

HALINA MAZUR, HANNA PIEKACZ

OZNACZANIE CYJANOWODORU W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

Przeprowadzono wyodrębnienie cyjanowodoru metodą mikrodyfuzji i oznaczono go kolorymetrycznie w następujących artykułach żywności: kompotach z owoców pestkowych, śliwkach w occie, wódkach i cocktailach oraz konserwowanych bezwodnikiem kwasu siarkawego winach, moszczach i sokach.

Wykonane badania są kontynuacją pracy pt.: „Oznaczanie małych ilości cyjanków” (1). Materiał do badań niniejszych przygotowywano i oznaczenia wykonywano zgodnie z opisem podanym w zacytowanej pracy.

Część doświadczalna obejmowała:

I. Oznaczanie cyjanowodoru w przetworach z owoców pestkowych (kompoty, śliwki w occie).

II. Oznaczanie cyjanowodoru w wyrobach spirytusowych (wódki i cocktaile), których część składową stanowią nalewy na owocach pestkowych.

III. Oznaczanie cyjanowodoru w winach, moszczach i sokach, konserwowanych bezwodnikiem kwasu siarkawego.

I. Część pierwsza składała się z dwóch serii badań:

- a) badanie nie przeterminowanych przetworów z owoców pestkowych,
- b) badanie identycznych przetworów jak wyżej, przechowywanych w zamkniętych opakowaniach fabrycznych przez okres jednego roku.

Wyniki badań ilustruje tabela I.

Na podstawie otrzymanych wyników nasuwa się wniosek, że dłuższy okres przechowywania przetworów z owoców pestkowych nie wpływa wyraźnie na wzrost zawartości cyjanowodoru. Otrzymany przy badaniu kompotu czereśniowego prawie czterokrotnie wyższy wynik mógł być spowodowany różnym gatunkiem czereśni.

Wobec dawki śmiertelnej cyjanowodoru, wynoszącej przeciętnie dla dorosłego człowieka około 65 mg (2), ilości cyjanowodoru znalezione w poszczególnych przetworach z owoców pestkowych są niewielkie i nie przedstawiają niebezpieczeństwa dla zdrowia.

II. Przebadano pięć gatunków napojów alkoholowych na obecność cyjanowodoru.

Wyniki podaje tabela II.

Ponieważ do wyodrębniania cyjanowodoru z wódek stosowana jest powszechnie destylacja, postanowiono porównać ilości cyjanowodoru uzyskane drogą dyfuzji (1) i drogą destylacji z parą wodną, przeprowadzonej w następujący sposób:

Tabela I

Lp.	Nazwa artykułu	Wytwórnia	Data produkcji	Data oznaczenia	Zawartość HCN mg/kg
1	Kompot renklo-dowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	1.VIII-59	15.III-60	0,031
2	Kompot renklo-dowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	1.VIII-59	17.III-60	0,029
3*	Kompot renklo-dowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	1.VIII-59	26.I-61	0,071
4	Kompot more-lowy	Z importu ZSRR	—	18.III-60	0,000
5	Kompot more-lowy	„ „	—	19.III-60	0,000
6*	Kompot more-lowy	„ „	—	23.I-61	0,000
7	Kompot śliw-kowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	10.IX.59	21.III-60	0,060
8	Kompot śliw-kowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	10.IX.59	23.III-60	0,047
9*	Kompot śliw-kowy	Milejowskie Zakł. Przetw. Owocowo-Warzywnych	10.IX.59	23.I-61	0,033
10	Kompot śliw-kowy „Mirabele“	Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. w Pudliszkach	24.X-59	28.III-60	0,010
11	Kompot śliw-kowy „Mirabele“	Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. w Pudliszkach	24.VIII-59	29.III-60	0,020
12*	Kompot śliw-kowy „Mirabele“	Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. w Pudliszkach	24.VIII-59	23-I-61	0,014
13	Kompot wi-śniowy	Kujawskie Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. we Włocławku	2.VIII-59	30.III-60	0,149
14	Kompot wi-śniowy	Kujawskie Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. we Włocławku	VI-59	30.III-60	0,259
15*	Kompot wi-śniowy	Kujawskie Zakł. Przetw. Owoc.-Warz. we Włocławku	2.VIII-59	25.I-61	0,222
16	Śliwki w occie	Stożeczne Zakłady Spoż. Przem. Teren. Nr 1	12.IX.58	30.III.60	0,658
17	Śliwki w occie	Świdwińskie Zakł. Spoż. Przem. Teren. w Świdwinie	24.X.-58	13 IV.60	0,202
18*	Śliwki w occie	Świdwińskie Zakł. Spoż. Przem. Teren. w Świdwinie	28.X.-58	27.I.61	0,531
19	Kompot czere-śniowy	Nowodworskie Zakłady Przemysłu Terenowego	20.VI-59	25.IV-60	0,398
20*	Kompot czere-śniowy	Nowodworskie Zakłady Przemysłu Terenowego	VII-59	27.I-61	1,530

