

A szalicilsavas nitrátmeghatározási módszer vizsgálata hosszú érlelésű húspari készítményeknél

CZEGLÉDI-JANKÓ GÉZÁNÉ, MIHÁLYI GYÖRGYNÉ,
KÖRMENDY LÁSZLÓ

Országos Húspari Kutatóintézet, Budapest

Érkezett: 1981. szeptember 25.

A húspari készítményekhez adalékanyagul használt nitrtsók egészségkárosító hatásával foglalkozó kutatások eredményei (1) fokozott óvatosságra intenek ezen anyagok alkalmazását illetően. Az egészségkárosító hatás még távolról sincs minden részletében tisztázva, helyes azonban az a törekvés, hogy a nitrít-, valamint a potenciálisan nitrítforrást jelentő nitrátvegyületeknek a húspari készítményekben megtűrhető mennyiségét szabályozzák. Az előírt határértékek betartását csak kellő érzékenyséű és pontosságú, biztonságos vizsgálati módszerekkel lehet ellenőrizni.

Magyarországon az MSZ 6905 szabvány a húspari termékek nitrítartalmának meghatározására a *Griess – Illosvay-féle* spektrofotometriás módszert, a nitrát-tartalom meghatározására pedig ugyanezen méréshez a nitrátnak kadmiumszolpon nitríté történő redukálását írja elő.

A nitrátnak kadmiumos redukciója elég körülményes művelet, éppen ezért már kísérletek történtek arra, hogy a tájékoztató vizsgálatokat egyszerűbb eljárással végezzék el.

Élelmiszereknél először a tartósítóipari laboratóriumi vizsgálatoknál kezdték alkalmazni nitráttartalom meghatározásra az ivóvizek nitrátvizsgálatára kidolgozott szalicilsavas módszert (2). Ez az eljárás a szalicilsavnak kénsavas közegben nitrátok jelenlétében lejátszódó nitrálódásán és a keletkező nitroszalicilsav-izomerek lúgos eleyben kialakuló sárga színreakciójának spektrofotometriás mérésén alapszik. E meghatározási módszert *Selmeci és munkatársai* (3) adaptálták húspari készítmények vizsgálatára. Miután dolgozatukban nem közöltek a szabványos vizsgálati módszerrel összehasonlított mérési adatokat, egyik előző munkánkban (4) tanulmányoztuk azt a kérdést, hogy a szalicilsavas nitrátmeghatározás milyen feltételek mellett alkalmas nyers, füstölt húсок vizsgálatához. Vizsgálati eredményeink azt mutatták, hogy amennyiben a füstölt sonkákban (ún. húsvéti sonkák) a káliumnitrátnak kifejezett nitrát mennyisége több, mint 200 mg/kg, akkor a módszer a szabványos vizsgálatnál jól megegyező eredményeket ad, illetőleg kielégítő pontosságú, ennél kisebb nitrátkoncentráció esetében azonban már bizonytalan. Idézett munkánkban csak a „húsvéti” sonkák ellenőrzésével foglalkoztunk, s mivel a vizsgálat idején a 200 mg/kg-os szint kimutatása céljainknak megfelelt, nem tértünk ki arra a kérdésre, mi az oka a meghatározás bizonytalanságának a kisebb koncentrációtartományokban, s egyáltalán van-e lehetőség arra, hogy megfelelő módosítással ebben a tartományban is alkalmazni lehessen a szalicilsavas meghatározást.

Selmeci és munkatársai is említést tettek arról, hogy egyes szerves anyagok a szinkifejlődést zavarják. Úgy véltük, hogy ilyen zavaró anyagokat jelentenek a lassú érlelésű húsipari termékeknél érés közben keletkező íz- és zamatananyagok is, elsősorban a felszabaduló aminosavak. A dezaminációs és dekarboxileződési folyamatok a gyulai kolbásznál mérsékeltebb, szaláminál fokozottabb mértékben zajlanak le (5, 6). A vágásérett szaláminban különösen sok „nem fehérje”-nitrogént mutattak ki, arányuk az összes nitrogén 20–25%-a is lehet (7). *Körmendy és Gantner* (5) megállapította, hogy a magyar szaláminban a leggyakrabban előforduló szabad aminosavak a következők: aszparaginsav, glutaminsav, leucin, alanin, glicin, szerin, valin, hisztidin, lizin. Dolgozatukban megemlítik, hogy más szerzők ciszteint és cisztint is kimutattak.

