

MŰSZAKI SZEMLE

48. szám, 2009.

**Szerkesztőbizottság elnöke /
President of Editing Committee**

Dr. Köllő Gábor

**Szerkesztőbizottság tagjai /
Editing Committee**

Dr. Balázs L. György – HU,
Dr. Biró Károly Ágoston – RO,
Dr. Csibi Vencel-József – RO,
Dr. Fedák László – UA,
Dr. Kása Zoltán – RO,
Dr. Kászonyi Gábor – HU,
Dr. Majdik Kornélia – RO,
Dr. Maros Dezső – RO,
Dr. Nagy László – RO,
Dr. Pécs Hajnalka – YU,
Dr. Puskás Ferenc – RO,
Dr. Szalay György – SK,
Dr. Turchany Guy – CH

Kiadja / Editor

Erdélyi Magyar Műszaki
Tudományos Társaság – EMT
Societatea Maghiară Tehnico-Științifică
din Transilvania
Ungarische Technisch-Wissenschaftliche
Gesellschaft in Siebenbürgen
Hungarian Technical Scientific Society
of Transylvania

Felelős kiadó / Managing Editor

Dr. Köllő Gábor

A szerkesztőség címe / Address

Romania
400604 Cluj, Kolozsvár
B-dul 21. Decembrie 1989., nr. 116.
Tel/fax: 40-264-590825, 594042
Levélcím: RO – 400750 Cluj, C.P. 1-140.

Nyomda / Printing

Incitato Kft.

ISSN 1454-0746

**Periodical accredited
by the CNCSIS**

CNCSIS által elismert folyóirat

Revistă acreditată de CNCSIS

www.emt.ro

emt@emt.ro

Content – Tartalomjegyzék – Cuprins

- Aflatoxin B₂ lebontásának vizsgálata napraforgó olajban UV sugárzás hatására
Aflatoxin B₂ Degradation in Sunflower Oil by UV Light
Degradarea aflatoxinei B₂ în UFS sub acțiunea radiației UV
GOMBOS Sándor, CSAPÓ János 3
- Táplálkozási csírák biológiai értékének vizsgálata
Nutritional Evaluation of Sprouts
Evaluarea valorii nutriționale a germeilor vegetali
**MÁRTON Melinda-Rita, TAMÁS Melinda, SALAMON Rozália Veronika,
SALAMON Szidónia, ANDRÁS Csaba, CSAPÓ János** 7
- Kölcsönös resolválás lehetőségei rokon szerkezetű vegyületek körében
The Possibilities of Reciprocal Resolution within the Domain of Compounds
with Relativ Structures
Posibilitatea resolvării reciproci a compușilor cu structuri relative
**PÁLOVICS Emese, SCHINDLER József,
FAIGL Ferenc, FOGASSY Elemér** 14
- Az eleveniszapos szennyvíztisztítás biokémiai folyamatainak modellezése
Modeling of the Biochemical Processes of the Activated Sludge Wastewater
Treatment Technology
Modelarea proceselor biochimice ale tehnologiei de epurare cu nămol activ
**RÁDULY Botond, CROGNALE Silvia,
SZILVESZTER Szabolcs, MÉSZÁROS Sándor,** 19
- Különböző sajtok konjugált linolsav-tartalmának változása a tárolás során
The Variation of Conjugated Linoleic Acid Composition of Different Cheeses
During the Storage
Variația conținutului de acid linoleic conjugat a diferitelor brânzeturi
pe durata depozitării
**SALAMON Rozália Veronika, SALAMON Szidónia,
TÓTH László, CSAPÓ János** 26
- A konjugált linolsav-tartalom változása Csíkszeredán
és környékén élő anyák tejében
Studies on Conjugated Linoleic Acid Content of Breast Milk in Ciuc Area
Conținutul de acid linoleic conjugat a laptelui matern din zona Ciucului
**SALAMON Szidónia, SALAMON Rozália Veronika,
TANKÓ KENCSE Mária, CSAPÓ János** 30
- Poliizobutilén-poli(poli(etilén oxid)-(met)akrilát) blokk-kopolimerek
és kotérhálók előállítása
Synthesis of Polyisobutylene-poly(poly(ethylene oxide)- (meth)acrylate)
Block Copolymers and Conetworks
Sinteza copolimerilor block de Poliisobutilen-poli(poli(etilén oxid)- (met)acrilat)
SZABÓ Ákos, IVÁN Béla 34
- A hulladék kalcium-karbonátból előállított kalcium-biszulfit katalitikus
oxidációjának kinetikai vizsgálata
Kinetic Study of Catalytic Oxidation of Calcium Bisulphite Prepared
from Waste Calcium Carbonat
Studiul cinetic al oxidării catalitice a bisulfidului de calciu preparat
din carbonat de calciu rezidual
SZÉP Ai. Sándor, INCZE László, SALAMON Szidónia 42
- Különböző talajtípusokon termesztett búzafű (Triticum aestivum L.)
és búzamazag szeléntartalma közötti összefüggés
Correlations Between the Total Selenium Content of Wheat Grass and Wheat Seeds
(Triticum aestivum L.) Grown on Different Soil Types
Corelația între conținutul total de seleniu a grâului (Triticum aestivum L.)
și a semințelor de grâu cultivat pe soluri de diferite tipuri
**TAMÁS Melinda, MÁNDOKI Zsolt, MÁRTON Melinda,
MÉSZÁROS Sándor, LÁNYI Szabolcs, CSAPÓ János** 47

A kiadvány megjelenését támogatja:

Szülőföld Alap Iroda – Budapest

Communitas Alapítvány – Kolozsvár



Aflatoxin B₂ lebontásának vizsgálata napraforgó olajban UV sugárzás hatására

Aflatoxin B₂ Degradation in Sunflower Oil by UV Light

Degradarea aflatoxinei B₂ în UFS sub acțiunea radiației UV

GOMBOS Sándor¹, Dr. CSAPÓ János^{1,2}

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-tudományi Tanszék, RO-530104, Szabadság tér 1, gombosandor@sapientia.siculorum.ro, www.emte.ro

²Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai-Biokémiai Tanszék, H-7400 Kaposvár, Guba S. u. 40, csapo@ke.hu, www.ke.hu

ABSTRACT

An effective method for degradation of Aflatoxin B₂ (AFB₂) in sunflower oil was developed, needed for controlling this toxin. Contaminated sunflower oil samples were treated with UV light, AFB₂ content was extracted from samples, and was determined by HPLC. The UV light was found able to decrease the AFB₂ concentration with 23% after 3 minutes, with 39% after 6 minutes and 52% after 9 minutes of treatment.

REZUMAT

Aflatoxina B₂ (AFB₂), una dintre cele mai vătămătoare micotoxine prezente în alimente, a fost studiată în scopul degradării sub acțiunea radiațiilor ultraviolete (UV). Ulei de floarea-soarelui (UFS) artificial contaminat cu AFB₂ a fost expus la radiații UV și s-a determinat scăderea de concentrație a AFB₂ în timp. S-a observat scăderea concentrației de AFB₂ cu 23% după 3 minute, cu 39% după 6 minute și cu 52% după 9 minute de tratament.

ÖSSZEFOGLALÓ

Aflatoxin B₂-vel (AFB₂) mesterségesen szennyezett napraforgó olajat ultraibolya sugárzással kezelték, majd mintákat vettek a kezelés során, melyekből kivonták az AFB₂ tartalmat, és meghatározták az időben a koncentráció változását HPLC segítségével. Megállapították, hogy az UV kezelés időtartamának előrehaladtával az AFB₂ tartalom 3 perc után 23%-kal, 6 perc után 39%-kal, 9 perc után pedig 52%-kal csökkent.

Kulcsszavak: Aflatoxin B₂, napraforgó olaj, UV fény, fotodegradálás, HPLC.

1. BEVEZETÉS

A mikotoxinok teljes számát nem ismerik, számuk több ezerre tehető. Azoknak a mikotoxinoknak a száma, amelyek betegséget okoznak kevesebb, ennek ellenére eltérő hatásuk miatt ezt a számot is nehéz felbecsülni. A mikotoxinok nemcsak az emberi és állati szervezetre jelentenek veszélyt, hanem a növényi szervezeteknél is jelentős gazdasági kárt okoznak [1]. A növényi kártételek jelentős gondot okoznak a gabonafélék, illetve az élelmiszerek és takarmányok kereskedésében [3]. A tárolás során az állomány vízaktivitása, szellőztetettsége, hőmérséklete, a mikroorganizmusok versengése, a mechanikai sérülések, a rágcsálók, rovarok okozta károk és nem utolsósorban a gombaszennyeződés koncentrációja jelentős szerepet töltenek be a mikotoxinok felhalmozódásában [5].

Az aflatoxin B₂ kristályok fény hiányában nagyon stabilak. Kloroformos vagy benzolos oldatban, hidegben és sötétben tárolva évekig megőrzik stabilitásukat. A laktongyűrű érzékennyé teszi az AFB₂-t, ezért lúgos hidrolízis, ammónia vagy hipoklorit hatása csökkenti a koncentrációját, sőt, detoxikálható is ezekkel a

szerekkel [2]. Az olajos magvak feldolgozásakor az aflatoxin B₂ kb. 85%-a a takarmányozásra szolgáló prés-pogácsába, míg mintegy 15%-a az olajba kerül. A szokásos élelmiszeripari olajfinomítás során az aflatoxin B₂t az étolajból részben eltávolítják (1-15%), azonban a nem finomított napraforgó-, földimogyoró-, illetve szójaolaj számottevően szennyezett lehet [7]. Alkáli oldatokban a laktongyűrű hidrolízise fordulhat elő, 100 °C-nál magasabb hőmérsékleten. A gyűrű szétnyílása dekarboxilációt idéz elő, és a reakció folytatódhat tovább, ami az aromás gyűrű metoxi csoportjának elvesztéséhez vezet. Ugyanilyen reakciót idéz elő az ammónia és bizonyos aminok. Sok oxidálószer, mint a nátrium-hipoklorid, kálium-permanganát, hidrogén peroxid, klór, ózon, nátrium perborát reagálnak az aflatoxinokkal, megváltoztatják valamilyen irányba az aflatoxin B₂ molekulaszervezetét, és ez a fluoresszencia elvesztésével jár. Ezeknek a reakcióknak a mechanizmusa nem teljesen ismert, és legtöbb esetben a reakciótermékek sincsenek azonosítva [6]. Az aflatoxin B₂ koncentráció csökkentéséhez használt folyamatok hatékonysága több tényezőtől függ, mint amilyenek valamilyen fehérje jelenléte, pH, hőmérséklet és a kezelés ideje [4].

A méregtelenítés fő célja csökkenteni az aflatoxin B₂ szintet a mérgező magok eltávolításával, de ha ez nem végrehajtható, vagy csak részben kivitelezhető, még fennáll az az esély, hogy kémiai vagy fizikai eljárásokkal inaktíváljuk, roncsoljuk az aflatoxin B₂-t. Az élelmiszerek esetén alkalmazott legfontosabb méregtelenítők a metoximetán, a formaldehid, a kalcium-hidroxid, az etilén-oxid és a hidrogén-peroxid. Ultraibolya- és gamma-sugárzás hatására az élelmiszerek aflatoxintartalma nem változik. A napfény hatására a növényi olajban található aflatoxinok megsemmisülnek. Az üvegedényben tárolt, aflatoxinnal fertőzött, finomítatlan földimogyoróolajban, amely direkt napsütésnek volt kitéve (kb. 13900 kandel/m²), egy óra alatt az aflatoxinok teljesen megsemmisülnek. A módszer hatása a napsütésnek kitétt napraforgóolaj tárolása során bizonyított [8]. Az irodalmi adatokat kiértékelve megállapítható, hogy az UV sugárzás hatását a dekontaminálásra nem vizsgálták.

Kísérleteink célja az aflatoxin B₂ szennyezettségű napraforgóolaj detoxikálása. A minimális behatás elve alapján arra törekedtünk, hogy minél kevesebb idegen anyag felhasználásával reagálásra bírjuk a napraforgóolajban jelen levő peroxidokat, és az aflatoxin B₂ szennyeződést egy fotokémiai reaktor rendszer alkalmazásával. Olyan működési paramétereket választottunk és alkalmaztunk (30 °C, 9.23 W/cm fényerő, 14 cm hosszúságú fotoreaktor, egy l/perc betáplálási térfogatáram, szabályozott hőmérséklet), amelyek biztosítják az aflatoxin B₂ szennyezettség csökkentését, és amelyek kevésbé károsítják a napraforgóolaj más komponenseit. A dekontaminálásra UV sugárzást használtunk, melynek fényereje legnagyobb része 254 nm-es hullámhosszú, és megállapítottuk az aflatoxin B₂ koncentrációnak a csökkenését. Az alkalmazott fényforrás lehetőséget ad a peroxidokban található O-O kötések bontására, valamint az AFB₂ molekulák gerjesztésére, ezáltal az AFB₂ tartalom csökkenthetővé válik. A detoxikálás tökéletesítése érdekében újabb generációjú LPMHO (Low Pressure Mercury High Output) fényforrást alkalmaztunk, melynek fényereje számottevően magasabb az eddig használt LPM hagyományos fényforrásokénál. A napraforgó olaj fényelnyelő képessége kedvező a LPMHO alkalmazására, mivel a fényforrás által kibocsájtott UV sugárzást a trigliceridek kevésbé abszorbeálják.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

Reaktor rendszer: A felhasznált saját építésű reaktor rendszer két fontosabb részből áll: egy kevert üstreaktor és egy függőleges átfolyós fotokémiai reaktor. A felhasznált üstreaktor dupla falú, ezáltal állandó hőmérsékleten működtethető (30 °C). A hőmérséklet-szabályozó ágens áramának kontrollálását és keringetését egy MLW UH 200 ultratermosztát által végzi. Az üstreaktorból egy fogaskerekes szivattyú táplálta a fotokémiai reaktort, melynek központjában egy PHILIPS LPMHO alacsony nyomású, nagy teljesítményű higanygőzlámpa volt elhelyezve, melyet körülölelt egy kvarccső. Mindkét reaktorban széndioxid beadagolás történt, az üstreaktorban az elegyítés érdekében, és az oxigén távoltartására (peroxidszám növekedés elkerülése) érdekében. A függőleges fotoreaktor felső részébe ugyancsak széndioxidot adagoltunk annak érdekében, hogy a reakciókeverék ne érintkezzen az oxigénnel (levegővel).

Napraforgó olaj: Az előtisztított, szárított és összeszerelt reaktor rendszerbe, az üstreaktorba bemértünk 500 g TOP FLORIS EXPERIMENTAL napraforgó olajat, melyet az S.C. EXPUR S.A. gyárt. Felhasználás előtt ellenőriztük az AFB₂ és más jelentősebb mikotoxinok hiányát.

Az ultraibolya fény jellemzése: A LPMHO fényforrás által kibocsájtott UV fényereje 250–260 nm hullámhossz tartományban, 5 cm távolságból 94.5 mW/cm².

