

# Zsírok propilgalláttartalma mint jelzőanyag és az alkilgallátok néhány egyszerű kimutatási eljárása zsírokban és olajokban

KIESELBACH GYULA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

Sertészsírok esetében néha azt a kérdést kell eldönteni, hogy a vizsgálatra kerülő zsír magánfogyasztásra levágott sertésbőlből, vagy pedig egyenlősítő üzemből származó állami zsír-e. Ez sokszor nem könnyű feladat, annál is inkább, mert előfordul, hogy az ilyen háztartási sertészsírt állami zsírral keverték. Minthogy azonban 1956. július 1 óta az Élelmiszeripari Minisztérium Húsipari Igazgatóságának 572 224/1955. számú rendelete alapján az állami zsírok az ország összes egyenlősítő üzemeiben avasodásgátló szerrel, és pedig eleinte 0,015%, majd 0,01 % n-propilgalláttal készülnek, közelfekvő volt az a gondolat, hogy ha sikerül a zsírhoz adott propilgallátot megfelelő egyszerű eljárással kimutatni, az állami zsíroknak a háztartási zsíroktól való megkülönböztetése, sőt ilyen sertészsírhoz kevert állami zsír megállapítása is igen könnyű volna. Ebben az esetben ugyanis a propilgallát a jelzőanyag szerepét játszhatná, úgy mint 1945 előtt a margarimba 0,001%-nyi mennyiségben kötelezően bekevert, de azóta rákképző kátrányfestékeknek bizonyult és ezért élelmiszerek festésére tiltott dimetilamidoazobenzol. Így mindenekelőtt az alkilgallátok kimutatására alkalmas egyszerű, de amellet érzékeny eljárásról kellett gondoskodni.

Zsírokhöz és olajokhoz felhasznált antioxidánsok kimutatására a szakirodalomban közölt eljárások részben általánosak, részben egy antioxidánsra vagy antioxidáns-csoportra vonatkoznak. Antioxidánsok általános kimutatására alkalmas egyszerű eljárás alig található. *Wurziger és Lindemann* (1), a *Keller* (2)-féle ezüstnitrát-próbát ajánlják mint előpróbát. Az Amerikai Egyesült Államokban szokásos sertészsírgyártási eljárások alapján készült „nyers”-nek és „tisztított”-nak minősíthető sertészsírok megítélésére is javasolt próba elvégzésekor, amely a „nyers” sertészsírban még megmaradt szövetrészeket veszi figyelembe, 2 g zsírt 5 ml 1%-os ezüstnitrát-oldattal felfőzünk. „Nyers” sertészsír esetében a szövetrészek (finom kötőszöveti — argirofil — rostok) barnás-feketére színeződnek, a sertészsír pedig megszürkül. Az antioxidánsok szintén redukálják az ezüstnitrátot és az antioxidánsok mennyiségétől függően a zsír sötétebb-világosabb barna színű lesz. Az ezüstnitrát-próbával ex-

portzsíroknál ugyan kielégítő eredményeket kaptam. A propilgallát nélkül készült sertézsír fehér marad, a propilgallátosban 0,001%-ig e vegyszert még ki lehetett mutatni, azonban a propilgallát nélkül gyártott közfogyasztásra kerülő zsírokban és háztartási zsírokban néha az irodalomban „nyers”-nek jelzett zsírokra leírt és 0,01%-nál kisebb mennyiségű propilgallát jelenlétére emlékeztető szürkés-barnás színeződés állt elő, ami a kimutatást bizonytalanná tette. Ezért és mert más szerves anyagok is okozhatnak a zsírban barna vagy fekete színeződést, az ezüstnitrát-próba felhasználásától eltekintettem.

Az alkilgallátok és elsősorban a külföldön esetleg más anti-oxidánssal kombináltan is előszeretettel használt propilgallát kimutatásával a szakirodalom (3, 4) már bővebben foglalkozik. Egyesek a zsírok, vagy olajok petroléteres oldatának vizes, vagy 1—2%-os ammoniumacetátos kivonatából (a metil-, etil- és propilgallát vízben jól oldódó volta miatt), mások a zsírok, vagy olajok 72%-os (5), 95%-os (6), vagy abszolút alkoholos (7) kivonatából (a magasabb alkilgallátok oldódására és esetleges egyéb antioxidánsokra tekintettel) mutatják ki a gallátot. A kimutatás főleg alkalikus kémszerekkel, mint káliumcianiddal, káliumhidroxiddal, ferrotartaráttal (5), 10%-os ammoniaoldattal vagy tömény ammóniával (7) történik.