Munkánk célja az volt, hogy megvizsgáljuk a szalicilsavas nitrátmeghatározási módszer alkalmazásának lehetőségét a hosszú érlelésű húsipari termékeknél is. E célból egyrészt különböző ideig érlelt készítményeket vizsgáltunk mind a szabványos, mind a szalicilsavas módszerrel, továbbá különböző modelloldatokból (ismert összetételű káliumnitrát-aminosav-, illetve káliumnitrát-konyhasó elegyek) végeztünk szalicilsavas nitrátmeghatározást.

Vizsgálati anyagok és módszerek

Minták, mintaelőkészítés

18 rúd vágásérett szalámit, 5 rúd 14 napig érlelt szalámit, 7 szál vágásérett gyulai kolbászt, 10 különböző friss szalámpaszttát, valamint káliumnitrát-aminosav és káliumnitrát-konyhasó modelloldatokat vizsgáltunk.

A mintákat (darabos minta esetén előzőleg Moulinette háztartási aprítóban péppé darálva) Ultra-Turrax készülékben vízzel szuszpendáltuk. A kivonatok készítését az MSZ 6905 előírása szerint végeztük. A kivonatok térfogata a hűskészítmény mintáknál: 10 g → 200 cm³. A két módszerrel végzett összehasonlító vizsgálatokat ugyanabból a kivonatból hajtottuk végre.

Nitráttartalom meghatározása kadmiumos redukcióval

Az MSZ 6905 előírásai szerint. A kadmiumiszapot *Mirna–Hofmann-féle* U-alakú kapillárisal kiegészített oszlopba helyeztük.

Nitráttartalom meghatározása szalicilsavas módszerrel

Selmeci és munkatársai (3) leírása szerint.

A nitráttartalmat mindkét módszer szerinti vizsgálatoknál káliumnitrátban kifejezve adtuk meg.

Vizsgálati megfontolások és vizsgálati eredmények

1. Vágásérett szalámi és gyulai kolbász nitráttartalmának összehasonlító vizsgálata a két módszerrel

A 18 szalámi és 7 gyulai kolbász vizsgálatának eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Egyetlen azonos eredményt mutató eset kivételével (23. minta) a szalicilsavas módszerrel kapott értékek jóval kisebbek a kadmiumos redukcióval kapottaknál, még akkor is, amikor az utóbbi, szabványos módszerrel jelentős nitrátmennyiségeket mutattunk ki. Igen sok esetben a szalicilsavas eljárással nem is kaptunk színreakciót, s így a nitráttartalom nem volt mérhető. A két módszerrel nyert eredmények között semmiféle összefüggést nem lehetett megállapítani.

E kísérletsorozat egyértelműen mutatja, hogy a vizsgált mintákban a nitrát-nak szalicilsavas módszerrel történő meghatározását valamilyen tényező, esetleg több is zavarja.

1. táblázat

Vágásérett szalámi és gyulai kolbász nitráttartalma szalicilsavas és kadmiumoszlopos eljárással meghatározva

A minta sorszama	A minta megnevezése	Nitráttartalom, KNO_3 mg/kg-ban kifejezve	
		Szalicilsavas módszerrel	Kadmiumoszlopos módszerrel
1	Szalámi	N. D.	270
2	Szalámi	N. D.	249
3	Szalámi	N. D.	215
4	Szalámi	N. D.	268
5	Szalámi	N. D.	85
6	Szalámi	N. D.	62
7	Szalámi	N. D.	93
8	Szalámi	N. D.	88
9	Szalámi	45	333
10	Szalámi	51	333
11	Szalámi	193	355
12	Szalámi	193	355
13	Szalámi	16	93
14	Szalámi	10	99
15	Szalámi	16	110
16	Szalámi	N. D.	71
17	Szalámi	N. D.	63
18	Szalámi	N. D.	82
19	Gyulai kolbász ..	10	139
20	Gyulai kolbász ..	N. D.	130
21	Gyulai kolbász ..	445	1032
22	Gyulai kolbász ..	N. D.	67
23	Gyulai kolbász ..	97	97
24	Gyulai kolbász ..	N. D.	50
25	Gyulai kolbász ..	N. D.	70

