradékkipari termékek víztartalmának meghatározása acetilkloridos módszerrel

LÓRÁNT BÉLA

Budapest Főváros Vegyészet- és Élelmiszervizsgáló Intézete

A víztartalom ismerete úgyszólván valamennyi zsíradékfeleség minőségét előírásai között szerepel, akár növényi, akár állati eredetű a zsíradék. Épp ezért érdekes minden olyan vizsgálati módszer, amely a zsíradékok víztartalma meghatározásának a kérdését előbbre viszi.

Az Élelmiszervizsgáló Közlemények 1961. évi 3. füzetében ismertetem *Smith* és *Bryant* acetilkloridos módszerét, s annak egyik újabb felhasználási módját. E módszernek a zsíradékok vizsgálatára való felhasználása szempontjából való tárgyalása előtt lássuk a többi és jelenleg is használt módszert, azok előnyeit és hátrányait.

Xilolos módszer

Jelenleg a legelterjedtebben használt eljárás előnyei a következők:

1. aránylag pontos módszer, kb. 0,5%-os hibával dolgozik,
2. egyszerű berendezést kíván, ezt bármely laboratóriumban fel lehet állítani,
3. nem kíván magasabb képzést a vele való vízmeghatározás.

Hátrányai:

1. a fenti 1. pontban már említett, aránylag nagy hibahatár,
2. az aránylag hosszú ideig tartó desztillálás és a még hosszabb időt igénybe vevő várakozási idő, ezalatt a desztillátum szétválk két folyékony fázisra, alul a vízre és felül a xilolra. A víz zöme elég rövid idő alatt kiülekszik, de ezután még több órán át úszik felette emulzió, s csak 12–14 óra múlva kaphatunk a teljes elkülönülés után megbízhatóan leolvasható értéket. Épp ezért szokás pontos meghatározásnál csak másnap leolvasni a meniszkuszt.

Száritásos módszer

Ugyancsak sűrűn használt módszer, több előnnyel és hátránnyal. Előnyei:

1. semmiféle műszert nem kíván, a minden laboratóriumban meglevő mérlegen és szárítószekrényen kívül,
2. bárki el tudja végezni, aki a súlymérésnek technikájában már gyakorlatra tett szert.

Hátrányai:

1. a zsírokat és főleg az olajokat rendszerint extrakcióval állítják elő, ezért vizsgálatuknál külön kérdés a víz mellett az illékony rész ismerete. Az extrahálószer jelenléte miatt a 105°-on történő szárítás közben nemcsak az olaj víztartalma távozik el, hanem a mellette levő oldószer is, vagyis a víztartalomra látszólag magasabb értéket kapunk, illetve ennek ismerete érdekében meg kell határoznunk az oldószer tartalmát. Ez különben külön kikötés a legtöbb esetben,
2. a meghatározás alatt többször kell a lemért anyagot mérnünk a súlyállandóság megállapítása végett. Ez a vizsgálati időtartamot meghosszabbítja,
3. alacsony molekulatömegű zsírsavakból felépített gliceridek esetében a 105 °C-os szárításnál főként, ha a savszám magas, jelentős súlyvesztéssel számolhatunk az alacsony molekulatömegű zsírsavak

elpárolgása miatt. Ez a súlyvesztesség a víztartalom értékét lászólag növeli.

4. további hátrányt jelent az a körülmény, hogy főként a huzamosabb ideig tartó szárítás esetén és főként olyan zsiradékfeleségeknél, amelyekben sok a kettős, s ezek közül is a konjugált kettős kötés, oxigén felvétele miatt lényeges súlygyarapodás következhet be, ez pedig a víz (oldószer) elpárolgása miatti súlyvesztességgel ellenkező irányban befolyásolja a víztartalom valódi értékét.

Nemcsak fizikai, hanem kémiai módszereket is használnak a víztartalom meghatározására, közös tulajdonságuk, hogy csak mérleget igényelnek, s a laboratóriumokban használatos üvegholmit, mint pl. hüretta, jódszámlombik stb.

Karl Fischer módszer

Sok esetben igen jól, sok esetben azonban csak korrekcióval használható eljárás.

Előnyei:

1. meglehetősen gyorsan elvégezhető, ha pontosan beállított mérőoldatok a rendelkezésre állnak. Kényelmes a mérőoldat készítése, ha palackban van kéndioxidunk. Annál kényelmetlenebb, ha a klasszikus kémiai módszerekkel kell fejlesztenünk,
2. a módszer pontos értéket ad, ha a vizsgálatnál nincs olyan anyag jelen a vizen kívül, amelyik maga is jódot fogyaszt. Ilyen jódfogyasztó anyag lehet maga a zsiradék is, ha kettős kötések tartalmazó zsírsavakból épült fel. Ezek jelenlétében a módszer nem megbízható,
3. a reagensok aránylag jól eltarthatók, ha a vonatkozó előírásokat betartjuk. A reagens faktorváltozása nem lényeges, mert minden esetben vakpróbát kell végezni.