* Produkty badane po przechowywaniu przez okres jednego roku.

Tabela II

L.p.	Gatunek wódki	Zawartość HCN mg/litr
1	Sliwowica	0,000
2	Wiśniówka	0,050
3	Likier berberysowy	0,000
4	Cocktail „Domenico”	0,022
5	Cocktail „Figaro”	0,060

Do kolby okrągłodennej objętości 500 ml wiano 50 ml wódki dodano 50 ml wody destylowanej, zawartość zakwaszono 7,5 ml 15% kwasu winowego, kolbę połączono z zestawionym już uprzednio aparatem łącznie z odbieralnikiem, w którym znajdowało się 20 ml 0,1-n ługu sodowego i destylowano z parą wodną, zbierając trzy kolejne destylaty o objętości: pierwszy — 100 ml, dwa następne po 50 ml, do trzech odbieralników zawierających wyżej podane ilości ługu. Z każdego odbieralnika pobrano do kolorymetrycznego oznaczenia HCN po 10 ml płynu (1). Otrzymane wyniki były około pięciokrotnie większe od wyników, uzyskanych drogą dyfuzji. Należy podkreślić, że w wódkach, w których nie wykryto cyjanowodoru na drodze dyfuzji, nie wykryto go również przy zastosowaniu destylacji (śliwowica i likier berberysowy).

Wydaje się, że zastosowana metoda wyodrębniania cyjanowodoru za pomocą dwudziestogodzinnej dyfuzji przy pH około 1 w temp. pokojowej (20—25°) jest bardziej zbliżona do warunków w przewodzie pokarmowym człowieka, niż kilkugodzinne ogrzewanie materiału badanego do wrzenia.

Wykonane przez nas długotrwałe destylacje z parą wodną 50 g shomogenizowanego kompotu czereśniowego i 50 ml cocktailu „Domenico” wykazały ciągłą obecność cyjanowodoru w 11 destylatach zebranych z kompotu i 8 destylatach z cocktailu.

Naszym zdaniem celem analityka żywnościowego nie jest oznaczenie całkowitej ilości cyjanowodoru związanego w postaci glikozydów cyjanoforowych w materiale badanym, ale oznaczenie tej jego ilości, jaka uwalnia się w warunkach przewodu pokarmowego i która może być szkodliwa.

Ażeby sprawdzić wpływ enzymów trawiennych przewodu pokarmowego na rozkład glikozydów cyjanoforowych zastosowano trawienie enzymatyczne prób shomogenizowanego kompotu wiśniowego w obecności pepsyny przy pH 1 oraz pankreatyny przy pH 8. Próbkę shomogenizowanego kompotu wagi 35 g doprowadzano 10% kwasem siarkowym do pH 1 i 10% ługiem sodowym do pH 8, następnie dodawano do próbki o pH 1,5 g pepsyny, a do próbki o pH 8 1,5 g pankreatyny. Tak przygotowany produkt poddawano dwudziestogodzinnej dyfuzji w temp. pokojowej (20—25°), po czym kolorymetrycznie oznaczano zawartość cyjanowodoru.

Wykonano 14 oznaczeń, na podstawie których, stwierdzono, że w wyżej wymienionych warunkach zastosowane enzymy trawienne nie rozkładają glikozydów cyjanoforowych owoców pestkowych.

III. W poprzedniej pracy (1) nie rozwiązano zagadnienia wykrywania cyjanowodoru w produktach, konserwowanych bezwodnikiem kwasu siarkawego.