N. D. = nem mutatható ki („nem detektálható”)

2. táblázat

14 napig érlelt szalámi nitráttartalma szalicilsavas és kadmiumoszlopos eljárással meghatározva

A minta sorszama	Nitráttartalom, KNO_3 mg/kg-ban kifejezve	
	Szalicilsavas módszerrel	Kadmiumoszlopos módszerrel
1	55	158
2	61	167
3	N. D.	30
4	56	126
5	28	81

N. D. = nem mutatható ki („nem detektálható”)

2. 14 napig érlelt szalámi nitráttartalmának összehasonlító vizsgálata a két módszerrel

A 14 napig érlelt szaláminál, a 2. táblázat adataiból láthatóan, ugyancsak jelentősen kevesebb nitráttartalmat kaptunk a szalicilsavas meghatározási módszerrel, de az 5 minta közül csupán egy esetben nem volt vele kimutatható nitrát-tartalom.

3. Vágásérett szalámi darálékához adott káliumnitrát összehasonlító visszanyerési vizsgálata a két módszerrel

Mintogy mind a vágásérett, mind a rövid ideig (14 nap) érlelt szalámiból a szalicilsavas módszerrel lényegesen kevesebb káliumnitrátot tudtunk kimutatni, mint a szabványos vizsgálati módszerrel a 6 minta közül ötnél 90%-on felül visszakaptuk, hogy milyen különbség mutatkozik a két módszer között a hozzáadott, ismert mennyiségű káliumnitrát visszanyerésében.

A vizsgálatok eredményét a 3. táblázatban foglaltuk össze. Az adatok szerint, míg a szabványos vizsgálati módszerrel a 6 minta közül ötnél 90%-on felül visszakaptuk a hozzáadott káliumnitrátot, addig a szalicilsavas módszerrel a visszanyerés egyetlen esetben nem éri el még az 50%-ot sem.

3. táblázat

Vágásérett szalámi darálékához adott káliumnitrát visszanyerése szalicilsavas és kadmiumszlupos eljárással meghatározva

A darálékban a hozzáadás előtt kimutatott nitrát, mint KNO_3 mg/kg		Szalicilsavas módszer			Kadmiumszlupos módszer			
		10			205			
Vizsgálatok KNO_3 hozzáadása után								
Sorszám		KNO_3 hozzáadás mg/kg	Összes kimutatott nitrát, mint KNO_3 mg/kg	Visszanyert KNO_3		Összes kimutatott nitrát, mint KNO_3 mg/kg	Visszanyert KNO_3	
				mg/kg X	%		mg/kg XX	%
1a	100	38	28	28	288	83	83	
1b	100	40	30	30	307	102	102	
2a	200	78	68	34	392	187	93	
2b	200	76	66	33	392	187	93	
3a	400	170	160	40	600	395	99	
3b	400	171	161	40	596	391	98	

X = levonva a kiindulási darálékból meghatározott 10 mg/kg értéket
 XX = levonva a kiindulási darálékból meghatározott 205 mg/kg értéket.

4. Friss szalámpasztához adott káliumnitrát visszanyerése szalicilsavas módszerrel

Amint az előző vizsgálatsorozat mutatta, a vágásérett szalámiból a szalicilsavas eljárással nem tudtuk elfogadható mennyiségben visszakapni a hozzáadott káliumnitrátot. Abból a megfontolásból kiindulva – amelyet eddigi észleléseink is alátámasztottak, – hogy a zavaró hatásnak legalábbis egyik okát az érés közben keletkező anyagok jelentik, olyan vizsgálatokat is végeztünk, amelyben a szalicilsavas módszerrel ilyen érési anyagokat még nem tartalmazó, friss szalámpasztából határoztuk meg a káliumnitrát visszanyerését. Az eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. Az átlagos visszanyerés az érési anyagot még nem tartalmazó friss szalámpasztából 400 mg/kg KNO_3 hozzáadása esetén 97,1%, tehát gyakorlatilag teljes.