Minták feldolgozása: Az UV fényel kezelt étolajból metilalkohol segítségével a megmaradt aflatoxin B₂-t extraháltuk, majd centrifugálás után (UNIVERSAL 32 HETTICH centrifuga segítségével, 7600 g-n) lepipettáztuk a metilalkoholos fázist, és egyesítettük, majd bepároltuk ezeket. Mivel az egyesítés során a metil-

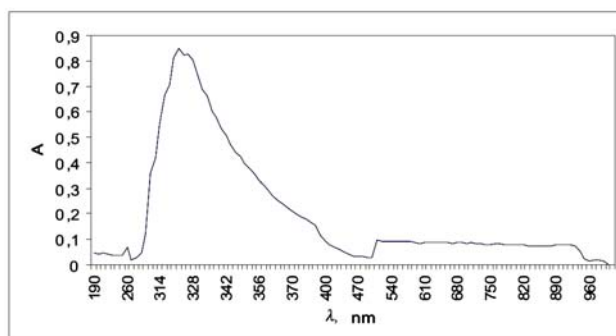
alkoholos fázis zavaros jellegűnek mutatkozott, egy újabb centrifugálás tökéletesítette a szétválasztást. Az így nyert metilalkoholos extraktumot a HPLC berendezésbe injektáltuk.

Kromatográfiai körülmények: VARIAN PRO STAR HPLC, fluoreszcens és UV detektorokat alkalmazva, SUPELCOSIL LC18 5/150 mm oszlopot használva, 0,9 ml/perc áramoltatási sebességgel, származék-képzés nélkül. Eluens oldat: víz, metanol és acetonitril 130:70:40 arányú elegye.

Toxikológiai vizsgálat: Az UV fényel kezelt étolajból *Poecilia reticulata* (mely rendkívül érzékeny az aflatoxinokra) különválasztott populációk számára eledelt készítettünk, melynek 20% volt az olajtartalma. A vizsgált populációk minden kísérleti sorozat elején 50 egyedből álltak, a vizsgálatok időtartama 30 nap volt. Az eledel adagolása: naponta háromszor 1.5 gramm.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az UV besugárzás és a napraforgó olaj megfelelő kompatibilitásának ellenőrzése érdekében megvizsgáltuk a napraforgó olaj fényelnyelő képességét hullámhossz függvényében (1/20 hígítási arány, petroléterrel). A keletkezett abszorbancia-profil az 1. ábrán látható.



1. ábra

Napraforgó olaj fényelnyelő képessége hullámhossz függvényében

A HPLC kromatogramokból megállapíthatók az aflatoxin B₂ koncentrációk, amelyek a megfelelő görbe alatt található terület nagyságával arányosak. A kísérleti idő előrehaladtával a B₂ aflatoxin koncentrációja a következőképpen csökken (1. táblázat):

1. táblázat: Az aflatoxin B₂ koncentráció változása az időben UV hatására

Mintavételezés időpontja	AFB ₂ koncentráció, (µg/kg)
0 perc	2.00
1 perc	1.84
2 perc	1.67
3 perc	1.54
4 perc	1.41
5 perc	1.30
6 perc	1.21
7 perc	1,10
8 perc	1,02
9 perc	0.96

A fotokémiai folyamatoknak köszönhetően az aflatoxin B₂ a behatások következtében részben lebomlik. 200–260 nm tartományban a napraforgó olaj fényelnyelő képessége alacsony, és mivel a fényforrás spektruma 250–260 nm tartományban aránylag számottevő (88%), ilyen hullámhosszú UV sugárzás képes a peroxidok gerjesztésére és bontására. Ugyanebben a tartományban az AFB₂ gerjesztett állapotba kerül, ezáltal lehetőség nyílik arra, hogy a lebontás végbemenjen. Feltételezzük, hogy a detoxikáció során több ismeretlen vegyület keletkezik, melyeket még nem sikerült azonosítani.

A toxikológiai vizsgálat során, a felhasznált eledel függvényében a következőképpen változott a kísérleti halpopuláció elhullása és szaporulata (2. táblázat).

2. táblázat: Az elhullás és a szaporulat változása a felhasznált eledel hatására

Felhasznált eledel	Elhullás (%)	Szaporulat (%)
Kontroll (20% étolaj, mikotoxinok nélkül)	2	8
A (20% étolaj, 0.4µg/kg AFB ₂)	26	0
B (20% étolaj, 0.19 µg/kg AFB ₂ , 9 perc UV besugárzás után)	4	6

Megállapítottuk, hogy a kezelés által a keletkező reakciótermékek sokkal kevésbé toxikusak *Poecilia reticulata* fajra. Az elhullás lényegesen csökken, a szaporulat nő. A továbbiakban azt tervezzük vizsgálni, hogyan változik a napraforgó olaj minősége, zsírsavösszetétele az UV-besugárzás hatására.

Kísérleteink alapján megállapítható, hogy az AFB₂ az UV sugárzás hatására sikeresen, eleinte gyorsan, majd később lassúbb ütemben bomlik.

IRODALOM

- [1] Abdollahi, A. – Buchanan, R.L.: Regulation of aflatoxin biosynthesis: induction of aflatoxin production by various carbohydrates. J. Food Sci., 1981. 46. 633.-635. p.
- [2] Csapó, J.: Élelmiszer- és takarmányanalitikai gyakorlatok. Kaposvári Egyetem Állattudományi Kar, 2004. 143-215. p.
- [3] Gasztonyi, K. – Lásztity R.: Élelmiszer-kémia. Budapest : Mezőgazda kiadó, 1992. 689.-693. p.
- [4] Komlóssy, Gy.: Rákkeltő penészgombák. Élet és Tudomány, 2004.10. 31.
- [5] Lásztity, R.: Az élelmiszer-biokémia alapjai. Budapest : Mezőgazda kiadó, 1981. 1-51. p.
- [6] Reddy, S.V. – Farid, W.: Properties of aflatoxin and it producing fungi, www.icrisat.org/aflatoxin/aflatoxin.asp.
- [7] Sohár, I. – Matyasovszky, K.: Amit az aflatoxinokról tudni kell. Családorvosi fórum 2005/10.
- [8] Ungváry, Gy.: Aflatoxinok. Közinforrás Közegészségügyi Információs Lap, 2004. november 15. 7. 12. 32-39. p.

Táplálkozási csírák biológiai értékének vizsgálata

Nutritional Evaluation of Sprouts

Evaluarea valorii nutriționale a germenilor vegetali

MÁRTON Melinda-Rita¹, TAMÁS Melinda¹,
SALAMON Rozália Veronika¹, SALAMON Szidónia¹, ANDRÁS Csaba¹, CSAPÓ János²

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, RO-530104 Szabadság tér 1, www.emte.ro

²Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai- Biokémiai Tanszék, H-7400, Guba S. u. 40, www.ke.hu

ABSTRACT

During our research we studied the fatty acid content during the germination and sprouting periods of the most important sprouts: wheat, lenti, alfalfa, radish and sunflower seed. In this article we present our research results during this sprouting study.

REZUMAT

În prezentul proiect de cercetare avem intenția studierii germenilor vegetali importanți din punct de vedere nutrițional uman. Germeții de plante studiate vor fi: grâu, linte, cresson, ridiche, semințe de floarea soarelui. Vom studia compoziția acizilor grași liberi în funcție de stadiul de germinare. În acest articol prezentăm rezultatele obținute legate de studiul compoziției germenilor amintiți.

ÖSSZEFOGLALÓ

Kutatásaink során a legismertebb csírák: a búza, a lencse, a lucerna, a retek és a napraforgómag zsírsav tartalmát vizsgáljuk a csíráztatási idő függvényében. Közleményünkben a csírák kutatásával kapcsolatos eredményeinkről kívánunk beszámolni.

Kulcsszavak: táplálkozási csírák, a csíráztatás során végbemenő kémiai változások, zsírsav-tartalom.

1. BEVEZETÉS

Az utolsó évtizedekben egyre nagyobb figyelmet fordítanak a szakemberek az egészséges táplálkozásra, ennek szerepére az egészség megőrzésében és bizonyos betegségek megelőzésében. Az étkezési szokások, élelmiszerek és az elkészítési módszerek megváltozása hozzájárult a táplálkozási érték csökkenéséhez. Különböző kórtani kutatások arra a következtetésre jutottak, hogy a nagy mennyiségű növényi eredetű élelmiszer fogyasztása hatékony lehet bizonyos krónikus betegségek kialakulásának megelőzésében. Ezeket a jótékony hatásokat részben a növények magas antioxidáns aktivitásának tulajdonították. A növényekben található legfontosabb antioxidánsok a C-vitamin, a karotinoidok és a fenolszármazékok, különösen a flavonoidok.

A csírák eleget tesznek a modern táplálkozástudomány teljes értékű élelmiszer előírásának. Összehasonlítva a magvakkal, a csírák táplálkozási értéke magasabb: jobb minőségű a fehérje, kedvezőbb az aminosav megoszlás, magasabb a többszörösen telítetlen zsírsav-tartalom, a nyomelemek és esszenciális ásványi anyagok hasznosíthatósága jobb, és magasabb vitamintartalommal rendelkeznek. A csíráztatás során csökken az antinutritív anyagok mennyisége, mint a hemaglutiminek, tripszinh inhibitorok, tanninok, pentozánok és fitin-sav. A kutatások eredményeként úgy találták, hogy a csírák jó aszkorbinsav, riboflavin, kolin, tiamin, tokoferol és pentoténsav források (Lintschinger és mtsai., 1997).

Milyen biokémiai, kémiai változások történnek a csíráztatás során?

A csírázás egy természetes biológiai folyamat, amely minden felsőbbrendű növény sajátja, melynek során a nyugalmi állapotban lévő mag kedvező környezeti feltételek mellett (megfelelő nedvességtartalom, hőmérséklet, oxigén) növekedésnek indul, és egy új növény fejlődik ki. A csíráztatás során a poliszacharidok részben oligo- és monoszacharidokká, a zsírok szabad zsírsavakká, a fehérjék pedig oligopeptidekké és szabad aminosavakká bomlanak le, mely folyamatok a szervezetünkben lejátszódó biokémiai mechanizmusokat segítik. Javítják mind a fehérjebontó, mind a szénhidrát- és zsírbontó enzimek hatékonyságát, ezért a csíráztatás egyfajta előemésztésnek tekinthető, mely segít a nagy molekulájú összetett anyagokat építőköveire bontani. A csíráztatást követően egészségvédő hatással és fitokémiai tulajdonságokkal rendelkező vegyületeket (glükozinolatok, természetes antioxidánsok) is sikerült kimutatni, melyeknek jelentős szerepük lehet többek közt a rák megelőzésében is (Sangronis és Machado, 2007). A csíráztatás tehát olyan funkcionális élelmiszerek kifejlesztéséhez vezethet, melyek pozitív hatással vannak az emberi szervezetre, és amelyek segítenek az egészség megőrzésében (Sangronis és Machado, 2007).

Urbano és mtsai. (2005) feketebab, fehérbab és óriásbab csíraban vizsgálták a tripszininhibitor-aktivitást, fitinsav-, tannin-, aszkorbinsav-, tiamin-tartalmat, fehérje emészthetőséget és az ásványi anyagok hasznosíthatóságát. Kutatásuk során megállapították, hogy a tripszininhibitor-aktivitás csökkenés jelentős volt: 19,2% az óriásbab, 52,5% a fehérbab és 25% a feketebab esetén. A fitinsavtartalom csökkenés mindhárom mag esetében magasabb volt 40%-nál. A tannintartalom 14,3%-kal csökkent az óriásbab, 19%-kal a feketebab és 36,2%-kal a fehérbab esetén. A csíráztatás hatására a fehérjék emészthetősége 2–4%-kal nőtt. Az aszkorbinsav-tartalom növekedés 300%-os volt a fehérbab csíraban, 33%-os a feketebab csíraban és 208%-os az óriásbab csíraban. A tiamintartalom több mint 26,7%-kal növekedett a csíráztatás során.

Gill és mtsai. (2004) feltételezése alapján összefüggés van a zöldségfogyasztás és a rák megelőzése között. Arra a következtetésre jutottak, hogy számos fitokémiai összetevő magasabb koncentrációban van jelen a csírákban, mint a kifejlett növényben. Kutatásuk során a káposztafélék családjába tartozó csírák és hüvelyesek csíráinak hatását vizsgálva a H_2O_2 által indukált DNS károsulásra, és arra a következtetésre jutottak, hogy ezen csírák fogyasztása hasznos lehet a rák megelőzésében.

Clarke és mtsai. (2008) különböző csírák szulforafán-tartalmának rákmegelőző hatékonyságát vizsgálták. A káposztafélék családjába tartozó növények magas izotiocianát-tartalommal rendelkeznek. Kórtani kutatások kimutatták, hogy ezek fogyasztása csökkentheti a rák kialakulásának valószínűségét. A szulforafán az izotiocianátok közé tartozik, mely különösen magas koncentrációban található a brokkoli csíraban. A szulforafánnak genetikai és indukált rák esetén bizonyítottan rákmegelőző hatása van.

Kim és mtsai. (2004) a zsírsav-összetétel változását vizsgálták csíráztatás hatására. Megállapították, hogy a legnagyobb mennyiségben jelenlevő zsírsav, a linolénsav koncentrációja hét nap alatt 52,1%-ra nőtt, és az összes telítetlen zsírsav mennyisége nagyobb lett, mint 83%, tehát a telítetlenek domináltak a telítettek mellett. Az olajsav mennyisége 36,8%-ot, a linolsav 38,1%-ot, a linolénsav pedig 2,7%-ot tett ki az eredeti magban. A csíráztatás során a telített zsírsavak koncentrációja rohamos mértékben csökkent, és a mirisztinsav, valamint a sztearinsav egy nap alatti csíráztatás során eltűnt a mintából. A telítetlen zsírsavak közül az olajsav fokozottan csökkent, a linolsav és a linolénsav pedig nőtt a csíráztatás során. Ez azért nagyon jelentős, mert a linolsav, a linolénsav és az arachidonsav esszenciális az emberi szervezet számára. A linolsav képes a bioaktív vegyületek szállítására, és át tud alakulni arachidonsavvá, amelyből hormonszerű vegyületek képződnek. Összefoglalva megállapították, hogy a hajdina zsírsavai döntő többségét a telítetlenek teszik ki, melyek közül a linolsav fordul elő legnagyobb mennyiségben.

Tokiko és mtsai. (2006) különböző csírák zsirtartalmát és zsírsav-összetételét vizsgálva megállapították, hogy a zsirtartalom 0,4 és 1,6% között volt. A legnagyobb koncentrációban jelen lévő zsírsav a linolénsav volt; 23% a hajdina esetében, 48% a szójában, 47,7% a lóherében és 40,6% a borsóban.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgált minták

A csíráztatás

Biotermesztésből származó, a kereskedelmi forgalomban kapható búza-, lencse-, napraforgó-, lucerna- és retekmagokat szereztünk be. A magvakat 0,1%-os H_2O_2 -oldatban 1 percen keresztül mostuk, ezt követően 24 órán át desztillált vízben duzzasztottuk. A 24 óra letelte után a magvakat csíráztató tálakba helyeztük, és 20 °C-on, Memmert 200 inkubátorban csíráztattuk, naponta kétszer desztillált vízzel permetezettük és 24 óránként mintát vettünk. A búzát 3 napig, a lencsét 4 napig, a retek 7 napig, a lucernát 8 napig, a napraforgót 5

napig csíráztattuk. A csíráztatást követően a csírákat desztillált vízzel mostuk, 60 °C-on szárítottuk, majd fagyaszta, –10 °C hőmérsékleten tároltuk.