Bezwodnik kwasu siarkawego jako substancja lotna dyfundował razem z cyjanowodorem do płynu absorbującego uniemożliwiając powstanie barwnej reakcji cyjanowodoru z odczynnikiem benzydynamowo-pirydynowym.

Opierając się na pracy *Jaulmesa* i *Mestresa* (3) postanowiono utleniać SO_2 roztworem jodu, a nadmiar jodu usuwać roztworem tiosiarczanu sodu. Ten sposób postępowania wypróbowano na wzorcach cyjanowodoru, zawierających różne odważki siarczynu sodu. W siarczynie sodu uprzednio oznaczono jodometrycznie procentową zawartość SO_2 (4). Do tak przygotowanych roztworów dodawano różne ilości 0,1-n lub 0,02-n roztworu jodu, po czym nadmiar jodu odmiareczkowywano odpowiednim roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi. Następnie przystąpiono do badania produktów, w których uprzednio oznaczono ilościowo zawartość SO_2 (5). Do produktów tych dodawano znane ilości cyjanowodoru, utleniano SO_2 i przeprowadzano dyfuzję, oznaczając cyjanowodor kolorymetrycznie.

Po wykonaniu kilkudziesięciu oznaczeń przyjęto następujący sposób postępowania:

Do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem objętości 300 ml wlewano 5 ml badanego produktu, dodawano 45 ml wody destylowanej, 10 μg cyjanowodoru, 2 ml 0,02-n roztworu jodu i wobec skrobi odmiareczkowywano nadmiar jodu 0,02-n roztworem tiosiarczanu sodu, dodając go w niewielkim nadmiarze (3 krople). Po wymieszaniu w zamkniętej kolbie całą zawartość przenoszono ilościowo do komory zewnętrznej naczynka dyfuzyjnego, dodawano 16 ml wody i przeprowadzano dyfuzję oznaczając kolorymetrycznie cyjanowodor, jak podano wyżej (1).

Przy zachowaniu wyżej podanych proporcji można wykryć w badanym produkcie 0,15 mg HCN/litr.

W przypadku dużej zawartości SO_2 ilość 2 ml 0,02-n J mogłaby się okazać za małą. Należy wówczas wziąć go odpowiednio więcej tak, aby uzyskać całkowite utlenienie SO_2 .

Tabela III

L. p.	Rodzaj produktu	Zawartość SO_2 mg/litr	Dodano HCN μg	Wykryto HCN μg średnio	Błąd w % średnio
1	Wino „Mistella” 4 próby	12,0	10,0	8,2	— 18,0
2	Wino owocowe białe 3 próby . .	26,0	10,0	8,6	— 14,0
3	Wino czerwone 3 próby	50,0	10,0	8,95	— 10,5
4	Moszcz winny 3 próby	26,0	10,0	8,85	— 11,5
5	Sok wiśniowy 3 próby	56,0	10,0	9,23	— 7,7
6	Moszcz wiśniowy 5 prób	130,0	10,0	8,62	— 13,8

Otrzymane wyniki podano w tabeli III.

Jak ilustruje tabela III błąd oznaczenia wynosi średnio od — 7,7 do — 18,0% i zależy w dużym stopniu od rodzaju badanego produktu. W soku wiśniowym nie zawierającym alkoholu pomimo stosunkowo dużej zawartości SO₂ błąd jest najmniejszy, natomiast w alkoholizowanym winie „Mistella” zawierającym mało SO₂ błąd wzrasta do 18% (1).

Niewielki błąd spowodowany jest również tym, że w czasie manipulacji podczas miareczkowania pewna ilość cyjanowodoru może się ulotnić, co potwierdzono doświadczalnie.

WNIOSKI

1. Znaleziona ilość cyjanowodoru w przebadanych produktach z owoców pestkowych jest bardzo mała i nie stanowi niebezpieczeństwa dla zdrowia konsumenta.

2. Zastosowana metoda wyodrębniania cyjanowodoru za pomocą dwudziesto godzinnej dyfuzji jest bardziej zbliżona do warunków w przewodzie pokarmowym człowieka niż metoda destylacji z parą wodną.

3. W produktach konserwowanych bezwodnikiem kwasu siarkawego można oznaczać cyjanowodor przy zastosowaniu podanej modyfikacji, przy czym błąd oznaczenia w zależności od badanego produktu waha się w granicach od — 6,5 do — 19,0%.