Az áttanulmányozott, részben bonyolult eljárások között a legegyszerűbbnek és amellet kellően érzékenynek bizonyult a *Wenger* (7) által leírt gallát-kimutatási eljárás. *Wenger* a különféle antioxidánsoknak a zsírtól, vagy az olajtól elkülönítése céljából a zsírt, vagy az olajat egységesen abszolút alkoholban hevítéssel feloldja, majd lehűti, miközben a zsír, vagy az olaj kiválik és az antioxidánsok legnagyobbbrészt az alkoholban maradnak. Az antioxidánsok kimutatását azután ebben a heterogén rendszerben végzi a zsír, vagy az olaj elkülönítése nélkül. Alkilgallátokra kémelés esetében tömény ammóniát használ. Tömény ammóniával jellegzetes rózsaszínű, eleinte erősödő, majd gyengülő színeződés lép fel, hogy azután 15—20 perc múlva eltűnjön. Előírása szerint kb. 1 g zsírt, vagy olajat próbacsőben 2 ml abszolút alkoholban homogén oldat eléréséig felhevítünk. Az oldatot lehűtve 0,5—1 ml tömény ammóniát adunk hozzá és a próbacső tartalmát rázzuk, mikoris gallátok jelenlétében rózsaszínű színeződés lép fel. Ezzel az eljárással 0,001% gallát még kimutatható.

A kimutatásnál a rázáskor a fehéres abszolútalkoholos zsíremulzióban jelentkező rózsaszín t. k. az ammonia és a zsíremulzióban levő gallát színreakciójára vezethető vissza. Ha összeha-

sonlításul különböző mennyiségű propilgallátot tartalmazó oldatokkal és tömény ammoniával tisztán végezzük el e színreakciót, az mindig sötétebb színű éspedig közelítőleg a galláttartalomtól függően meggypiros-, málnavörös-, sötét rózsaszínű, rózsaszínű, igen híg oldattal végezve halvány rózsaszínű. Kézenfekvő volt tehát az a gondolat, hogy ha sikerül a színeződött ammoniát a kimutatásnál lehetőleg a színreakció fellépésekor elkülöníteni, amely a fehéres alkoholos zsíremulzióban (0,001%-ig terjedő gallátmennyiségig) rózsaszínben jelentkezik, a kimutatás élességben, érzékenységben nyerni fog és a színeződés is hosszabb ideig lesz észlelhető. Ezért nagyobb fajsúlyú zsíroldószerben, kloroformban és széntetrakloridban oldott propilgallátos zsírral és olajjal végeztem kísérleteket. A kísérletekből kitűnt, hogy a kloroformos (széntetrakloridos) zsíroldat és a tömény ammonia összerázásakor a zsíroldatból emulzió alakjában kiváló zsír, vagy olaj 0,001%-ig terjedő propilgallát-tartalom mellett rózsaszínt ölt, ugyanakkor pedig a kloroformos (széntetrakloridos) zsír-, vagy olajréteg fölött — kisebb fajsúlyánál fogva — a nagyjában a propilgallát viszonylagos mennyiségétől függően színeződött ammonia átlátszó, meggypiros-, málnavörös- vagy sötétrózsaszínű réteg alakjában gyűlik össze. E réteg színe lassanként előbb narancsszínűvé, majd sárgaszínűvé halványul, de a sárga színe még akkor is jól látható, amikor az alatta levő kloroformos (széntetrakloridos) zsír-, vagy olajréteg rózsaszíne már rég eltűnt. 0,001—0,0005%-ig terjedő propilgallát-tartalom mellett az ammonia hozzáadásakor a kloroformos (széntetrakloridos) zsíremulzió rózsaszíne már nem határozott, de a felette összegyűlő ammonia még halvány rózsaszínű. Minthogy ez a gallátkimutatási eljárás az abszolút alkoholban való felhevítést és lehűtést is feleslegessé teszi, kétségkívül előnyösebben használható fel gallátok kimutatására a következőképpen: próbacsőben kb. 1 g zsírt — legfeljebb enyhe melegítés közben — vagy 1 g olajat 2 ml kloroformban (széntetrakloridban) felodunk, majd 1 ml tömény ammoniával néhányszor röviden összerázunk. Gallátok jelenlétében a tartalom rózsaszínt ölt, felületén pedig csakhamar átlátszó piros színű (nagyjában a gallátmennyiségnek megfelelően: meggypiros, málnavörös, sötét rózsaszínű) gyűrű jelenik meg.