A nyerszsírtartalom meghatározása

A csírák nyerszsírtartalmát Soxhlet-féle extrakciós készülékben, éteres kivonás után határoztuk meg. Az extrahálószer elpárologtatása után visszamaradó anyag tartalmazza a valódi zsírokat, a foszfatidokat, a viaszokat, a szterin-származékokat, a színanyagokat és az illózsírsavak nagyobbik részét.

A zsírsavtartalom meghatározása

A vizsgálatokat Varian 3800 gázkromatográf készülékkel végeztük. A kromatográfiás oszlop egy kvarc kapilláris kolonna volt, melynek állófázisa CP-Sil 88 (FAME). Az oszlop hosszúsága 100 m, belső átmérője 0,25 mm, a film vastagsága 0,2 µm volt, a zsírsav-metilészterek kimutatására lángionizációs detektort használtunk. A detektorgázok áramlási sebessége a következő volt: hidrogén 30 ml/perc, levegő 200 ml/perc, „make up” (öblítő) gáz 30 ml/perc. Az injektor fémtömb termosztátjának és a detektor hőmérséklete a mérés során 270 °C volt. A vivőgáz nagy tisztaságú hidrogén, az oszlopfő-nyomás 235 kPa volt. A mérés során hőmérséklet-programot alkalmaztunk. Kezdetben az oszlop hőmérsékletét 140 °C-on tartottuk 10 percig, majd hőmérsékletét percenként 5 °C-kal emeltük, amíg el nem érte a 235 °C-ot, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk 30 percig. Ezt követően befejeztük a mérést. Az injektált oldat térfogata 1 µl volt. A zsírsav-metilészterek azonosítására a Supelco cég által gyártott „37 component FAME Mix” standardot használtuk.

Minta-előkészítés

Előkészítés bór-trifluoridos átészterezéshez: 1 g zsírt tartalmazó mintamennyiséget 8–20 cm³ tömény sósavval forró vízfürdőn egy órán keresztül roncsoltunk. Miután lehűlt, 7 cm³ etanolt adtunk hozzá. A lipideket előbb 15 cm³ éterrel, majd 15 cm³ petroléterrel extraháltuk, majd a szerves fázisokat egyesítettük, majd rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk az oldószert.

Hidrolízis és észterképzés: A bepárolt mintához 4 cm³ 0,5 M metanolos nátrium-hidroxid-oldatot öntöttünk, visszafolyó hűtőt szereltünk a gömblombikra, és elektromos melegítőn forraltuk addig, amíg az aljáról a zsírcseppek el nem tűntek (kb. 5 perc). Ezután a hűtőn keresztül 4 cm³ 14%-os metanolos bór-trifluorid-oldatot öntöttünk a lombikba, és három percig forraltuk. Négy cm³ nátrium-szulfáton szárított hexánt adtunk hozzá, egy percig forraltuk, majd lehűtöttük. Lehűlés után levettük a hűtőt, és annyi telített vizes sóoldatot öntöttünk a lombikba, hogy a szerves fázis a nyakába kerüljön. Szétválás után a szerves fázisból vízmentes nátrium-szulfátot tartalmazó fiolákba mintát vettünk, és ebből injektáltunk a gázkromatográfba. A kromatogramok értékelése után az eredményeket zsírsav-metilészter relatív tömeg%-ra adtuk meg.

3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A 2. táblázat a csíranövények nyerszsírtartalmát tartalmazza. Az eredményt tömegszázalékban adtuk meg légszáraz szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva.

1. táblázat. A csíranövények nyerszsírtartalma

Sorszám	Megnevezés	Nyerszsírtartalom (m%) (légszáraz, kb. 90%, szárazanyagra)
1.	Búzamag	1,7
2.	Búzacsíra 3. nap	1,7
3.	Lencsemag	1,4
4.	Lencsecsíra 3. nap	1,4
5.	Lucernamag	10,3
6.	Lucernacsíra 3. nap	9,8
7.	Lucernacsíra 7. nap	4,5
8.	Retekmag	39,0
9.	Retekcsíra 2. nap	39,2
10.	Retekcsíra 6. nap	20,2
11.	Napraforgómag	60,3
12.	Napraforgócsíra 3. nap	57,7
13.	Napraforgócsíra 5. nap	43,4

A búza- és a lencsecsíra esetében nem tapasztaltunk változást, a lucernacsíra esetében a zsirtartalom mintegy a felére csökkent, és ugyanez igaz a hatnapos retেকcsírára is. A napraforgócsíra esetében a csökkenés mintegy 30%-os.

A 2. táblázat a búzamag és búzacsíra zsírsav-összetételét tartalmazza.

2. táblázat. A búzamag és búzacsíra zsírsav-összetétele

Zsírsav megnevezése		Búzamag	Búzacsíra 2. nap
		Zsírsav-metilészter %	
Undekánsav	11:0	1,7	1,7
Laurinsav	12:0	0,1	0,1
Tridekánsav	13:0	0,7	0,7
Mirisztinsav	14:0	0,8	0,5
Pentadekánsav	15:0	0,3	0,3
Palmitinsav	16:0	31,2	33,5
Sztearinsav	18:0	1,9	1,2
Olajsav	18:1	10,7	7,8
Linolsav	18:2	25,6	27,3
Arachidinsav	20:0	0,3	0,2
Eikozénsav	20:1	0,9	0,4
α -linolénsav	18:3n3	2,0	2,5
Behénsav	22:0	1,2	1,2
Eikozatriénsav	20:3n6	1,4	1,5
Eikozatriénsav	20:3n3	2,3	0,2

A búzacsíraban a legnagyobb koncentrációban jelenlévő zsírsavak a palmitinsav, a linolsav és az olajsav. A telített zsírsavak közül a palmitinsav 33,5%-ban van jelen a búzacsíraban, mely értékek magasabbak a csírázatlan búzában kapott értéknél (31,2%), tehát a csíráztatás hatására növekedett a palmitinsav koncentrációja. A sztearinsav értéke a kiindulási búzamag 1,9% értékéről 1,2%-ra csökken a búzacsíra esetén. A telített zsírsavak közül, a felsoroltakon kívül a búzacsíra mintákból sikerült kimutatni undekánsavat (1,7% a búzamagban, ugyanennyi a búzacsíraban), laurinsavat (0,1% mindkét mintában), tridekánsavat (0,7% a búzamagban és a csíraban), mirisztinsavat (0,8% a búzamagban és 0,5% a búzacsíraban), pentadekánsavat (0,3% mindkét mintában), arachidinsavat (0,3% a búzamagban és 0,2% a búzacsíraban) és behénsavat (1,2% mindkét mintában).

Az egyszeresen telítetlen zsírsavak közül az olajsav van jelen legnagyobb koncentrációban, melynek értéke a csíráztatás hatására a kiindulási búzamag 10,7% értékéről 7,8%-ra csökken az búzacsíra esetén. A mintákban kimutatható volt még eikozénsav 0,9%-ban a búzamagban, és 0,4%-ban a búzacsíra esetén.

A többszörösen telítetlen zsírsavak közül a legnagyobb százalékban jelenlévő zsírsav a linolsav, mely értéke a kiindulási búzamag 25,6%-áról a búzacsíraban 27,3%-ra növekedik. A mintákból kimutatható volt még a többszörösen telítetlen zsírsavak közül az α -linolénsav (2,0% a búzamagban, 2,5% a búzacsíraban) és az eikozatriénsav (C20:3n6): (1,4% búzamagban, 1,5% az búzacsíraban), (20:3n3): (2,3% búzamagban, 0,2% a búzacsíraban).

Az 3. táblázat a lencse és lencsecsíra zsírsav-összetételét tartalmazza.

3. táblázat. A lencse és lencsecsíra zsírsav-összetétele

Zsírsav megnevezése		Minta megnevezése	
		Lencsemag	Lencsecsíra 3. nap (I)
		Zsírsav-metilészter %	
Undekánsav	11:0	0,4	0,6
Laurinsav	12:0	0,2	0,2
Tridekánsav	13:0	0,4	0,4
Mirisztinsav	14:0	1,1	1,1
Pentadekánsav	15:0	0,4	0,7
Palmitinsav	16:0	26,2	27,0
Sztearinsav	18:0	1,6	2,2

Zsírsv megnevezése		Minta megnevezése	
		Lencsemag	Lencsecsíra 3. nap (I)
		Zsírsv-metilészter %	
Olajsav	18:1	14,0	9,3
Linolsav	18:2	19,4	27,4
Arachidinsav	20:0	0,3	0,5
Eikozénsav	20:1	0,3	0,4
α -linolénsav	18:3n3	3,3	4,7
Behénsav	22:0	1,2	1,6
Eikozatriénsav	20:3n6	1,4	1,4
Eikozatriénsav	20:3n3	0,1	0,1

A lencsecsíraban a palmitinsav, a linolsav és az olajsav található a legnagyobb koncentrációban. A telített zsírsavak közül a palmitinsav a búzamagban 26,2%-ban található, a csíraban ennek értéke magasabb (27,0%). A telített zsírsavak közül a mintákból kimutatható volt undekánsav (0,4 % a lencsében, 0,6% a lencsecsíraban), laurinsav (0,2% mindkét mintában), tridekánsav (0,4% mindkét mintában), mirisztinsav (1,1% mindkét mintában), pentadekánsav (0,4% a lencsében, 0,7% a csíraban), sztearinsav (értéke a kiindulási lencse 1,6%-áról 2,2%-ra növekedett a csíraban a csíráztatás hatására), arachidinsav (0,3% a lencsében, 0,5% a csíraban) és behénsav (1,2% a lencsében, 1,6% a lencsecsíraban).

A telítetlen zsírsavak közül a linolsav és az olajsav található a legnagyobb százalékban. A linolsav koncentrációja a lencsében 19,4%; a csíráztatás hatására ezen érték 27,4%-ra növekedik a lencsecsíraban. Az olajsav a lencsében 14,0%-ban van jelen, melynek értéke a csíráztatás során 9,3%-ra csökken a lencsecsíraban. A telítetlen zsírsavak közül kimutatható volt továbbá az eikozénsav (0,3% a lencsében és 0,4% a csíraban). A többszörösen telítetlen zsírsavak közül az α -linolénsav koncentrációja a kiindulási lencse 3,3% értékéről 4,7%-ra növekszik a csíráztatás hatására a csíraban, az eikozatriénsav koncentrációja alig változik (20:3n6: 1,4% a lencsében és a lencsecsíraban 1,5%, 20:3n3: 0,1% mindkét mintában).

A 4. táblázat a lucernamag és lucernacsíra zsírsv-összetételét tartalmazza. A lucernacsíraban a legnagyobb koncentrációban jelen lévő zsírsavak a linolsav, az α -linolénsav, a palmitinsav és az olajsav. A telített zsírsavak közül legnagyobb koncentrációban kimutatható volt a palmitinsav, mely koncentrációja a csíráztatás hatására növekedett: 15,9% a lucernamagban, ugyanennyi a három napos lucernacsíraban, 22,4% a hétnapos lucernacsíraban. A sztearinsav koncentrációja a csíráztatás során növekedett (3,2%-ról 4,4%-ra a lucernacsíra esetén). A telített zsírsavak közül adott kromatográfiai körülmények között kimutatható volt laurinsav, mirisztinsav, pentadekánsav, margarinsav, arachidinsav, behénsav, azonban ezek értéke 1% alatt maradt.

A telítetlen zsírsavak közül a linolsav, az α -linolénsav és az olajsav volt jelen legnagyobb koncentrációban. A linolsav koncentrációja a csíráztatás során csökkent, értéke az eredeti magban 34,3% volt, a csíráztatás során a csíraban 29,1%-ra csökkent. Az α -linolénsav koncentrációja szintén csökkent a csíráztatás során: a kiindulási lucernamag 24,9% értékéről 15,8%-ra a csíraban. Az olajsav mennyisége a csíráztatás során ugyancsak csökkent: 10,4%-ban volt jelen a lucernamagban, 9,4%-ban a csíraban. A telítetlen zsírsavak közül a mintákból még kimutatható volt palmitoleinsav, γ -linolénsav, eikozénsav, eikozadiénsav, eikozatriénsav, arachidonsav és pentadekánsav, azonban ezek értéke 1% alatt maradt.

4. táblázat. A lucernamag és lucernacsíra zsírsv-összetétele

Zsírsv megnevezése		Minta megnevezése		
		Lucernamag	Lucernacsíra 3. nap	Lucernacsíra 7. nap
		Zsírsv-metilészter %		
Laurinsav	12:0	0,1	0,2	0,1
Mirisztinsav	14:0	0,5	0,4	0,6
Pentadekánsav	15:0	0,2	0,3	0,6
Palmitinsav	16:0	15,9	15,9	22,4
Palmitoleinsav	16:1	0,1	0,1	0,3
Margarinsav	17:0	0,1	0,2	0,3
Sztearinsav	18:0	3,2	2,9	4,4
Olajsav	18:1	10,4	9,1	9,8
Linolsav	18:2	34,3	34,7	29,1

Zsírsv megnevezése		Minta megnevezése		
		Lucernamag	Lucernacsíra 3. nap	Lucernacsíra 7. nap
		Zsírsv-metilészter %		
Arachidinsav	20:0	0,7	0,8	1,0
γ -linolénsav	18:3n6	0,2	0,2	0,2
Eikozénsav	20:1	0,3	0,2	0,3
α -linolénsav	18:3n3	24,9	24,9	15,8
Eikozadiénsav	20:2	0,1	<0,1	0,1
Behénsav	22:0	0,8	1,0	1,7
Eikozatriénsav	20:3n6	0,4	0,7	1,3
Eikozatriénsav	20:3n3	0,4	0,2	0,3
Arachidonsav	20:4n6	0,1	0,1	0,7
Pentadekánsav	22:5n3	0,9	1,2	1,6

A 5. táblázat a retekmag és retekcsíra zsírsv-összetételét tartalmazza.

5. táblázat. A retekmag és retekcsíra zsírsv-összetétele

Zsírsv megnevezése		Minta megnevezése		
		Retekmag	Retekcsíra 2. nap	Retekcsíra 6. nap
		Zsírsv-metilészter %		
Laurinsav	12:0	<0,1	<0,1	<0,1
Mirisztinsav	14:0	0,1	0,1	0,1
Pentadekánsav	15:0	<0,1	<0,1	<0,1
Palmitinsav	16:0	8,2	6,5	8,0
Palmitoleinsav	16:1	0,2	0,2	0,2
Sztearinsav	18:0	3,2	2,7	3,0
Olajsav	18:1	35,1	27,4	34,6
Linolsav	18:2	15,5	12,6	15,9
Arachidinsav	20:0	2,0	1,6	2,0
γ -linolénsav	18:3n6	0,1	0,1	0,1
Eikozénsav	20:1	14,8	11,5	15,1
α -linolénsav	18:3n3	13,6	11,3	14,0
Eikozadiénsav	20:2	0,6	0,5	0,7
Behénsav	22:0	1,9	1,4	1,9
Arachidonsav	20:4n6	0,1	<0,1	0,1
Dokozadiénsav	22:2	0,4	0,3	0,4
Lignocerinsav	24:0	1,2	0,9	1,2

A retekcsíraban a legnagyobb koncentrációban az olajsav, a linolsav, az eikozénsav, az α -linolénsav és a palmitinsav volt jelen. A telített zsírsvak közül a palmitinsav koncentrációja a retekmagban 8,2% volt, a csíráztatás során a kétnapos retekcsíraban értéke 6,5%-ra csökkent, a hatnapos retekcsíraban viszont 8,0%-ra növekedett. A sztearinsav koncentrációja csökkent a csíráztatás során: a kezdeti retekmagban lévő 3,2%-ról 2,7 és 3,0%. A telített zsírsvak közül még kimutatható laurinsav, mirisztinsav, pentadekánsav, arachidonsav, behénsav és lignocerinsav, azonban ezek koncentrációja 2% alatti.