X. M a z u r, X. P e k a c h

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Содержание

1. Определено было природное количество цианистого водорода в пищевых фруктовых изделиях — как компоты, сливы в уксусной кислоте, а также в некоторых сортах алкогольных напитков. Те же самые фруктовые изделия были исследованы после годичного хранения в фабричной упаковке. Найденные количества цианистого водорода были небольшие и не представляли опасности для здоровья потребителя.

2. Сравнили два метода определения цианистого водорода: метод диффузии в видоизмененных сосудах типа Conway и метод перегонки с водяным паром, причем исследуемым материалом были алкогольные напитки. Обращено было внимание на необходимость применять диффузионный метод вместо перегонки с водяным паром.

3. Разработан метод определения цианистого водорода в присутствии двуокиси серы и проделаны исследования в продуктах консервированных сернистым газом.

Метод в зависимости от продукта дает результаты с ошибкой от — 6,5 до — 19,0%.

H. M a z u r, H. P i e k a c z

HYDROCYANIC ACID DETERMINATION IN FOODSTUFFS

Summary

Neutral content of hydrocyanic acid in some products from stone — fruits (compotes, plums in vinegar, alcoholic beverages) was determined. The same was repeated after one year storage of the products in selling packages. The amounts

of cyanide which were found could not be considered as hazard for health of consumer.

Two methods of hydrocyanic acid separation from alcoholic beverages were compared. One was the method of diffusion in modified Conway glass units; the second one was steam distillation method. First one should replace distillation method in analyses of food products. The method was adopted for determination of hydrocyanic acid in the presence of sulphur dioxide and — when used for different products containing this conservant — showed the error of —6,5 to —19,0%.

PIŚMIENICTWO

1. Piekacz H., Mazur H.: Roczniki PZH, 12, 5, 481, 1961. — 2. Luh B. S., Franzani Pimochet M.: Food Research, 24, 4, 423, 1959. — 3. Jaulmes P., Mestres R.: Annal. des Fals. et de L'Expert. Chimique, 53, 621—622, 455, 1960. — 4. Vogel A. I.: A text — book of Quantitative inorganic analysis, Londyn 1948. — 5. Lemieszek-Chodorowska K.: Roczniki PZH, 12, 1, 9, 1961.

I. M. Sharman, P. J. Richards: CHLEB JAKO ŹRÓDŁO WITAMINY E.
m. Brit. J. Nutr., 14, 85, 1960.

Różne gatunki chlebów angielskich badano na zawartość witaminy E na młodych szczurach. Zastosowano metodę, polegającą na obserwowaniu stopnia hemolizy krwi zwierząt doświadczalnych z kwasem dialurowym. Krew pobierana z ogona szczurów poddawano działaniu hemolitycznemu z kwasem dialurowym w buforze fosforanowym. Stopień hemolizy oznaczano przez porównywanie czerwonego zabarwienia roztworu, po odwirowaniu pozostałych erytrocytów, z roztworem o całkowitej hemolizie.

Badano 4 rodzaje pieczywa pszennego: 1) powszechnie spożywany chleb z białej mąki wybielanej (C10₂), 2) chleb z mąki wzbogaconej w zarodki, 3) chleb z pełnego ziarna, 4) typowy ciemny chleb z mąki 93—95%—owej.

Chleby badano uprzednio na zawartość tokoferoli metodą chemiczną z chlorkiem żelazowym i 2,2' dwu-pirydylem po odpowiednim rozdzieleniu chromatograficznym. Szczurom podawano najpierw dietę z białym chlebem z mąki wybielanej. Krew szczurów pozostających na tej diecie dawała zawsze wynik dodatni na hemolizę z kwasem dialurowym, co wskazywało na brak witaminy E. Następnie dzielono szczury na grupy i wybranej grupie podawano zamiast białego inny rodzaj chleba. Chleb wzbogacony w zarodki i chleb z pełnego ziarna całkowicie zapobiegały hemolizie krwi u zwierząt doświadczalnych. Ciemny chleb z mąki 93)—95%—owej nie dawał zgodnych wyników. Wyniki uzyskane metodą biologiczną zgadzały się z wynikami chemicznymi oznaczania tokoferoli w chlebach.

Z. Markuze