4. táblázat

Friss szalámpasztához adott káliumnitrát visszanyerése szalicilsavas módszerrel

Minta sorszáma	Hozzáadott KNO_3 mg/kg	Kimutatott KNO_3 mg/kg
1	400	404
2	400	398
3	400	397
4	400	368
5	400	405
6	400	356
7	400	356
8	400	409
9	400	398
10	400	395
	\bar{x}	388,6
	s	4,37

5. táblázat

Vizes káliumnitrát oldatokban 25 g/dm³ koncentrációjú aminosavak hatása az oldat nitráttartalmának meghatározására szalicilsavas eljárás alkalmazása esetén

Az aminosav megnevezése	Az oldatban levő KNO_3 mg/dm ³	Az aminosav jelenlétében kimutatott KNO_3 mg/dm ³
l-cisztein	200	19
l-cisztein	400	49
l-glutaminsav	200	80
l-aszparaginsav	400	207
l-alanin	200	177
l-glicin	200	228

5. Aminosavak hatása a szalicilsavas nitrátmeghatározásra, vizes oldatban

Az éresi folyamaton átesett terméknél elsősorban a szabad aminosavak jelenlétét okoljuk a szabvány módszerhez képest lényegesen kisebb nitrátmeghatározási eredményekért. Ezért néhány aminosav és káliumnitrát különböző összetételű modelloldatából elvégeztük a káliumnitrát szalicilsavas meghatározását.

Az eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze. Az aminosav-koncentráció megválasztása egy régebbi munkánk (7) megfontolásai alapján történt. Mindegyik esetben 5–5 párhuzamos mérést végeztünk, a táblázatban az áttekinthetőség kedvéért csak a középértékeket tüntettük fel. Az első három aminosavnál a szalicilsavas meghatározással kapott érték olyan nyilvánvalóan eltér a tényleges káliumnitrát tartalomtól, hogy ott matematikai értékelésre nem volt szükség. Az 1-alanin és az 1-glicin esetében t-próbával értékeltük a középértékek különbözőségét, s úgy találtuk, hogy $P = 5\%$ -nál a számított t-érték nagyobb, mint a táblázati, tehát az eltérés szignifikáns. Figyelemre méltó, hogy a többi aminosavval ellentétben az 1-glicin növeli a látszólagos káliumnitrát-tartalmat.