A telítetlen zsírsvak közül az olajsav 35,1%-ban volt jelen a retekmagban, 27,4%-ban a kétnapos retekcsíraban, 34,6%-ban a hatnapos retekcsíraban. A linolsav koncentrációja megnövekedett a csíráztatás hatására: a kezdeti 15,5%-ról 15,9%-ra a hatnapos csírákban. Az eikozénsav koncentrációja szintén növekedett a csíráztatás hatására a retekcsíra esetén a kezdeti 14,8%-ról 15,1%-ra. Az α -linolénsav koncentrációja a kezdeti 13,6%-ról 14,0%-ra növekedett a retekcsíraban. A telítetlen zsírsvak közül adott kromatográfias körülmények mellett a mintákból még kimutatható volt palmitoleinsav, γ -linolénsav, eikozadiénsav, arachidonsav, dokozadiénsav, azonban ezek koncentrációja 0,5%-nál kisebb volt.

A 6. táblázat a napraforgómag és a napraforgómag-csíra zsírsv-összetételét tartalmazza.

6. táblázat. A napraforgómag és napraforgómag-csíra zsírsav-összetétele

Zsírsav megnevezése		Minta megnevezése		
		Napraforgómag	Napraforgócsíra 3. nap	Napraforgócsíra 5. nap
		Zsírsav-metilészter %		
Mirisztinsav	14:0	0,1	0,1	0,2
Pentadekánsav	15:0	<0,1	<0,1	<0,1
Palmitinsav	16:0	5,8	5,7	5,8
Palmitoleinsav	16:1	0,1	0,1	<0,1
Margarinsav	17:0	0,1	0,1	0,1
Sztearinsav	18:0	5,4	5,4	5,6
Olajsav	18:1	21,7	21,0	20,9
Linolsav	18:2	65,0	65,6	64,8
Arachidinsav	20:0	0,4	0,4	0,4
Eikozénsav	20:1	0,2	0,1	0,2
α -linolénsav	18:3n3	0,1	0,4	1,0
Behénsav	22:0	0,9	0,9	1,0
Arachidonsav	20:4n6	0,2	<0,1	<0,1
Lignocerin-sav	24:0	0,2	0,3	0,3

A napraforgómag-csírában a telített zsírsavak közül palmitinsav és sztearinsav van jelen legnagyobb koncentrációban. A palmitinsav koncentrációja a csíráztatás hatására alig változik, a kezdeti magban értéke 5,8%, a háromnapos csírában 5,7%, míg az ötnapos csírában 5,8%. A sztearinsav értéke is csak nagyon kis mértékben változik a csíráztatás során, a kezdeti napraforgómag 5,4% értéke ugyanannyi marad a háromnapos csírában, az ötnapos csírában viszont ez az érték 5,6%-ra nő. A telített zsírsavak közül a mintákból még kimutatható volt mirisztinsav, pentadekánsav, palmitinsav, margarinsav, sztearinsav, arachidinsav, behénsav, lignocerin-sav, azonban ezek koncentrációja elenyésző.

A napraforgómag-csírában a legnagyobb koncentrációban jelen lévő telítetlen zsírsav a linolsav, melynek értéke a kezdeti 65,0%-ról a harmadik napra 65,6%-ra növekedik, majd az ötödik napra 64,8%-ra csökken. Az olajsav ugyancsak nagy koncentrációban van jelen; értéke a kezdeti 21,7%-ról fokozatosan 21,0%-ra csökken a háromnapos csírában, és 20,9%-ra az ötnapos csírában. A telítetlen zsírsavak közül még kimutatható volt palmitoleinsav, eikozénsav, α -linolénsav, arachidonsav, azonban ezek koncentrációja 1% alatti volt.

IRODALOM

- [1] Clarke, J. D. – Dashwood, R.H. – Ho, E.: Multi-targeted prevention of cancer by sulforaphane. In: Cancer Letters, 2008, (in press)
- [2] Gill, C. – Haldar, S. – Porter, S. – Matthews, S. – Sullivan, S. – Coulter, J. – McGlynn, H. – Rowland, I.: The Effect of cruciferous and leguminous sprouts on genotoxicity, in vitro and in vivo. In: Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention, 2004, 13, 7, 1199-1205.
- [3] Kim, S.L. – Kim, S.K. – Park, C.H.: Introduction and nutritional evaluation of buckwheat sprouts as a new vegetable. In: Food Research International, 2004, 37, 319-327.
- [4] Lintschinger, J. – Fuchs, N. – Moser, H. – Jager, R. – Hlebeina, T. – Markolion, G. – Gössler, W.: Uptake of various trace elements during germination of wheat, buckwheat and quinoa. In: Plant Foods for Human Nutrition, 1997, 50, 223-237.
- [5] Sangronis, E. – Machado, C.J.: Influence of germination on the nutritional quality of *Phaseolus vulgaris* and *Cajanus cajan*. In: LWT, 2007, 40, 116-120.
- [6] Tokiko, M. – Koji, Y.: Proximate composition, fatty acid composition and free amino acid composition of sprouts. In: Journal for the Integrated Study of Dietary Habits, 2006, 16, 4, 369-375.
- [7] Urbano, G. – Aranda, P. – Vilchez, A. – Aranda, C. – Cabrera, L. – Porres, J. – Lopez- Jurado, M.: Effects of germination on the composition and nutritive value of proteins in *Pisum Sativum*, L. In: Food Chemistry, 2005, 93, 671-679.

Kölcsönös resolválás lehetőségei rokon szerkezetű vegyületek körében

The Possibilities of Reciprocal Resolution within the Domain of Compounds with Relative Structures

Posibilitatea resolvării reciproci a compușilor cu structuri relative

PÁLOVICS Emese¹, SCHINDLER József¹, FAIGL Ferenc², FOGASSY Elemér²

¹ MTA Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutatócsoport,

² BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Budafoki út 8.

ABSTRACT

We have examined the reciprocal resolutions between racemic compounds and the enantiomers with relative structure. Among of the used compounds with relative structures the N-acetyl-substituents of aminoacides, and their esters proved to be favourable. We have observed, that the separation of enantiomers can be improved significantly if a part of the resolving agent or of the racemic compound was replaced by an achiral compound with relative structure. The effect of the kinetic and thermodynamic controll also were observed at the reciprocal resolution.

REZUMAT

Am studiat resolvarea reciproce a compușilor racemice cu structuri înrudite și a compușilor enantiomerice. Substituenții aminoacizilor și esterii lor sunt favorabili în rezolvare. Agentul de rezolvare sau o parte din compuși racemici se pot înlocui cu compuși achirali care de multe ori îmbunătățesc separarea enantiomerilor. Atât controlul cinetic, cât și termodinamic sunt valabile în cazul resolvării inverse.

ÖSSZEFOGLALÁS:

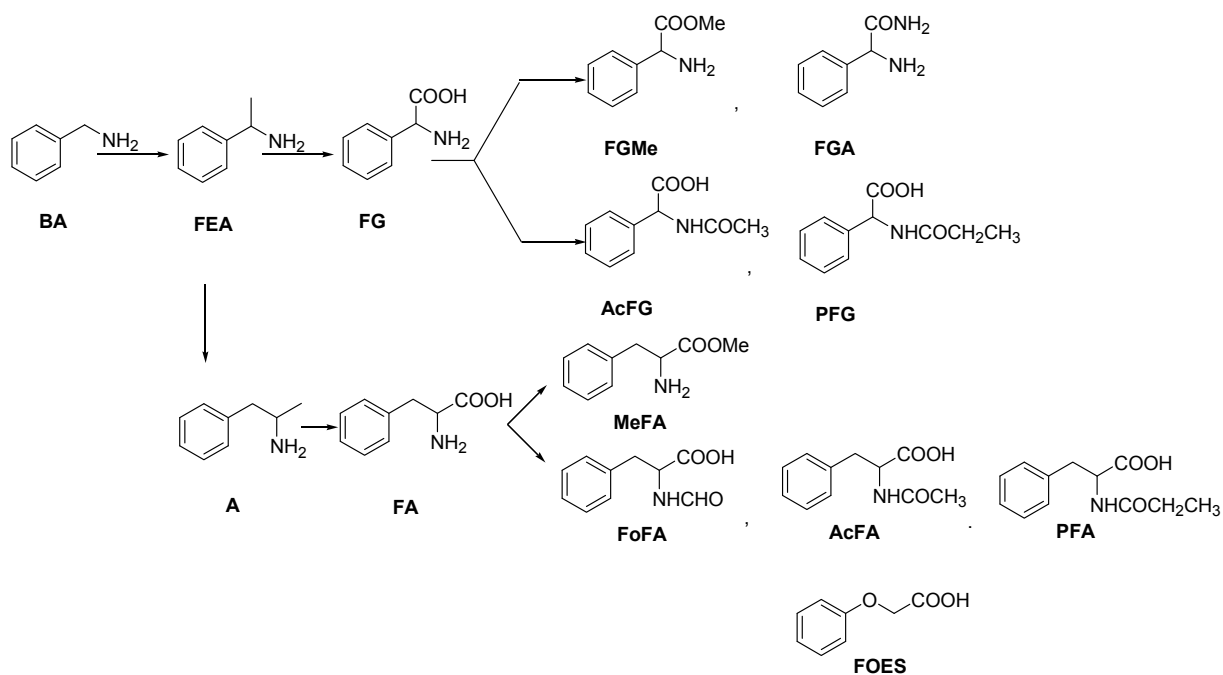
Rokon molekulaszervezetű racém vegyületek és enantiomerek kölcsönös resolválásait vizsgáltuk. A rokon molekulaszervezetek körében az aminosavak N-acetil-szubsztituensei, ill. észterei kedvezőek a resolválások során. A resolválóagens, vagy a racém vegyület egy része helyettesíthető rokon molekulaszervezetű akirális vegyülettel és ez esetenként jelentősen javíthatja az enantiomerelválasztást. Mind a kinetikus, mind a termodinamikussal kontrollt érvényesül a fordított resolválás során is.

Kulcsszavak: Resolválás, enantiomer-keverékek, enantiomer-tisztaság, resolválhatóság, rokon királis és akirális molekulaszervezetek, kinetikus-, termodinamikussal kontroll, fordított resolválás.

A racém vegyületek enantiomerjeinek az elválasztására Pasteur (1853) óta a diasztereomerek frakcionált kristályosításán alapuló eljárások alkalmazása a leggyakoribb módszer, mind az ipari gyakorlatban, mind a kutatásban. Az ismert eljárásokat számos könyv [1] és közlemény [2] rendszerezte és ismertette. Az eltelt idők során igen jelentős eredmények gazdagították az ismereteinket, melyek közül néhány szemléleti változást is eredményezett, ilyen például a Marckwald szabály [3], vagy Pope és Peachey [4] felismerése, hogy ha a racém vegyületet ekvimolekulárisnál kevesebb resolválóagens és ezzel azonos kémiai karakterű akirális reagens keverékével reagáltatjuk, akkor nem diasztereomereket, hanem ezek és enantiomerek keverékét választjuk el frakcionált kristályosítással. Ugyancsak fontos felismerés volt a Holland resolválás [5], amikor resolválóagens (főleg rokon molekulaszervezetű) keverékét reagáltatva a racém vegyülettel jobb elválasztás érhető el, mint az egyedi resolválóagenssel, melyek közül az egyik önmagában alkalmatlan is lehet diasztereomer elválasztására. Sakai [5] felismerte, hogy a diasztereomerek kristályosodását az alkalmazott oldószer(ek) dielektromos állandója függvényében akár meg is fordíthatjuk. Sakai [6] kimutatta, hogy rokon molekulaszervezetű racém vegyületek és ezekkel is rokon szerkezetű resolválóagens alkalmazásával el-

végzett resolválások eredményei összefüggésbe hozhatók a racém vegyület és a resolválóagens molekula-hosszainak különbségével.

Miután racém aminosavak resolválását több esetben is más aminok, vagy saját enantiomerjük származékával, mint resolválóagenssel oldottuk meg (pl. **FEA**, benzoil-**FA**, **FoFA/FGA**), vizsgálni kezdtük, hogy milyen felismerésekhez juthatunk, ha adott aminosav savanyú vagy bázikus karakterű származékait használjuk racém vegyületként, vagy resolválóagensként. Ugyanakkor ezeket a származékokat, bizonyos határon belül, igen nagy szerkezeti rokonság jellemzi. Az alkalmazott vegyületeink a feniletilaminból (**FEA**), ill. a fenilizopropilaminból (**A**) leszármaztathatók, így a fenilglicin (**FG**) és a fenilalanin (**FA**) *N*-acilezett, vagy észterestített származékai (1. ábra).



1. ábra

A rokon szerkezetű molekulavegyületeink

1. Racém N-acil-aminosavak resolválása rokon molekulaszervezetű bázissal

Először a racém *N*-acil-aminosavakat resolváltuk, vizes közegben az észterekkel, az amiddal és a kiindulási bázissal, ill. egyiknek a származékával (**MEA**) (1. táblázat)

1. táblázat A racém *N*-acil-aminosavak a bázikus származékokkal végzett resolválásainak eredményei

Racém vegyület	Resolválóagens														
	FGMe			MeFA			FGA			FEA			MEA		
	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F
AcFG	29,8	134	0,40	96,1	56,0	0,54									
PFG	68,5	34,5	0,24				62,5	18,0	0,11						
FoFA	71,9	54,0	0,39							90,8	44,0	0,40			
AcFA	55,0	47,6	0,26	92,8	61,1	0,57	74,5	58,1	0,43	5,0	102	0,05	71,8	26,4	0,19
PFA	33,5	85,5	0,29				63,3	76,0	0,48						

Az 1. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az aminosav enantiomerek metilészterei mindegyik racém vegyület resolválására alkalmasak és lényegében elmondható ez a fenilglicin-amidról is. Ugyanakkor a racém *N*-acetyl-származékok mindegyike jól resolválható, különösen az *N*-acetyl-fenilalanin. Feltűnő, hogy a feniletil-ammal gyakorlatilag csak a formil-fenilalanin resolválható, ezért vizsgáltuk, hogy milyen módon alkalmazható eredményesen a többi racém vegyületek resolválására.