*Wenger* kimutatási eljárásának leírásakor megjegyzi, hogy olaj esetében a kimutatás abszolút alkohol hozzáadása nélkül, közvetlenül az olajból is elvégezhető tömény ammoniával. Ezért megkísérletem a propilgallát kimutatását közvetlenül a zsírból is és erre a célra a következő eljárást találtam alkalmas-

nak: próbacsőben kb. 3 g szilárd zsírt 0,3—0,5 ml tömény ammóniával üvegpálca segítségével kevergetünk. Kevergetés közben még 0,001%-os propilgallát-tartalom mellett határozott rózsaszínű, de gyorsan elhalványuló színeződés lép fel. Fontos, hogy a zsír szilárd (dermedt vagy dermesztett) legyen, mert ha megolvasztott zsírt öntünk a próbacsőbe és ez az ammonia hozzáöntésekor még folyós vagy részben dermedt, úgy legalábbis 0,01 százaléknál kisebb propilgallát-tartalom mellett a gallát kimutatása bizonytalanává válik. Közben a rendelkezésemre álló újabb szakirodalomban ehhez hasonló alkilgallát-kimutató leírására akadtam *Wurziger* (8) egy sertészsírra vonatkozó közleményében. A különbség csak annyi a kimutatásnál, hogy próbacsőben való kevergetés helyett a kérdéses zsír egy mogyorónyi darabját fehér zománczott vagy porcelánlemezkén 3—5 csepp ammóniával, alul kiszélesített (talpas) üvegbottal, össze kell dörzsölni. A leírás szerint már 0,001% propilgallát kimutatható, oktil- és dodecilgallát azonban nem olyan érzékenyek, úgyhogy ilyen úton csak akkor mutathatók ki, ha a zsírban legalább 0,01%-nyi mennyiségben vannak jelen.

Természetesen ez egyszerű eljárásokkal csak azt lehet kimutatni, hogy alkilgallát van-e a zsírban, illetőleg olajban és legfeljebb e vegyületek vízben oldhatósága alapján tehetünk bizonyos fokig különbséget közöttük, illetve következtethetünk arra, hogy vízben jól oldódó metil-, etil-, illetőleg propilgallát, vagy vízben alig oldódó magasabb gallát (oktil-, nonil-, lauril-, sztearilgallát) van-e jelen galláttal készült zsírban vagy olajban. Alacsonyabb gallátok ilyeneket tartalmazó zsírok vagy olajok petroléteres oldatából ugyanis vízzel kivonhatók és — szükség esetén a vizes kivonat töményítése után — tömény ammóniával könnyen kimutathatók (4). Rendszeren azonban nincs jelentősége a felhasznált alkilgallát közelebbi meghatározásának, vagyis annak, hogy milyen gallát került felhasználásra.

Az ismertetett eljárások közül különben a kloroformos (széntetrakloridos) oldatban történő kimutatás — a többi ismertetett eljárásnál a kimutatáskor csak rózsaszínben fellépő színreakció következtében — mesterséges fénynél is előnyösebben felhasználható, a gallátok közvetlenül a zsírból kimutatására vonatkozó eljárások pedig különösen helyszíni vagy gyártásközi ellenőrzésnek lehetnek hasznosak.

Ezekkel az egyszerű, de amellet érzékeny gallátkimutatói eljárásokkal igen gyorsan eldönthető, hogy valamely zsír magánfogyasztásra levágott sertésekből származó, vagy pedig propilgalláttal készült állami zsír. Tekintettel arra, hogy az állami

zsírok 0,01% propilgalláttal készülnek és az ismertetett eljárásokkal 0,001% (kloroformos oldatban még 0,0005%) propilgallát biztosan kimutatható, háztartási sertézsír esetében esetleg csak 10%-nyi mennyiségű állami zsír bekeverése is még megállapítható. Ezért az állami zsírok gyártásánál a felhasznált avasodást gátló propilgallát ilyen esetekben kétségtől a jelzőanyag szerepét töltheti be.

#### IRODALOM:

- (1) Wurziger, I.—Lindemann, E.: Fette und Seifen 55, 190, 1953.
- (2) Keller, H.: Fleischwirtschaft 174, 1952.
- (3) Speyer, O.: D.L.R. 50, 263, 1954.
- (4) Janecke, H.: D.L.R. 51, 121, 1956.
- (5) Mahon, I. H.—Chapman, T. A.: Anal. Chem. 23, 1116 és 1120, 1951, 24, 534, 1952.
- (6) Terrier, J.—Deshusses, J.: Mitteilungen, Geb. Lebensm. Unters. u. Hygiene 40, 221, 1949.
- (7) Wenger, F.: Mitteilungen, Geb. Lebensm.—Unters. u. Hygiene 45, 383, 1954.
- (8) Wurziger, I.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 58, 260, 1956.