6. Konyhasó hatása a szalicilsavas nitrátmeghatározásra vizes oldatban

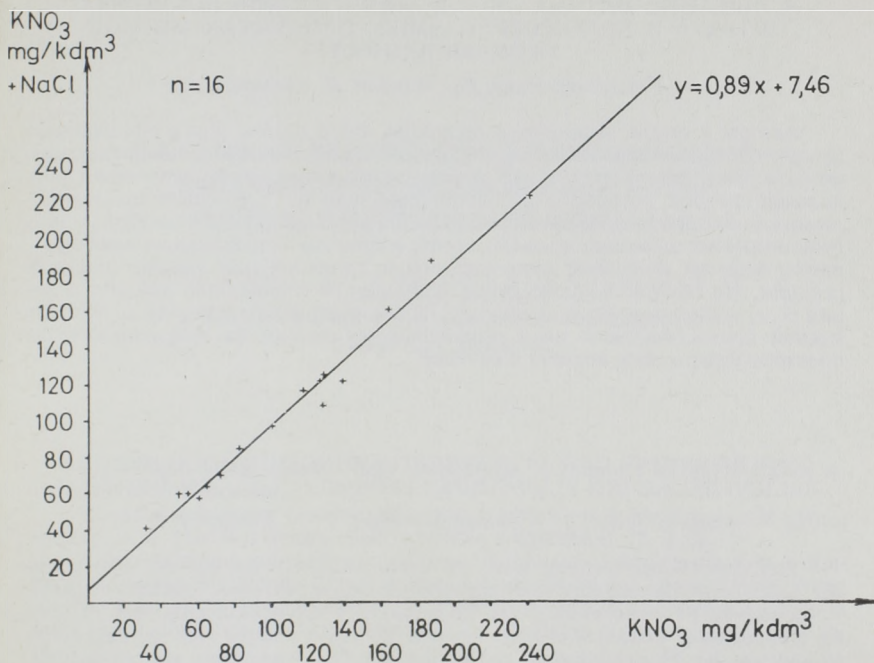
Mint hogy a húsipari termékek mindig tartalmaznak konyhasót, a NaCl-hatást is tanulmányoztuk modelloldatban. 16 oldatpárt készítettünk, 30 mg/dm^3 és 240 mg/dm^3 káliumnitrát koncentráció között. Egy-egy oldatpárban a káliumnitrát mennyisége pontosan azonos volt, de az egyik esetben desztillált víz, a másikban 25 g/dm^3 konyhasó-oldat volt az oldószer. A vizsgálati eredményeket az 7. ábrán levő grafikonon tünteti fel. Az adatok matematikai értékeléséhez a konyhasó nélküli oldatból végzett káliumnitrát-meghatározást választottuk referenciamódszernek (független változó), s a konyhasót tartalmazó oldatokból kapott eredményeket tekintettük függő változónak. Az eredményeket az 1. ábrán látható módon grafikusán ábrázolva, a pontok egyenes körül csoportosulnak. A két adatsor között lineáris összefüggés van, amelyet az $y = 0,89 \times x + 7,46$ egyenlet ír le. Annak eldöntésére, hogy a két adatsor leírható-e $y = x$ egyenlettel, a Mandel-féle (8) F-próbát végeztük el. A számított F-érték ($P = 5\%$) nagyobb a táblázatánál, tehát a nátriumklorid szignifikáns eltérést okoz ezen modelloldatokban a káliumnitrát meghatározásánál. Ez a szignifikáns eltérés azonban abszolút értékét tekintve nem jelentős.

Az eredmények megbeszélése

Vizsgálatainknál úgy találtuk, hogy sem a felkész- (14) napos érlelési idejű szalámi), sem a készterméknél (vágásérett szalámi, gyulai kolbász) nem lehet a szalicilsavas nitrátmeghatározási módszert alkalmazni, mert az a szabványban előírt kadmiumszlopos eljáráshoz képest a készítményben levő nitrátnak csupán töredék részét mutatja ki. A vágásérett szalámihoz adott káliumnitrát visszanyerési kísérleteiben a hozzátett anyagnak még a felét sem kaptuk vissza.

Annak eldöntésére, hogy egyáltalán szóba jöhet-e a szalicilsavas módszernek valamilyen módosítása, modellkísérleteket végeztünk a káliumnitrátban aminosavak jelenlétében történő meghatározására. Kitént, hogy az aminosavak, amelyek pedig a hosszú érlelésű termékek zamatanyagainak jelentős részét teszik ki, olyan nagy mértékben befolyásolják a nitrátoknak szalicilsavba történő kvantitatív beépülését és a lúgos színreakció kifejlődését, hogy az eljárás a szabad aminosavakat tartalmazó, lassú érlelésű szárászárú nitráttartalmának meghatározásához nem jöhet szóba.

A termékekben levő konyhasó is szignifikánsan befolyásolja a nitroszalicilsavas színreakció kialakulását, ez azonban olyan kis mértékű, hogy az aminosavak



1. ábra

zavaró hatása *mellett nincsen gyakorlati jelentősége*. Elvégzett vizsgálataink megerősítik azt a feltételezést, hogy az érés közben felszabaduló aminosavak már magukban is meghiusítják a szalicilsavas nitrátmeghatározás használhatóságát. Ez a tény annyira egyértelművé teszi a módszer alkalmatlanságát, hogy további, részletesebb összehasonlító vizsgálatok már feleslegesek voltak.