2. RESZOLVÁLÓÁGENS ÉS ROKON MOLEKULASZERKEZETŰ VEGYÜLETEK KEVERÉKÉNEK ALKAMAZÁSA

Miután a Holland rezolválással olyan esetekben is növelték az elválasztás eredményét, amikor a rezolválóágensek keveréke olyan rokon szerkezetű reagenst tartalmazott, mely önmagában alkalmatlan volt diasztereomerek elválasztására, de a rokon szerkezet miatt javította a jelenlétével az önmagában eredményes reagenssel elérhető eredményt, feltételeztük, hogy ha a feniletiamin egy részét (a felét) a rokon szerkezetű, de akirális benzilaminra (**BA**) cseréljük, javíthat a **FEA** hatásán a racém vegyületeink egy részénél. Amelyik racém vegyületünk a **FEA**-al önmagában, vagy **FEA-BA** keverékével rezolválható volt, ott rezolválást végeztünk a **FGMe-BA** (1:1 arányú) keverékével is, az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

A racém *N*-acil-aminosavak rezolválása **FEA**, **FGMe** és **BA** keverékkel

Racém vegyület	Reszolválóágensek											
	FEA			FEA+BA			FGMe			FGMe+BA		
	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F
AcFG				26,2	45,3	0,12	29,8	13,4	0,40	85,1	64,2	0,55
FoFA	90,8	44,0	0,40	71,2	34,2	0,24	71,9	54,0	0,39	71,1	42,0	0,30
AcFA	5,0	100	0,05	25,0	64,	0,16	55,0	47,6	0,26	95,0	19,0	0,18

A 2. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a **FGMe-BA** keverékkel igen nagy enantiomertisztaság növekedéssel (29,8→85,1 és 55,0→95,0) rezolválható az **AcFG** és az **AcFA** egyedileg alkalmazott **FGMe**-hez képest.

3. RACÉM ÉS ROKON MOLEKULASZERKEZETŰ VEGYÜLETEK KEVERÉKÉNEK RESZOLVÁLÁSA

A Holland rezolválás nyomán végeztek eredményes racém vegyület diasztereomer elválasztást úgy, hogy az adott rezolválóágenssel nem lehetett rezolválni, de ha a rezolválóágenssel rezolválható rokon szerkezetű racém vegyülettel keverékben végezték el a frakcionált kristályosítást, akkor a diasztereomer keverékben megjelent a nem rezolválható racém vegyület megfelelő enantiomerjének a sója is. Úgy véltük, hogy ha a racém vegyületeink mellé, melyek **FEA**-al nem rezolválhatók, akirális vegyületet adunk, melynek a felépítése követi a racém vegyületet, ilyen akirális vegyületnek a **FOES** bizonyult, akkor ugyancsak képesek leszünk rezolválást elérni. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

A racém *N*-acil-aminosavak rezolválása **FEA**, **FEA** és **FOES** keverékkel

Racém vegyület	Reszolválóágensek					
	FEA			FEA+FOES		
	ee	T	F	ee	T	F
AcFG				31,0	97,9	0,30
AcFA	5,0	102	0,05	87,5	61,5	0,54

A 3. táblázatból kitűnik, hogy az **AcFG** is rezolválható a **FEA+FOES** keverékkel, de az **AcFA** ezzel a keverékkel igen jó eredménnyel választható el. Úgy véljük, hogy a racém vegyülettel ekvivalens **FOES** és ezekkel ekvivalens **FEA** főleg a kristályosodás feltételeit teszi kedvezőbbé.

4. A KRISTÁLYOSODÁS IDEJÉNEK A HATÁSA

Korábbi munkáink során beszámoltunk arról [7], hogy a racém **FoFA** és **FEA** diasztereomerek kristályosodása során jelentős szerepe van az időnek, mert a kezdetben nagy (90,8%) az enantiomertisztaság, ha viszont nem szűrjük le a kristályos diasztereomert, hanem állni hagyjuk, ez az érték jelentősen lecsökken. Ezt a kinetikus kontrollt a két diasztereomer eltérő kristályosodási sebessége is bizonyította [8]. A gyorsabban keletkező diasztereomer kristályai minden irányban növekedtek, míg a másik diasztereomer kristályai esetében csak lineáris növekedést figyelhettünk meg (4/a táblázat). Ugyanakkor a 3. táblázatban bemutatott racém **AcFA** rezolválásának az eredménye a **FEA+FOES** alkalmazásakor viszont úgy érhető el, hogy a kristályosodást követően a reakcióelegyet hosszabb ideig állni hagyjuk. Ezt a termodinamikus kontrollt is a jelenlévő sók eltérő sebességű kristályosodásával, ill. eltérő oldhatóságával magyarázzuk. A **FOES** és **FEA** gyorsan kristályosodik, az

AcFA és **FEA** só kristályosodása lassúbb, de háromszor rosszabbul oldódik mint az előző só és a két só keverékéből 79%-os tisztaságú **AcFA** enantiomert lehet elkülöníteni. Ezért a rezolválás folyamán a kristályosodáskor a **FOES-FEA** só kristályosodik ki először, majd az **AcFA** enantiomer és **FEA** só. Ekkor a kristályos kiválásból elkülöníthető **AcFA** enantiomer tisztasága lényegesen alacsonyabb, mint hosszabb kristályosodás után, mert ennek során beáll az előbbieken megadott oldhatóságuknak megfelelő egyensúly (4/b táblázat).

4. táblázat

A kinetikus kontroll (a) és a termodinamikus (b) kontroll érvényesülése a kristályosodási idő függvényében

Racém vegyület	Idő óra	Reszolválóágensek						
		FEA			FEA+FOES			
		ee	T	F	ee	T	F	
a	FoFA	2	90,8	44,0	0,40			
		168	65,1	58,4	0,38			
b	AcFA	0,5				41,3	53,3	0,22
		15				87,5	61,5	0,54

5. A KRISTÁLYOSODÁS IDEJE FORDÍTOTT RESZOLVÁLÁS ESETÉN

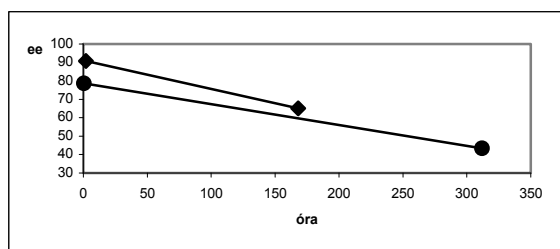
Láttuk, hogy a racém *N*-acil-aminosavak jól rezolválhatók a rokon szerkezetű bázisokkal, de a legkedvezőbb rezolválások az *N*-acetyl-származékokkal végezhetők. A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy az *N*-acil-aminosavak enantiomerjeivel milyen eredményekkel rezolválhatók az alkalmazott bázisok racém vegyületei. Itt különösen érdekesnek tűnt az utóbbi rezolválások időfüggésének lehetősége a fordított rezolválások esetében, ezért vizsgáltuk a racém **FEA** rezolválását **FoFA** enantiomerrel és **AcFA** enantiomer + **FOES** keverékével. Az előbbi eredményeit az 5a, az utóbbiét az 5b táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat

A fordított rezolválás (l. 4. táblát) esetén a kinetikus kontroll (a) és a termodinamikus (b) kontroll érvényesülése a kristályosodási idő függvényében

Racém vegyület	Idő óra	Reszolválóágensek						
		FoFA			AcFA+FOES			
		ee	T	F	ee	T	F	
a	FEA	0,5	78,6	46,0	0,36			
		312	43,3	63,0	0,28			
b	FEA	3				26,0	41,7	0,11
		168				49,3	57,0	0,28

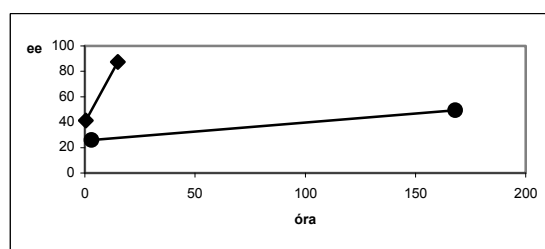
Az 5. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a kinetikus kontroll a racém **FoFA-FEA** rezolválás fordítottja esetében is fellép. A termodinamikus kontroll szintén jelentkezik az **AcFA-FEA+FOES** rezolválás fordítottja esetében is. Miután a fordított rezolválások esetében is ugyanaz a diasztereomer kristályosodik ki, várható volt, hogy mind a kinetikus, mind a termodinamikus kontroll érvényesül. Ugyanakkor a **FoFA-FEA** rezolválások során az időbeli változás párhuzamos (l. 2. ábra), míg az **AcFA-FEA+FOES** rezolválások esetében ez eltérő (l. 3. ábra), mert az egyik esetben a kristályos diasztereomer anyalúgijában csak két molekulaszervezet, míg a másik esetben három molekulaszervezet tart egyensúlyt.



2. ábra

A fordított kinetikus rezolválások időbeni változása

- ◆-◆ a racém **FoFA-FEA** rezolválás
- a racém **FEA-FoFA** rezolválás



3. ábra

A fordított kinetikus rezolválások időbeni változása

- ◆-◆ a racém **AcFA-FEA+FOES** rezolválás
- a racém **FEA-AcFA+FOES** rezolválás

6. ROKON SZERKEZETŰ BÁZIS RESZOLVÁLÁSA *N*-ACIL-AMINOSAVAKKAL

Láttuk, hogy az előzőekben vizsgált racém vegyületeink enantiomerjei alkalmasak a rezolválóágenseink racém vegyületeinek rezolválására, tehát a rokon szerkezetek racém vegyületként, ill. rezolválóágensként hasonlóan viselkednek a diasztereomer elválasztás során.

Ezek után a racém vegyületünk enantiomerjeinek rezolválóágenskénti alkalmazását is vizsgáltuk. Mivel a **MEA** enantiomer jó elválasztást eredményezett a racém **AcFA** esetében, az összehasonlításhoz az alapvegyület racém **A** rezolválását tanulmányoztuk. Az előzőek tükrében most is azonos oldószerben (IPA) végeztük a rezolválásainkat, mert a racém **AcFA-MEA** rezolválása vizes közegben több napos kristályosodási időt igényelt. Az eredményeinket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat
A racém **A** rezolválása *N*-acilezett származékokkal

Racém vegyület	Reszolválóágens														
	AcFG			PFG			FoFA			AcFA			PFA		
	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F	ee	T	F
A	42,2	16,3	0,07	16,9	43,8	0,07	46,8	43,8	0,21	50,0	75,2	0,38	14,2	50,0	0,07

A 6. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy rezolválásainkhoz kiválasztott *N*-acil-aminosavak enantiomerjei alkalmasak a rezolváláshoz kiválasztott bázisok racém vegyületeinek a rezolválására, valamint úgy tűnik, hogy a kiválasztott savak jobb eredményekkel rezolválhatók a kiválasztott bázisoknál. Ugyanakkor a bázisok rezolválási során is az *N*-acetil-aminosavak jobb eredményeket hoztak ami összhangban van a korábbi megállapításokkal, hogy ezek a vegyületek racémként is jobban rezolválhatók.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA (T 75236) által nyújtott támogatásért.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] a). Jaques, J.; Wilen, S.H.; Collet, A.: *Enantiomers racemates and resolution* Wiley-Interscience, N.Y. 1981.
b). Sheldon, R.A.: *Chirotechnology*, Marcel Dekker Inc. N.Y 1993.
c). Kozma, D.: *Optical resolutions via diastereomeric salt transactions*, CRC Press London 2002.
- [2] a). Fogassy, E.; Nógrádi, M.; Pálovics, E.; Schindler, J. *Synthesis*, 10, 1555, 2005.
b). Fogassy, E.; Nógrádi, M.; Kozma, D.; Egri, G.; Pálovics, E.; Kiss, V. *Org. Biomol. Chem*, 16, 3011, 2006.
c). Faigl, F.; Fogassy E.; Nogradi M.; Pálovics E.; Schindler, J.; *Tetrahedron:Asymmetry* 4, 519, 2008.
- [3] Marckwald, W.: *Ber.* **1896**, 29, 43.
- [4] Pope, W.J.; Peachey, S.J.: *J. Chem. Soc.* **1899**, 75, 1066.
- [5] Sakai, K.; Sakurai, R.; Yuzawa, A.; Hirayama, N.: *Tetrahedron: Asym.* **2003**, 14, 3716.
- [6] Sakai, K.; Sakurai, R.; Nohira, H.: *Advantages of structural similarities of the reactants in optical resolution processes* in *Topics in Current Chemistry* (ed. Sakai, K), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, pp.199-231, 2006.
- [7] Pálovics, E.; Bereczky, L.; Marthi, K.; Pokol, G.; Faigl, F.; Fogassy, E.: *Tetrahedron: Asymmetry* 18, 2531, 2007.
- [8] Bereczk, L.; Pálovics, E.; Bombicz, P.; Pokol, G.; Fogassy, E.; Marthi, K.: *Tetrahedron:Asymmetry* 18 (2): 260 2007

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás biokémiai folyamatainak modellezése

Modeling of the Biochemical Processes of the Activated Sludge Wastewater Treatment Technology

Modelarea proceselor biochimice ale tehnologiei de epurare cu nămol activ

RÁDULY Botond¹, Ph.D, CROGNALÉ Silvia²,
Ph.D, SZILVESZTER Szabolcs¹, MÉSZÁROS Sándor¹, Ph.D

¹ Sapiientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Műszaki és Társadalomtudományok Kar,
Csíkszereda, Szabadság tér 1. sz, tel: 0266317121, fax: 0266372099,
radulybotond@sapiientia.sicilorum.ro, www.csik.sapiientia.ro

² Università degli Studi della Tuscia, DABAC, Via San Camillo de Lellis snc, Viterbo,
Italia, fax: 0039-0761357242, www.unitus.it

ABSTRACT

Modeling and simulation of the activated sludge wastewater treatment processes proved to be very useful in the design, upgrade, control, evaluation and optimisation of wastewater treatment plants. This paper introduces existing activated sludge models and discusses different modeling techniques that can be used for the above tasks. Besides the description of the „traditional” Activated Sludge Models (ASMs), the paper suggests that Artificial Neural Network (ANN) models can successfully be used for many modeling applications, outperforming the ASMs in some aspects. Advantages and disadvantages of ANN modeling are also discussed.

REZUMAT

Modelarea și simularea proceselor din tehnologia de epurare cu nămol activ a apelor uzate este de mare folos în proiectarea, retehnologizarea, controlul și optimizarea stațiilor de epurare. Această lucrare descrie cele mai importante modele de nămol activ și discută diverse tehnici de modelare ce pot fi folosite pentru aplicațiile de mai sus. Pe lângă descrierea modelelor „tradiționale” ASM, lucrarea propune folosirea modelelor de rețele neurale artificiale (RNA) în anumite cazuri, acestea din urmă fiind mai performante din câteva aspecte decât modelele ASM. Avantajele și dezavantajele modelelor RNA sunt prezentate și ele.

ÖSSZEFOGLALÓ

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás folyamatainak modellezése és szimulációja igen hasznosnak bizonyul a szennyvíztisztítók tervezésénél, korszerűsítésénél, vezérlésénél és optimalizálásánál. Ez a dolgozat bemutatja a fontosabb eleveniszap-modelleket és különböző modellezési eljárásokat tárgyal, amelyek a fenti feladatokra használhatóak. A már hagyományosnak számító ASM modellek leírásán túl a dolgozat rávilágít arra, hogy sok szimulációs feladatra a neuronháló-modellek is kiválóan alkalmasak, bizonyos tekintetben túlszárnyalva az ASM modelleket. A dolgozat tárgyalja a neuronháló modellek előnyeit és hátrányait is.