### СОДЕРЖАНИЕ ПРОПИЛГАЛЛАТА В ЖИРАХ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ И НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКИЛГАЛЛАТОВ В ЖИРАХ И МАСЛАХ

*Д. Кизелбах*

Для качественного определения алкилгаллатов, добавленных в жир или масло, проще всего применять определение при помощи концентрированного аммиака.

Чувствительность реакции происходящей с образованием красной окраски, возможно повысить отделением аммиака от жира или масла таким образом, что последнее растворяются в органических растворителях с большим удельным весом (хлороформ, тетрафтор метан). Метод качественного определения: 1 г. жира или масла помещается в пробирку и при незначительном подогревании растворяется в 2 мл. хлороформа. Додается 1 мл. концентрированный раствор аммиака и несколько раз встряхивается.

В присутствии галлатов появляется розовая окраска, а на поверхности появляется кольцо красной окраски.

### PROPYLGALLATGEHALT VON FETTEN ALS INDIKATOR UND EINIGE EINFACHE NACHWEISMETHODEN DER ALKYLGALLATE IN FETTEN UND ÖLEN

*Gy. Kieselbach*

Der Nachweis von zu Fetten und Ölen zugefügten Alkylgallaten erfolgt am einfachsten und dabei mit genügender Empfindlichkeit vermittels konzentriertem Ammoniak.

Die auftretende rosenrote Färbung tritt noch empfindlicher zutage, wenn das Ammoniak womöglich von dem Fett oder Öl getrennt wird

und zwar dadurch, dass wir dasselbe in einem Lösungsmittel höheren spezifischen Gewichtes, z. B. in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid auflösen.

Nachweisverfahren: In einem Reagensglas wird 1 g Fett — höchstens durch gelindes Erwärmen — oder 1 g Öl in 2 ml Chloroform (Kohlenstofftetrachlorid) gelöst, darauf mit 1 ml konz. Ammoniak einigemal kurz durchgeschüttelt. In Gegenwart von Gallaten färbt sich der Inhalt rosensrot und auf seiner Oberfläche erscheint alsbald ein rot gefärbter Flüssigkeitsring.

CONTENT OF PROPYL GALLATE AS INDICATOR IN FATS,  
AND SOME SIMPLE METHODS OF DETECTING ALKYL GALLATES  
IN FATS AND OILS

*Gy. Kieselbach*

Among the methods for the detection of alkyl gallates added to fats and oils, those using concentrated ammonia are the simplest, having simultaneously an adequate sensitivity.

The appearing pink colour reaction becomes even more sensitive when ammonia is separated from fats and oils by dissolving the latter in a solvent of higher specific gravity, as chloroform or carbon tetrachloride. The method of detection is as follows: Dissolve in a test tube about 1 g of fat (at most by gentle heating) or 1 g of oil in 2 ml of chloroform (or carbon tetrachloride), add 1 ml of concentrated ammonia and shake several times for a short period. In the presence of gallates the liquid turns pink and a reddish ring appears shortly on the surface.

LA TENEUR DES GRAISSES EN PROPYL GALLATE COMME  
SUBSTANCE INDIQUANTE. — QUELQUES PROCÉDÉS SIMPLES  
A PROUVER LA TENEUR DES GRAISSES ET DES HUILES  
EN ALCYLGALLATES

*Gy. Kieselbach*

Les méthodes à prouver les alcyllgallates, ajoutés aux graisses et aux huiles, fournies par l'ammoniaque saturé, semblent d'être les plus simples, et, de plus, d'une sensibilité suffisante.

La réaction de couleur de rose qui s'y présente est susceptible à être rendue encore plus sensible, si l'ammoniaque est séparé de la graisse ou de l'huile en la dissolvant en un agent dissolvant de poids spécifique élevé, par exemple en chloroforme ou en tétrachloride de carbone. La méthode à indiquer est comme ça: dissolver 1 g soit de graisse (tout ou plus en la chauffant faiblement), soit d'huile en 2 ml de chloroforme (ou tétrachloride de carbone) dans une éprouvette, puis, en les réunissant avec 1 ml d'ammoniaque saturé, secouer l'éprouvette quelques instants. Son contenu, dû à la présence des gallates, prend un couleur de rose, puis un anneau liquide rouge transparente se présente bientôt sur la surface.