Hátrányai:

1. a fenti 2. pontban említetteken kívül, amelyek zsírkémiai szempontból fontosak, — hátrány még az a körülmény, hogy a mérőoldatok elkészítése nagyobb gyakorlattal bíró munkaerőt igényel.

Magnéziumnitrídes, kalciumhidríd és kalciumkarbidos módszer

Valamennyinek az a lényege, hogy a felsorolt vegyszerek víz hatására ammóniát, hidrogént, illetve acetilént fejlesztenek, s ezeket mérőoldattal, illetve gázbürettával mérik. A reagensket azonban csak körülményesen tudjuk a vizsgálandó anyaggal jól elegyíteni, ezért a meghatározásnál könnyen eredményezhetnek helytelen adatot. Maguk a reagensok a levegő nedvességének hatására könnyen bomlanak, eltartásuk nehézkes. A felsorolt hibák miatt a zsíranalitikában nem igen használatosak.

Acetilkloridos módszer

Amint a felsoroltakból kitűnik, sokféle módszer áll az analitikusok rendelkezésére, azonban egyik sem teljes értékű, kifogástalan. Annál nagyobb előnyt jelent Smith és Bryant módszere, amely — amint az alábbiakból kitűnik — előnyt biztosít a maga számára valamennyi eddigi módszerrel szemben. A részletes leírást már ismertettem, az ettől való eltérést e cikk második felében közlöm majd az egyes zsírféleségeknél. A módszer előnyei:

1. gyors módszer, mert egy meghatározás teljes ideje az előkészülettől a kiszámítás kezdetéig (ezt nem vesszük figyelembe, mert minden módszernél elkerülhetetlen) legfeljebb 50 perc, azonban sorozatos meglatározás esetén egyre-egyre nem esik több idő 30 percnél,

2. olyan kis vízmennyiséget is meghatározhatunk vele, amelyre a xilolos módszer már nem alkalmas, akár 0,1 v, vagy még kevesebb vizet is, mépedig
3. igen pontosan, főként kisebb vízmennyiségeket. Egy százalék víztartalomig a hiba nem több 0,03 százaléknál (abs.),
4. vegyszerigénye könnyen kielégíthető, mert az acetilklorid, toluol, piridin, valamint a nátriumhidroxid analitikai tisztaságban minden nehézség nélkül beszerezhető. Műszerigénye nincs, egy analitikai (kis víztartalom esetén táramérleg is elegendő) mérleg és egy büretta kell a kivitelezéshez. Ezek minden analitikai laboratóriumban megvannak,
5. a zsírokban (olajokban) általában nincs olyan komponens vagy kísérőanyag, amely az acetilkloridos meghatározást zavarja,
6. rövid gyakorlat után bármelyik laboráns el tudja végezni.

Hátránya:

1. nagy vízmennyiség esetében korrekciót kell alkalmaznunk. Az acetilkloridos módszer megalkotói 2—3%-os relatív hibát megengedhetőnek tartanak kedvezőtlen körülmények között, illetve szerintük ennyivel kell emelni a kapott értéket. (A magyarázatát lásd alább). Kis víztartalomnál ez a hiba nem jelentős, 10% körül is legfeljebb csak 0,3%, azaz kisebb, mint xilolos módszernél. 50% körüli víztartalom mellett viszont kb. 1,5% már elhanyagolnunk nem lehet. Az eddigiek szerint tehát csak a margarin esetében alkalmazandó a korrekció, azonban pontos munka mellett a 3% korr. alkalmazásával a megállapított víztartalomra vonatkoztatva igen jó értékeket kapunk.
 2. A víztartalom változásával ellenkező irányban változik a bemérendő mennyiség: minél nagyobb a víztartalom, annál kisebb a bemérendő minta mennyisége. Ez azzal a hátránnyal jár, hogy aránylag kis mennyiségből kell nagy anyagmennyiségre következtetnünk, azaz a módszerrel járó és elkövethető hiba nagyobb víztartalomnál abszolút értékben nagyobb lesz. Ez a körülmény azonban, valamint az előző pontban említett hátrány olajipari szempontból nem lényeges, minthogy nagy víztartalom rendszerint nem fordul elő.
- A fentiek ismeretében az egyes zsírféleségek víztartalmának meghatározásánál az alábbiakat kell szem előtt tartanunk:

1. *Faggyú, sertéskaparékzsír és hasonló:*

A faggyú a szappangyártásnak fontos nyersanyaga, víztartalmát a vonatkozó szabvány minőségi osztályok szerint maximálja. Ez érték feletti víztartalom esetében a szállító általában bonifikációt köteles adni. Ezért az előállító vállalatok ügyelnek a faggyú minőségére, magasabb víztartalom ritkán fordul elő, nem igen haladja meg az 1—2%-ot.

A faggyúban levő kis mennyiségű — zárványszerű — vízhez nehezen fér hozzá a reagens, ezért úgy járunk el, hogy a reagenshez hozzámérjük a jól homogenizált faggyút, majd száraz toluolt adunk feleslegben a reagenshez, ebben a faggyú kis ideig tartó keverés után feloldódik, s ezalatt az acetilklorid hidrolízise is lezajlik. Még inkább elősegíti a gyors oldást és a reakciót az a megoldás, hogy a faggyút egy kis, előre lemért üvegbot darabkával vesszük ki a mintás üvegből és ejtjük a reagenshez lemerés céljából. A lombik körkörös mozgatasánál a botocska intenzív keverést biztosít.