Kulcsszavak: modellezés, eleveniszap, szennyvíztisztítás, biokémiai folyamatok, neuronhálók

1. BEVEZETÉS

A modellezés és szimuláció nagymértékben képes hozzájárulni az eleveniszapos szennyvíztisztítók tervezéséhez és azok működésének a megértéséhez. A szennyvíztisztító jól megalkotott matematikai modellje, amely képes megjósolni, hogy a szennyvíztisztítónk miként fog viselkedni különböző működési körülmények között, egy kiválóan felhasználható eszköz a szennyvíztisztító-tervezésben, -elemzésben, vezérlésben és optimalizálásban.

Egy szennyvíztisztító-modell a szennyvíztisztítás biokémiai és fizikai folyamatait írja le matematikai egyenletekkel. Ideális esetben a biokémiai folyamatokon keresztül a szennyvíz szervesanyagtartalma végső soron széndioxidá, nitrogénné és egy szilárd frakcióvá alakul (beépül a mikroorganizmusok sejtjeibe). Ez utóbbi a víztől fizikai elválasztási módszerekkel (ülepítéssel) választható el. A fentiek értelmében egy eleveniszapos szennyvíztisztító modell legtöbbször két összekapcsolt modelltől áll: az eleveniszap-modelltől és az ülepítő-modelltől.

2. MECHANISZTIKUS SZENNYVÍZTISZTÍTÓMODELLEK

2.1. Eleveniszap-modellek

A mechanisztikus (elméleti) modellek az eleveniszapos szennyvíztisztításban résztvevő folyamatokat meghatározó fizikai és biokémiai egyenletekre alapulnak. E modellekben jellemzően a biokémiai folyamatok modellezésén van a hangsúly, valamint az ülepítő hidrodinamikájának leírásán. A szennyvíztisztító hidrodinamikája általában kevésbé részletesen van modellezve; ennek oka egyrészt az, hogy a reaktorok hidrodinamikája általában nem jól ismert, másrészt pedig a biokémiai folyamatok modellezésének egyszerűsítő feltételezései sokkal merészebbek, mint a hidrodinamika leírásában alkalmazottak. Egy gyakran használt megoldás a szennyvíztisztítónak néhány sorba kötött, tökéletesen kevert folytonos tankreaktorral (CSTR) történő leírása. Ily módon legalább a keveredés folyamata modellezve van.

A biokémiai folyamatok modellezése néhány fontos kinetikai egyenletre alapul, amelyek a mikroorganizmusok növekedését és leépülését, a szubsztrátum elhasználását, a szerves anyag hidrolízisét, stb. írják le. Az utóbbi néhány évtizedben több eleveniszap-modellt dolgoztak ki, amelyek más és más módon írták le a végbemenő biokémiai folyamatokat [1, 2, 3]. A jelenleg referenciának számító eleveniszap-modell az IWA (International Water Association) egy munkacsoportja által kifejlesztett ASM modelleszalád (ASM1, ASM2, ASM2d és ASM3) [4]. Ezek a modellek képesek leírni a karbonoxidációt, nitrifikálást és denitrifikálást, az ASM2d pedig a biológiai és kémiai foszforeltávolítás egyenleteit is tartalmazza. Az ASM modellek az ASM1 első megjelenése (1987) óta többször is frissültek, és az első változatokban azonosított problémákat nagyrészt orvosolták. Ezek a modellek KOI-alapúak, vagyis a kémiai oxigénigényt használják a szerves széntartalom kifejezésére; az ASM3-nak van egy teljes szerves szén (TOC) alapú változata is. Az ASM modelleket részletesen ismerteti a szakirodalom, a továbbiakban csak a legutóbbi, ASM3 modellben leírt folyamatokat tárgyaljuk [4].

Az ASM3 megszületésének fő oka a korábbi ASM1 hibáinak kiküszöbölése, valamint az eleveniszap-modellezésben az ASM1 publikálását követő időszakban elért fejlesztések alkalmazása volt [5]. Ez a modell 12 biokémiai folyamatot és 13 állapotváltozót tartalmaz, de nem foglalja magába a biológiai vagy kémiai foszforeltávolítás folyamatait. Ez utóbbiak azonban viszonylag könnyen beépíthetőek a modellbe. Siegrist *et al.* (2002) kifejlesztettek egy egyszerű bio-P modult az ASM3 számára, amely egy svájci települési szennyvíztisztító esetében pontos szimulációs eredményeket szolgáltatott [6].

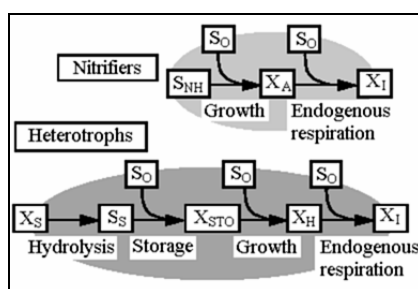
Az ASM3 a szennyvízben lévő összetevőket 13 kategóriára osztja, ezek a modell állapotváltozói:

- S_{ALK} - a szennyvíz alkalinitása [$\text{mól HCO}_3/\text{m}^3$]
- S_I - inert oldott szerves anyag [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- S_S - biológiailag könnyen bomló szerves szubsztrátum [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- S_{N_2} - di-nitrogén [$\text{g N}/\text{m}^3$]
- S_{NH_4} - ammónium- és ammónia-nitrogén [$\text{g N}/\text{m}^3$]
- S_{NOX} - nitrát- és nitrit-nitrogén [$\text{g N}/\text{m}^3$]
- S_{O_2} - oldott oxigén [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- X_{SS} - össz-lebegőanyag tartalom [g/m^3]
- X_A - nitrifikáló organizmusok [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- X_H - heterotróf organizmusok [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- X_I - inert oldatlan szerves anyag [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- X_S - biológiailag nehezen bomló szubsztrátum [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]
- X_{STO} - a heterotrófok által tárolt szerves anyag [$\text{g KOI}/\text{m}^3$]

Az ASM3 12 biokémiai folyamatot modellez. Az 1. ábra vázlatos módon ábrázolja az állapotváltozók-nak az átalakulási folyamatokkal való kapcsolatát. A biokémiai átalakulási folyamatok kinetikai egyenletei részletesen a [4]-ben vannak leírva, a továbbiakban csupán felsorolásuk következik:

- a szerves anyag hidrolízise biológiailag könnyen bontható oldott szubsztrátummá
- az oldott szubsztrátum tárolása a heterotrófokban anoxikus és aerob körülmények között
- a heterotróf organizmusok növekedése aerob és anoxikus körülmények között
- a heterotróf organizmusok leépülése aerob és anoxikus körülmények között
- autotrófok aerob növekedése

- autotrófok aerob és anaerob leépülése
- a szervesanyag-tároló termékek aerob és anaerob leépülése



1. ábra

A KOI útja az ASM3-ban (Henze et al., 2000 után).

A heterotróf biomasszának van egy sejten belüli tároló frakciója is. Az endogén respiráció aerob és anoxikus körülményekre is modellezve van, a mikroorganizmusok és a tároló frakció esetében is.

2.2. Ülepítőmodellek

Az ülepítő modellezése nélkül nem lehetne bezárni egy eleveniszap-recirkulációt alkalmazó szennyvíztisztító anyagmérlegét. Az ülepítőmodellek ülepedési függvényeken alapulnak, amelyek a részecskék ülepedési sebességét hivatottak megadni, általában a lebegőanyag-koncentráció függvényében. A legnépszerűbbek a réteg-megközeztésen alapuló egyszerű 1-D modellek (csak függőleges mozgást írnak le), ezek közül is leggyakrabban az ún. „Takács modell”-t alkalmazzák [7]. Ezek a modellek kielégítő részletességgel írják le az ülepedés és iszapsűrűsödés folyamatait, miközben számításigényük alacsony marad. Az 1-D modellek megfelelőek az eleveniszap-modellek anyagmérlegének bezárására és valamelyes mértékben modellezik az iszap átmosódását is a bioreaktorból az ülepítőbe. A biokémiai folyamatok egyenleteit általában nem tartalmazzák az ülepítőmodellek, mert az ülepítőben lejárló átalakulási folyamatok kevésbé fontosak [8].

A gyakorlatban az ülepítőmodellek számítógépes kódolása a réteg-megközeztés segítségével valósul meg. Az ülepítőt több vízszintes rétegre osztjuk (leginkább 10 rétegre) és az anyagmérleg differenciálegyenletét minden rétegben megoldjuk. Az iszap valamelyik közbenső rétegben fog belépni, a legfelső réteg koncentrációja az elfolyónak felel meg, a legalsó réteg pedig a recirkulált iszap koncentrációját adja meg.

2.3. A modellek bonyolultsága okozta problémák

A bonyolultság problémája abból a hitből adódik, hogy minél részletesebb egy modell, annál pontosabban leírja a valóságot. Ezért a modellek kifejlesztésekor elsődleges szempont, hogy minél több ismeretet sűrítsünk beléjük, a modellezett folyamat lehető legjobb leírása érdekében. A modellek az idők során egyre bonyolultabbak lettek, túl sok paramétert tartalmaznak és ezért igen nehezen kalibrálhatóak. Innen jön a *túlparametrizáltság* fogalma [9].

A túl bonyolult modellek másik hátránya, hogy igen magas a számításigényük. A szennyvíztisztítómodelleknek a folyamatok igen széles skáláját kell leírniuk, és a leírt folyamatok időskálája is igencsak eltérő (pl. másodperces az oxigénbeoldódás és évszakos a hőmérsékletváltozás esetén). Ez egy matematikailag merev differenciálegyenlet-rendszert eredményez, amelyet numerikus módszerekkel nehézkes megoldani. A helyzetet tovább rontja, hogy a szennyvíztisztító-modell vezérlőkörei kizárják a merev integráló szolverek használatát, így még lassabb szimulációkhoz vezetnek [10].

3. EMPIRIKUS SZENNYVÍZTISZTÍTÓMODELLEK

A mechanisztikus modellekkel ellentétben az empirikus modellek nem használnak a leírandó folyamatokkal kapcsolatos előzetes ismereteket, hanem egyszerűen a bemeneti és kimeneti változók (általában mért adatok) közötti összefüggések azonosításán alapulnak. Az empirikus modellek a gyökerénél ragadják meg a mechanisztikus modellek két nagy problémáját, a modell-komplexitást és az alacsony szimulációs sebességet. Az „empirikusok” szerint a modellezendő folyamatok végtelenül bonyolultak, ezért nem is lehetne őket pontosan modellezni, a folyamat részletes leírása tehát nem lényeges, elegendő ha pontos a modell bemeneti/kimeneti válasza (jóslási képessége). A szimulációs sebesség terén pedig sokszoros előnyük van az empirikus modelleknek, hiszen a differenciálegyenletek helyett egyszerű algebrai egyenletekből állnak, ezek megoldása nem erőforrásigényes.

3.1. Mesterséges neuronhálók

Az empirikus modellezési módszerek közül a mesterséges neuronhálók (MNH) a legelterjedtebbek a szennyvíztisztítómodellezésben [11, 12, 13]. Egy MNH-modell egy csoport párhuzamosan összekapcsolt egyszerű számítási egységből áll, amelyeket neuronoknak neveznek. Egy ilyen modell két tekintetben hasonlít az agyhoz: (1) az ismereteket egy tanulási folyamaton keresztül sajátítja el és (2) a tudást a neuronok közti kapcsolatok súlyaiban tárolja [14]. A tanulási folyamatban a kapcsolatok súlya állítódik be oly módon, hogy a MNH egy adott bemenetre a kívánt választ adja [15]. Egy jól betanított MNH általánosítani tud a tanításhoz használt példákból.

3.2 Milyen MNH alkalmas az eleveniszapos szennyvíztisztítás modellezésére?

Az eleveniszapos szennyvíztisztítási folyamatok MNH-modellezésének van néhány specifikus vonzata, amelyekről nem esik szó a MNH - amúgy igen részletes - szakirodalmában. Mivel a MNH-s szennyvíztisztítómodellezés egy meglehetősen ismeretlen terület, egy kísérletsorozatot végeztünk, amelyben a különböző MNH-specifikus paramétereknek az eleveniszap-változók jóslására kifejtett hatását mértük fel.

A MNH-tesztek során vizsgált paraméterek: a tanítási algoritmus típusa, a MNH-architektúra, a tanítási adatok mintavételezési frekvenciája és a tanítási adatsor összetétele. Több száz MNH méretetett meg, az elbírálás a jóslási képesség, a szimulációs sebesség és a tanításhoz szükséges idő figyelembevételével történt. Minden esetben statikus *feedforward-backpropagation* neuronhálókat tanítottunk be az alábbi szennyvízparaméterek jóslására:

- ötnapos biokémiai oxigénigény (BOD_5)
- összes nitrogén (TN)
- összes Kjeldahl nitrogén (TKN)
- oldott ammónium (SNH_4)
- össz-lebegőanyagtartalom (X_{SS})
- kémiai oxigénigény (COD)

A neuronhálók megalkotására, tanítására, validálására, tesztelésére és alkalmazására a Matlab 7.3 (The Mathworks, Inc.) Neural Network eszköztárát használtuk. A nevezett eszköztár összes tanítási algoritmusából közül a konjugált gradiens algoritmusok teljesítettek a legjobban a tesztheink során.

Mivel jó minőségű (magas mintavételezési frekvenciájú, hiánytalan) bemenő és kimenő szennyvíztisztítóadatokat igen nehéz találni, az IWA/COST teljesítményvizsgáló szimulációs szennyvíztisztítójának (benchmark simulation plant - BSM1) bemenő és kimenő adatait használtuk fel a tanításhoz [16]. A BSM1 ötreaktoros elrendezésű, az első két reaktor anoxikus és tökéletesen kevert (egyenként 1000 m^3), az utolsó három pedig levegőztetett (egyenként 1333 m^3). A legutolsó reaktorban az oxigénszintet egy PI-kontroller tartja 2 mg/l értéken. A BSM1 nem tartalmaz előülepítőt, a meghatározás szerint a reaktorokba bemenő szennyvíz a mechanikus tisztításon már túlesett. A szekunder ülepítő 6000 m^3 térfogatú és 1500 m^2 felületű, az iszap betáplálása az ülepítő aljától számított 2.2 m magasságban történik. A BSM1 összes specifikációját igen hosszas lenne itt felsorolni, de megtalálhatóak a szakirodalomban [16]. A hosszútávú szimulációkra a BSM1 bemenő adatait egy szennyvízösszetétel-generáló modullal (influent disturbance generator) hoztuk létre [17].

A tesztheink során legjobban teljesítő MNH adatai az 1. táblázatban láthatóak.