A Selmeci-féle szalicilsavas nitrátmeghatározási eljárás húsipari felhasználásának területét tehát egyelőre csak a „húsvéti” sonkák 200 mg/kg értéket meghaladó szintű nitráttartalmának vizsgálatában látjuk.

IRODALOM

- (1) IARC Publication (N-nitroso-compounds analysis, formation and occurrence) 645, 1980.
- (2) Konzervipari Kézikönyv. Hús- és tartósítóiipari laboratóriumi gyakorlatok. 1951.
- (3) Selmeci Gy. – Aczél A. – Péter Sz.: ÉVIKE 21, 187, 1975.
- (4) Czeglédi-Jankó G.-né: Húsipar, 27, 230, 1978.
- (5) Körmeny L. – Gantner Gy.: Die Fleischwirtschaft, 14, 774, 1962.
- (6) Körmeny L. – Gantner Gy.: Országos Húsipari Kutatóintézet Közleményei, 1, 1, 1962.
- (7) Mihályi V. – Körmeny L.: Journal of Food Technology, 21, 1398, 1967.
- (8) Mandel, J.: The Statistical Analysis of Experimental Data. 1964.

ИСПЫТАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ САЛИЦИЛОКИСЛОГО НИТРАТА В ДОЛГОСОЗРЕВАЕМЫХ ПРОДУКТАХ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г. Цегледи-Янко, Дь. Михали, Л. Керменди

Авторы в статье занимаются вопросом, что в случае долго созреваемых продуктов мясной промышленности можно ли применять для определения нитрата спектрофотометрический метод основывающегося на нитрации салициловой кислоты, который в случае ветчины является пригодным для определения количества нитрата превышающего 200 мг/кг содержания нитрата калия. Результаты исследований показывают, что в процессе созревания из свободившихся веществ свободные аминокислоты в такой степени мешают цветной реакции, что салицилоксильный метод Шелмеция не подходящий для определения содержания нитрата в продуктах. Применение данного метода в области мясной промышленности пока ограничивается только на информационную проверку содержания нитрата в ветчине.

UNTERSUCHUNG DER NITRATBESTIMMUNGSMETHODE MITTELS SALICYLSÄURE BEI FLEISCHERZEUGNISSEN LANGEN REIFUNG

Czeglédi-Jankó, J. – Mihályi-Kengyel, V. – Körmendy, L.

Ziel dieser Untersuchung war, die Verwendbarkeit der auf der Nitrierung der Salicylsäure beruhenden spektrophotometrischen Nitratbestimmungsmethode – die sich im Fall von Schinken zur Bestimmung von Nitratmengen über 200 mg/kg Kaliumnitrat bewährte – auch bei den mit einer langen Reifung bereiteten Produkten der Fleischindustrie zu bestätigen. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die Farbenreaktion durch die freien Aminosäuren, die neben anderen Substanzen während der Reifung frei werden, in einem solchen Mass gestört wird, dass die von Selmeci vorgeschlagene Salicylsäuremethode zur Bestimmung des Nitratgehaltes dieser Produkte unbrauchbar wird. Infolgedessen ist dieses Verfahren zur Zeit auf dem Gebiet der Fleischindustrie bloss zur orientierenden Kontrolle des Nitratgehaltes von Schinken beschränkt.

INVESTIGATION OF THE METHOD FOR DETERMINATION OF NITRATE BY SALICYLIC ACID AT MEAT PRODUCT OF LONG RIPENING

Czeglédi-Jankó, J. – Mihályi-Kengyel, V. – Körmendy, L.

The investigation was aimed at proving the suitability of the spectrophotometric method of nitrate determination based on the nitration of salicylic acid – which was found to be suitable for the determination of nitrate amounts over 200 mg/kg in case of hams – also in case of products of the meat industry prepared by long ripening. The results indicated that the free aminoacids which are liberated among other substances during the ripening process interfere with the colour reaction to such an extent that the method proposed by Selmeci is actually unsuitable for the determination of nitrate content in these products. Thus, for the time being, this method can be used in the field of products of the meat industry only for an orientative control of the nitrate content of hams.