Úgy is eljárhatunk, hogy a lombikba előbb száraz toluolt öntünk, hozzámérjük a faggyút, feloldjuk benne, majd a piridint öntjük be, s az egész elegy lehűtése után acetilkloridos toluolt pipettázunk bele. A bemérésnél tekintettel kell lennünk a víztartalom várható mértékére. Ha ugyanis többet mérünk be a kelleténél, magas víztartalom mellett nem biztosítható az a körülmény, hogy az acetilkloridnak legfeljebb a $\frac{2}{3}$ -át fogyasszuk el a hidrolízissel. Ezért 1% víztartalomig 8–10 g faggyút mérünk be, 5%-ig 5–2 g-ot, 5–10% között 2–1 g-ot.

Az eredménykiszámítás előtt ismernünk kell a zsiradék savszámát, helyesebben az ennek megfelelő $n/2$ lúgfogyasztást. Ezt a mérés és a vakpróba közötti lúgfogyasztásból le kell vonnunk. Ez azonban általában nem jelent külön feladatot, mert a savszám meghatározása állandó művelet a zsírvizsgálatok során.

2. Olajfeleségek

Az olajok víztartalma általában legfeljebb néhány tized%-ot tesz ki, tehát pontos meghatározása nem jelent nehézséget. Bemérés az előző pont alapján 10–20 g.

Tiszta, világos színű olajoknál a reakciós elegy titrálása simán elvégezhető. Sötét színű olaj esetében azonban az olaj színe befolyásolja a fenolftalein színét. Mégis megkönnyíti a színátcsapás észlelését az a körülmény, hogy az olajok színe a lúgos kémhatás beálltakor szintén megváltozik, savanyú közegben sárgás, lúgos közegben barna tónusú.

Kellő megvilágítás alkalmazásával és kellő óvatossággal a titrálást még ilyen esetben is el lehet végezni. A legsötétebb színű olaj, amelyet ilyen körülmények között vizsgáltam, annyira szennyezett és sötét színű volt, hogy jódszínszámát már mérni sem lehetett.

A meghatározás kivitelezése teljesen azonos az előző pontban megadottal, azzal a különbséggel, hogy az olaj elegyedése a reagenssel simán végbemegy, főként akkor, ha előre adagolt toluollal keverjük el az olajat.

3. Margarin, keményített zsírok

Mindenben faggyúnál a leírottakkal azonosan járunk el, de leegyszerűsíti a bemérést az a körülmény, hogy a margarin víztartalma állandó 18% körüli, ezért a lemérendő margarin súlya 1 g körüli legyen.

Az eredeti módszert hasonló célokra *Kaufmann* is alkalmazta, azonban azzal az eltéréssel, hogy a hidrolízis során el nem használt acetilkloridot nem az eredetileg megadott abszolút alkohollal kötötte le, hanem frissen desztillált anilinnel, vagy más megfelelően tisztított aminnal. Ez feleslegesnek bizonyult, egyrészt azért, mert piridin mellett az alkohol észterezése is gyorsan lezajlott, másrészt az alkohol használata esetén nem kell a meghatározáshoz állandóan frissen desztillált anilint előállítani.

IRODALOM

- (1) Smith D. M., Bryant W. M. D.: J. Am. Chem. Soc. 57, 841, 1933, (water).
- (2) Kolthoff I. M. és Stenger V. A.: Volumetric Analysis. 1947. II. kötet. 210. old.
- (3) Lóránt B.: ÉVIKE 7, 77. 1961. –

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В МАСЛАХ И ЖИРАХ МЕТОДОМ АЦЕТИЛХЛОРИДА

Б. Лорант

Автор определил содержание воды в промышленных маслах и жирах животного и растительного происхождения методом ацетилхлорида по Шмит и Браянт.

DIE BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES VON FETTINDUSTRIELLEN PRODUKTEN MIT DER ACETYLCHLORIDMETHODE

B. Lóránt

Der Verfasser bestimmt den Wassergehalt industrieller Fettstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprunges vermittels des Acetylchloridverfahrens nach *Smith* und *Bryant*.

DETERMINATION OF THE WATER CONTENT OF THE PRODUCTS OF THE OIL AND FAT INDUSTRY WITH THE ACETYL CHLORIDE METHOD

B. Lóránt

Water contents were determined by success in various industrial fats of animal and vegetable origin, with the use of the acetyl chloride method suggested by *Smith* and *Bryant*.

DOSAGE DE LA TENEUR EN EAU DES PRODUITS DE L'INDUSTRIE DES GRAISSES PAR LA MÉTHODE AU CHLORURE D'ACÉTYLE

B. Lóránt

L'auteur emploie pour dosage de la teneur en eau des graisses industrielles de provenance animale et végétale la méthode au chlorure d'acétyle de *Smith* et *Bryant*.