1. Táblázat *A legjobban teljesítő neuronháló specifikációi*

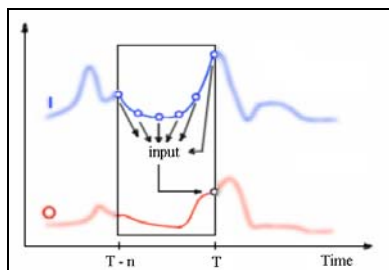
MNH típusa	Statikus, <i>feedforward, backpropagation</i>
Tanítási algoritmus	Konjugált gradiens Polak-Ribiere frissítésekkel
Kezdeti súlyok	Random Gauss-eloszlás
Leállási kritérium	Kereszt-validálás
Neuronok száma	145 / 35 / 25 / 6
Neuronok típusa	Tan-szig / Tan-szig / Tan-szig / Lineáris
Vándorló ablak mérete	20 óra
Adatelőkészítés	Zéro-alapú normalizálás [-1,+1]
Tanítás/validálás	6 / 1 (minden 7. adatot validálásra használ)
MNH optimalizálás	Regularizáció, PPR = 0.85

3.3 Eleveniszap-specifikus problémák

MNH-kísérleteink eredményeiből három fontosabb részletet emelünk ki. Ezek a bemeneti adatok összevőire, a tanítási adathalmaz hosszára és a MNH-architektúrára vonatkoznak.

a) *A bemeneti adatok összetétele:* eredményeink azt mutatják, hogy a szennyvízparaméterek pontos jóslása csak a múltbéli bemeneti adatok felhasználásával lehetséges. Ez a gyakorlatban egy ún. vándorló ablakkal történik, amely a felhasznált múltbéli adatok számát (a $T-n \dots T$ időpillanatokból) határozza meg a kimenő adatok minden T jóslási pillanatára (2. ábra). Ily módon a MNH információhoz jut az eleveniszap „történelmét” illetően és a rendszer aktuális állapotát veheti figyelembe. Eleveniszapos rendszereknél ez igen fontos, mert pl. a mikroorganizmus-koncentráció egy adott pillanatban nagyban függ a múltbéli paraméterektől. A szükséges mozgó ablak méretét az eleveniszap populációdinamikája határozza meg.

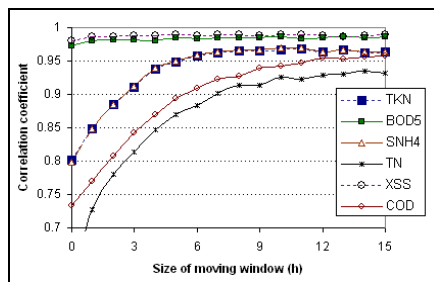
A 3. ábrán a vándorló ablak hatását láthatjuk a MNH-k jóslási képességére. Világosan látszik, hogy amint nő a felhasznált múltbéli adatok száma, a jóslás is egyre pontosabbá válik. Ugyanakkor a különböző paraméterek jóslása között jelentős eltérések mutatkoznak. A BOD_5 és X_{SS} pl. pontosan jósolható már néhány múltbéli adat figyelembevételével is, míg a COD és TN kielégítő pontosságú jóslása nagyméretű vándorló ablakot igényel.



2. ábra

Múltbéli bemeneti értékek felhasználása a jósláshoz egy vándorló ablak segítségével.

Az elfolyó X_{SS} és BOD_5 könnyű jósolhatósága arra enged következtetni, hogy ezen változók koncentrációját meghatározó folyamatok egyszerűbbek mint az eleveniszapban lejátszódó többi folyamat, így a MNH könnyebben azonosítja a bemeneti/kimeneti összefüggéseket. Valóban, az elfolyó X_{SS} koncentráció főként az ülepedési folyamatoktól függ és csak kisebb mértékben befolyásolják a biokémiai folyamatok. Ugyanez érvényes a BOD_5 -re is, hisz kevés paramétertől függ, leginkább a biomassza- és oxigénkoncentráció határozza meg. A nitrogéntartalmú összetevőkért és a kémiai oxigénigényért felelős reakciók bonyolultabbak és hosszabb időt igényelnek, ezért ezen változók jóslása nehezebb feladat.



3. ábra

Jóslási pontosság a vándorló ablak méretének függvényében

b) *A tanítási adathalmaz hossza:* mivel az eleveniszap biokémiai folyamatainak jó része igen lassú dinamikájú (pl. a bakteriális növekedés), a tanításra használt adatok több hónapot is le kell fődjenek. Ha a hőmérséklet hatását is modellezni szeretnénk, akkor legalább egy fél évre kiterjedő adatsorral kell tanítani, hiszen ennyi idő szükséges a szennyvíz átlaghőmérsékletének a legkisebből a legnagyobbra való emelkedéséhez (január-július). Jó tanítás csak reprezentatív tanítási adatokkal érhető el. Ha mesterségesen generált adatokkal tanítunk, akkor a hőmérsékleti jel frekvenciájának megduplázásával az éves hőmérsékletváltozást becsülhetjük egy fél évbe. Ez tapasztalatunk szerint pontosabb jósláshoz vezet.

c) *A MNH architektúrája:* a múltbéli bemenetek vándorló ablakának a használata a bemeneti neuronok számának növekedését vonja maga után. Ebből kifolyólag a jó predikációs képességekkel rendelkező MNH-ink mind igen nagyméretűek, akár 200-nál is több neuronból állnak. Eredményeink (2. táblázat) azt mutatják, hogy a háló architektúrájának csak moderált szerepe van a jóslás pontosságára (kivéve természetesen ha túl kevés neuront használunk). A két rejtett rétegbe szervezett neuronhálók valamivel jobban jósolnak mint az azonos számú neuront tartalmazó egyrétegűek, de ami ennél fontosabb, hogy rövidebb idő alatt tanulnak. Nagy komplexitású neuronhálók esetén akár 40-50%-al rövidebb tanítási idők is elérhetőek kétrétegű MNH alkalmazásával. Ugyanakkor azt is kell

látni, hogy a tanításhoz szükséges idő egyre hosszabb lesz a neuronok számának növekedésével, míg a jóslási pontosság csak kismértékben javul. Ezért a túlságosan nagyméretű MNH-k használata nem ajánlott, és inkább kétrétegű hálót érdemes használni a tanítási idő minimalizálásának érdekében.

2. Táblázat: a hálóarchitektúra hatása a MNH teljesítményére

Rejtett neuronok száma		Tanítási idő (s)	Átlagolt R ²
1. réteg	2. réteg		
20	-	161	0.972
25	-	198	0.973
35	-	272	0.973
14	6	150	0.973
15	10	171	0.973
20	15	215	0.975

3.4. MNH-modellek szimulációs sebessége

A legjobb neuronhálónk (lásd 1. táblázat) szimulációs sebessége kb. 0.8 év/sec egy 1.8 GHz órajelű processzoron tesztelve, míg a tanítás 5 percet vett igénybe. Ez önmagában kb. 1000-szer gyorsabb szimulációt eredményez, mintha mechanisztikus modellt használnánk. Ha beleszámítjuk a tanítási adatok generálásához, valamint az utólagos adatfeldolgozáshoz szükséges időt is, akkor a 20 éves MNH-szimuláció majdnem 13 percet vett igénybe. Ez kb. 32-szer kevesebb, mint ugyanazt a szimulációt mechanisztikus modellel lefuttatni (kb. 7 óra). A mechanisztikus szennyvíztisztító-modell több mint 80 differenciálegyenletét megoldani processzorizzasztó feladat, ezzel szemben a MNH-matematika meglehetősen egyszerű, és ez meg is látszik a szimulációs sebességen. Olyan alkalmazások esetén, ahol a szimulációs sebesség fontos és a MNH jóslási pontossága kielégítő, a MNH-modell jobb választás a mechanisztikus modellel [12].

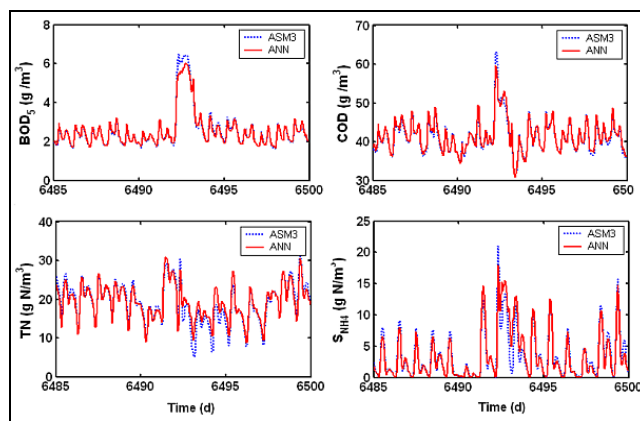
3.5. MNH-modellek jóslási pontossága

Egy jól megépített MNH jóslási pontossága sok modellezési feladathoz kielégítő lehet. A 3. táblázat 20 éves szimuláción vizsgált átlagos jóslási pontosságokat tartalmaz, a jóslott változókra külön-külön számolva. A korrelációs együttható a mechanisztikus modell szimulációs eredményeihez van viszonyítva. Az adatok a legjobban teljesítő neuronhálónkra vonatkoznak (jellemzőit lásd az 1. táblázatban)

3. Táblázat: MNH-predikció jóságai mutatói

Jóslott változó	BOD ₅	X _{SS}	COD	S _{NH4}	TKN	TN
R ²	0.990	0.990	0.978	0.975	0.975	0.958
Átlagos relatív hiba (%)	1.27	1.35	1.62	2.59	2.52	2.97

A 4. ábra a két modellezési megközelítéssel kapott szimulációs eredmények egy részletét mutatja. Megfigyelhető, hogy a MNH nagyon jól teljesít a kimenő COD és BOD₅ jóslásában, és valamivel rosszabbul a TN és az S_{NH4} esetén. A modellek helyesen leírják a napi koncentrációingadozásokat, lásd pl. a száraz napok hegyes ammóniumcsúcsait. A 6493. napon egy eső hatása látható: a szennyvíztisztító nem tud megbirkózni a csúcszohamokkal, és mindkét modell képes ezt leírni. A MNH-modell az eső alatti koncentrációcsúcsokat kissé alábecsüli.



4. ábra

szennyvízparaméterek jóslása mechanisztikus ASM3-alapú és MNH modellel

4. KÖVETKEZTETÉSEK

Míg az eleveniszapos szennyvíztisztítók mechanisztikus modellezése már jól bejáratottnak mondható, és jól működő komplett modell-leírásokat találunk a szakirodalomban, addig igen keveset tudunk az empirikus modellezés alkalmazhatóságáról ezen a téren. Eredményeink azt mutatják, hogy a mesterséges neuronháló alkalmasak a szennyvíztisztítók bemeneti/kimeneti összefüggéseinek azonosítására. A statikus *backpropagation* neuronháló igen jól teljesítettek, még ha a modellezett rendszer komplexitása kiemelkedően magas is volt. Rámutattunk, hogy a bemeneti adatok összetétele van a legnagyobb hatással a jóslási pontosságra, míg a hálóarchitektúra csak kismértékben befolyásolja azt. Ez egyben azt is jelenti, hogy előre meghatározott architektúra és tanítási beállítások használhatóak különböző szennyvíztisztító-berendezések modellezésére. Ezáltal a MNH-modellezés területén kevésbé járatosak számára is elérhetővé válik ezen modellek használata. Az így származtatott MNH-modellek elég jók ahhoz, hogy sok modellezési alkalmazásban kiváltsák a mechanisztikus modelleket, jelentősen felgyorsítva ezáltal a szimulációkat.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] W.W. Eckenfelder, "Industrial Water Pollution Control". McGraw-Hill, New York, **1966**
- [2] G.v.R. Marais and G.A Ekama. The Activated Sludge Process: Part 1 - Steady State Behaviour, *Water SA*, **1976**, 2, 163-200.
- [3] A.C. Van Haandel, G.A. Ekama and G.v.R. Marais: The Activated Sludge Process: Part 3 - Single Sludge Denitrification, *Water Research*, **1981**, 15, 1135-1152.
- [4] M. Henze, W. Gujer, T. Mino, M.C.M. van Loosdrecht: "Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d, and ASM3". IWA Scientific and Technical Report n. 9. IWA Publishing, London, UK, **2000**.
- [5] W. Gujer, M. Henze, T. Mino and M.C.M. van Loosdrecht: Activated sludge model No. 3. *Water Science and Technology*, **1999**, 39(1), 183-193.
- [6] H. Siegrist, L. Rieger, G. Koch, M. Kühni and W. Gujer, The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3. *Water Science and Technology* **2002**, 45 (6), 61-76
- [7] I. Takács, G.G. Patry and D. Nolasco: A dynamic model of the clarification thickening process. *Water Research*, **1991**, 25(10), 1263-1271.
- [8] G.A. Ekama, J.L. Barnard, F.W. Gunthert, P. Krebs, J.A. McCorquodale, D.S. Parker and E.J. Wahlberg: "Secondary settling tanks: theory, modelling and operation". IAWQ Scientific and Technical Report no.6, London, **1997**
- [9] P.Harremoës and H. Madsen: Fiction and reality in the modelling world – balance between simplicity and complexity, calibration and identifiability, verification and falsification; *Water Science and Technology*, **1999**, 39(9), 1-8.
- [10] U. Jeppsson, "On the verifiability of activated sludge system dynamics." Teknisk Licentiat Thesis, KF Sigma, Lund, Sweden, **1993**
- [11] M.M. Hamed, M.G. Khalafallah and E.A. Hassanien: Prediction of wastewater treatment plant performance using artificial neural network. *Environmental Modelling and Software*, **2004**, 19(10), 919-928.
- [12] B. Ráduly, K. V. Gernaey, A. G. Capodaglio, P. S. Mikkelsen, M. Henze, Artificial neural networks for rapid WWTP performance evaluation: Methodology and case study. *Environmental Modelling & Software*, **2007**, v.22 n.8, p.1208-1216
- [13] K.P.Oliveira-Esquerre, M. Mori and R.E. Bruns: Simulation of an industrial wastewater treatment plant using artificial neural networks and principal component analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2002**, 19(4), 365-370.
- [14] S. Haykin, "Neural Networks." Macmillan College Publishing Company, Inc, New York, **1994**
- [15] E. Loke: "Artificial neural networks in urban storm drainage". PhD thesis, Dept. of Environmental Science and Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, **1999**
- [16] J.B. Copp (ed.). "The COST Simulation Benchmark — Description and Simulator Manual". ISBN 92-894-1658-0, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, **2002**.
- [17] K.V. Gernaey, C. Rosen and U. Jeppsson: WWTP dynamic disturbance modelling – an essential module for long-term benchmarking development. *Water Science & Technology*, **2006**, Vol 53, No 4-5 pp 225–234

Különböző sajtok konjugált linolsav-tartalmának változása a tárolás során

The Variation of Conjugated Linoleic Acid Composition of Different Cheeses During the Storage

Variația conținutului de acid linoleic conjugat a diferitelor brânzeturilor pe durata depozitării

SALAMON Rozália Veronika¹, SALAMON Szidónia¹, TÓTH László¹, CSAPÓ János^{1,2}

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-tudományi Tanszék, RO-530104 Szabadság tér 1, salamonrozalia@sapientia.siculorum.ro

²Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai-Biokémiai Tanszék, H-7400 Kaposvár, Guba S. u. 40, www.ke.hu

ABSTRACT

In order to establish the variation of conjugated linoleic acid (CLA) composition of the cheeses during the storage, we analyzed the CLA content of three types of semi hard cheese (Dalia, Rucăr, Penteleu) and the Feta type Telemea. The cheeses were stored at the temperature of +4 °C, and the probes were collected throughout a period of five month in intervals of three weeks. We found the following: for Dalia the initial CLA content (0.047 g CLA/100 g fat) rise to 0.115 g CLA/100 g fat at the final of the week 21 of storage. For Penteleu these values were 0.034 and 0.089, and for Rucăr 0.042 and 0.128, respectively. In the case of Telemea we obtain similar values with the literature data given for cheeses obtained by mixed coagulation (from 0.038 to 0.199 g CLA/100 g fat). For every cheese sortiment, the maximal value of CLA content was obtained in the 15th-18th week of storage, and after this period the CLA content remained constant or decreased.

REZUMAT

În vederea determinării variației conținutului de acid linoleic conjugat pe durata depozitării am folosit 3 cașcavaluri semirigide (Dalia, Rucăr, Penteleu) și una de tip feta (Telemea). Brânzeturile au fost depozitate timp de 5 luni în frigider la temperatura de +4°, prelevarea probelor s-a efectuat din 3 în 3 săptămâni. Conținutul de ALC a cașcavalului Dalia a variat între (0,047 g ALC/100 g grăsime și 0,115 g ALC/100 g grăsime până la sfârșitul duratei de depozitare (săptămâna 21). Pentru Penteleu aceste valori au fost 0,034 și 0,089 iar la Rucăr 0,042 și 0,128. În cazul brânzei Telemea, a cărei tehnologie de fabricare diferă de celelalte cașcavaluri, conținutul de ALC s-a dovedit a fi asemănătoare 0,038 respectiv 0,120 g KLS/100 grăsime la sfârșitul depozitării. La brânzeturile analizate valoarea maximă de ALC a fost atinsă în săptămânile 15 respectiv 18 de depozitare, după care a rămas constantă sau a început să scadă.

ÖSSZEFOGLALÁS

Annak megállapítására, hogy hogyan változik a sajtok konjugáltlinolsav-tartalma (KLS) a tárolás során három félkemény (Dalia, Rucăr, Penteleu) és egy feta típusú (Telemea) sajtot öt hónapon keresztül +4°C-on hűtőszekrényben tároltunk, és háromhetente vettünk mintát. Megállapítottuk, hogy a konjugáltlinolsav-tartalom a 21. tárolási hét végére a Dalia esetében 0,047 g KLS/100 g zsírról 0,115 g KLS/100 g zsírra, a Penteleunál 0,034-ről 0,089-re, a Rucăr esetében pedig 0,042-ről 0,128 g KLS/100 g zsírra változott. A Telemea esetében a KLS-tartalom 0,038-ról 0,120 g KLS/100 g zsírra nőtt a tárolás során. Mindegyik sajt esetében a KLS-tartalom a tárolás 15–18. hetében érte el a maximális értéket, melyet követően mennyisége vagy csökkent vagy, állandó szinten maradt.

Kulcsszavak: konjugált linolsav, sajtok, tárolás

1. BEVEZETÉS

A sajtok KLS-tartalmát több szerző magasabbnak mérte, mint a többi tejtermékét [1, 2]. A sajtok KLS-szintjét befolyásolhatja a tej-alapanyag KLS-tartalma, az érlelési idő, ömlesztett sajtok esetében a gyártási folyamatok során alkalmazott hőkezelés [1, 3, 4], és nem zárható ki a starterkultúra mikrobáinak KLS-termelése sem.

Ha és munkatársai [1] szerint a parmezán sajt magasabb KLS-szintje összefügghet a hosszú érlelési idővel, *Lin és mtsai.* [5] viszont nem találtak különbséget a fiatal és az idős cougar sajtok KLS-tartalma között. *Jiang és mtsai.* [2] sem mutattak ki jelentős változást a grevé és herrgårdost sajtok KLS-koncentrációjában a kilenc hónapos érlelés során. A sajtok KLS-tartalma nem különbözött jelentősen a sajttej KLS-tartalmától, tehát sem a gyártás, sem az érlelési idő nem befolyásolta számottevően a két sajt KLS-tartalmát. Bár a sajtgyártás során a szerzők nem tapasztaltak számottevő KLS-tartalom növekedést, leszögezik, hogy a KLS-szint stabilitása fontos tény táplálkozástani szempontból, mivel a nyerstej eredeti KLS-tartalma nem vész el a feldolgozás során.

Werner és mtsai. [6] az eltérő starterkultúrák, feldolgozási módok és érlelési időtartamok KLS-tartalomra és az izomer-eloszlásra gyakorolt hatását vizsgálták három, nem ömlesztett *cheddar*-típusú sajt esetében. Megállapításaik szerint a különböző starterkultúrák, a gyártási folyamatok és az érlelési időtartamok nem gyakoroltak jelentős hatást a teljes KLS-tartalomra.

Különböző tejtermékek, illetve különböző sajtok KLS-tartalma nemcsak a termék fajtájától és gyártási módjától függhet, hanem a tej alapanyag KLS-tartalmától is. A termékek alapjául szolgáló nyerstej KLS-tartalmának ingadozása igen jelentős lehet, amint arra több szerző is rávilágít [7, 8]. A tejtermékek KLS-tartalmának összehasonlításánál ügyelni kell arra, hogy a KLS-szintben mért különbségek adódhatnak a nyerstej ingadozó KLS-szintjéből is [9]. A sajt KLS-szintjére ható gyártási tényezők vizsgálatokor is célszerű azonos alapanyagból kiindulni, ahogy ezt több szerző is tette. Székelyföldön nem végeztek vizsgálatokat annak megállapítására, hogy hogyan változik a sajtok zsírsav-összetétele, illetve konjugált- linolsav-tartalma a tárolás során. Ezért négyféle sajt zsírsav-összetételét elemeztük 21 hétig, a hűtőszekrényben 4 °C-on történő tárolás során.

1. ANYAG ÉS MÓDSZER

1.1. A vizsgált sajtok és gyártástechnológiájuk

Annak megállapítására, hogy hogyan változik a sajtok zsírsav-összetétele a tárolás során, három félékmény (Dalia, Rucăr, Penteleu) és egy feta típusú (Telemea) sajtot használtunk. A sajtokat a Csíkszeredai Primulact tejüzemből szereztük be, melyeket a Székelyföldön alkalmazott standard technológiával készítették.

1.2. A sajtok tárolása, mintavétel

A sajtokból a tárolás megkezdése előtt azonnal mintát vettünk, majd a Dalia, a Rucăr, és a Penteleu sajtokból – annak ellenére, hogy a szavatossági idejük három hónap – öt hónapon keresztül háromhetente vettünk mintát, a Telemea esetében pedig – bár csak egy hónap a szavatossági ideje – három hónapig vettünk mintát háromhetes időszakonként. A sajtokat +4 °C-on hűtőszekrényben tároltuk a kísérlet során.

1.3. A minták tárolása

A mintavételt követően a sajtmintákat –85 °C-os mélyhűtőben tároltuk az analízisek megkezdéséig. Az összes mintát egyszerre analizáltuk a tárolási kísérlet befejezését követően.

1.4. A minták konjugált linolsav-tartalmának vizsgálata

Egy 15 cm³-es centrifuga csőbe bemértünk 100 mg sajtot, majd 2,5 cm³ 0,5 M metanolos nátrium-metilát-oldatot adtunk hozzá, jól összeráztuk, majd 80 °C-on, 10 percen át vízfürdőn tartottuk. Ezt követően 25 °C-ra lehűtöttük, majd 2,5 cm³ 10%-os metanolos bórt trifluorid oldatot adtunk hozzá, jól összeráztuk, majd 80 °C-on 3 percen át melegítettük. A melegítést követően ismét lehűtöttük 25 °C-ra, és 500 µl hexánt adtunk hozzá, 1 percen keresztül ráztuk, majd hozzáadtunk 1 cm³ telített NaCl-oldatot és ismét 1 percig ráztuk. A csöveket centrifugába helyeztük, és 10 percig 2200 g-n centrifugáltuk. A centrifugálást követően a felső hexános fázist vízmentes nátrium-szulfátot tartalmazó Eppendorf tubusba tettük, és ebből injektáltunk 1 µl-t a gázkromatográfiába.

Kromatográfiai körülmények: CP 3380 Varian típusú gázkromatográf; kolonna: 100 m * 0,25 mm kvare kapilláris; CP-Sil 88 (FAME) állófázis; detektor: FID 270 °C; injektor: splitter 270°C; vivógáz: hidrogén, 235 kPa. A hőmérséklet-program: kolonna 140 °C, 10 percig; 5 °C/perc emelés 235 °C-ig, izoterm 30

percig. A standard törzsoldat és a kalibrációs sor készítésére a Sigma cég által forgalmazott konjugált linolsav elegyet használtuk.

A sajtok tárolása során végbement zsírsav-összetétel változás statisztikailag igazolható szignifikanciáját egytényezős varianciaanalízissel vizsgáltuk. A vizsgált változók átlagértékeinek összehasonlítására a Student–Newmann–Keuls-tesztet alkalmaztunk 5%-os konfidencia szinten.

2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A vizsgált sajtok változásait a tárolás alatt az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat. *A vizsgált sajtok konjugált linolsav-tartalmának változása a tárolás alatt*

Tárolási idő (hét)	KLS-tartalom (g KLS/100 g zsír) ¹			
	Dalia ^a	Penteleu ^a	Rucăr ^b	Telemea ^a
1	0,047±0,004 ^a	0,034±0,002 ^a	0,042±0,002 ^a	0,038±0,001 ^a
3	0,063±0,003 ^a	0,032±0,002 ^a	0,048±0,003 ^a	0,046±0,003 ^a
6	0,077±0,004 ^a	0,036±0,003 ^a	0,050±0,002 ^a	0,059±0,001 ^a
9	0,096±0,003 ^a	0,071±0,002 ^a	0,084±0,002 ^b	0,098±0,002 ^a
12	0,104±0,002 ^a	0,076±0,002 ^a	0,098±0,003 ^c	0,113±0,003 ^a
15	0,103±0,004 ^a	0,089±0,002 ^a	0,111±0,004 ^d	0,111±0,004 ^a
18	0,115±0,003 ^a	0,070±0,002 ^a	0,128±0,002 ^c	0,119±0,002 ^a
21	0,063±0,002 ^a	0,074±0,003 ^a	0,051±0,001 ^a	0,093±0,01 ^a

A sorokban és oszlopokban azonos indexszel jelölt átlagok szignifikánsan nem különböznek ($P>0,05$)

¹A mérési eredmények átlaga és szórása.

A tárolás során a Dalia sajt esetében a konjugált linolsav-tartalom 0,047 g KLS/100 g zsír-ról 0,115 g KLS/100 g zsír koncentrációra nőtt a 18. hétre. A szórás 0,002 és 0,004 között változott, mely értékek a módszer pontosságának határai között mozognak. A Dalia sajtjánál a tárolás a KLS-tartalomban 0,068 g KLS/100 g zsír változást eredményezett. A tárolás során a legnagyobb KLS koncentrációt a 18. héten mértük, amit egy csökkenés követett, és a 21. héten a Dalia sajt mindössze 0,063 g KLS/100 g zsír értéket mutatott. Az adatokat egytényezős varianciaanalízissel vizsgálva nem kaptunk szignifikánsan igazolható különbséget ($P>0,05$) a konjugált linolsav-tartalom változására az idő függvényében.

Penteleu-nál a konjugált linolsav mennyiségének a változása a tárolás során kisebb mértékű, mint a Dalia esetében. Értéke a kezdeti 0,034 g KLS/100 g zsír koncentrációról csak 0,089 g KLS/100 g zsír-ra növekedett. A tárolás végén, a 21. héten kapott értéknél megfigyelhető ugyan egy visszaesés a konjugált linolsav mennyiségében, de általánosságban itt is elmondhatjuk, hogy a konjugált linolsav mennyisége növekedett a tárolási idő alatt. A Penteleu sajtban a tárolás végeztével a konjugált linolsav-koncentráció 0,070 g KLS/100 g zsír volt, mely érték az irodalomban fellelhető legalacsonyabb koncentrációval (0,06 g KLS/100 g zsír) majdnem megegyezik.

A félkemény sajtok közül a Rucăr sajt esetében mértünk a tárolás hatására a legnagyobb változást. A maximális konjugált linolsav-koncentrációt szintén a tizennyolcadik héten mértük (0,128 g KLS/100 g zsír). A Rucăr esetében a tárolási idő során a konjugált linolsav-koncentráció - a többi sajtjal ellentétben szignifikánsan ($P>0,05$) változott, azonban a 18. hét után a konjugált linolsav-koncentráció itt is csökkenő tendenciát mutatott.

A feta típusú Telemea sajtjánál a kezdeti koncentráció közel azonos volt a vegyes alvasztású sajtoknál mért értékekkel (0,038 g KLS/100 g zsír), mely jól illeszkedik a szakirodalomban fellelhető határértékek közé (0,04–0,71 g KLS/100 g zsír). A Telemea konjugált linolsav-koncentrációjának változása hasonló értékeket mutatott a vegyes alvasztású sajtoknál mért értékekkel, és ebben az esetben is a maximális konjugált linolsav-koncentráció a 18. héten volt mérhető. A Telemea konjugált linolsav-tartalmának változása a tárolás során nem volt szignifikáns ($P>0,05$).

Összegezve elmondhatjuk, hogy a tárolási idő szignifikánsan ($P>0,05$) befolyásolta a Rucăr sajt konjugált linolsav-tartalmát, viszont a többi vizsgált sajt esetében ilyen különbséget nem tudtunk kimutatni. Mérési adataink azt mutatják, hogy az összes sajt esetében megállapítható egy maximális konjugált linolsav-koncentráció, ami a mi esetünkben a 18. hétre tehető, hosszabb idejű tárolás következtében azonban a konjugált linolsav-tartalom csökkenése tapasztalható. A legnagyobb változást a konjugált linolsav-tartalomban a

tárolás során a félkemény sajtok közül a Rucăr sajt esetében mértünk, míg a legalacsonyabb KLS-tartalma a félkemény sajtok közül a Penteleu-nak volt. A forrázástól mentes Telemea sajt esetében a KLS-tartalom hasonló volt a vegyes alvasztású sajtoknál mért értékekhez. Mind a négy termék esetében elmondhatjuk tehát, hogy a tárolás bizonyos mértékben megváltoztatja a sajtok KLS-tartalmát, noha ez a változás az összes vizsgált sajt esetében nem bizonyult szignifikánsnak. Az egyértelműen kijelenthető, hogy a 18 hétnél hosszabb tárolás, a vizsgált körülmények között, alacsony KLS-tartalmú termékhez vezet.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönettel tartoznak Huszti Orbán Saroltának a mintagyűjtésben való közreműködéséért és segítségéért.

IRODALOM

- [1] Ha, Y.L., Grimm, N.K., Pariza, M.W. (1989). Newly recognized anticarcinogenic fatty acids: identification and quantification in natural and processed cheeses. *J. of Agric. and Food Chem.*, 37. 75-81.
- [2] Jiang, J., Björck, L., Fondén, R. (1998). Production of conjugated linoleic acid by dairy starter cultures. Doctoral thesis.
- [3] Shantha, N.C., Decker, E.A., Ustunol, Z. (1992b). Conjugated linoleic acid concentration in processed cheese. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69. 425-428
- [4] Shantha, N.C., Ram, L.N., O'Leary, J., Hicks, C.L., Decker, E.A. (1995). Conjugated linoleic acid concentrations in dairy products as affected by processing and storage. *J. Food Sci.*, 60. 695-697.
- [5] Lin, H., Boylston, T.D., Chang, M.J., Luedecke, L.O., Schultz, T.D. (1995). Survey of the conjugated linoleic acid contents of dairy products. *J. Dairy Sci.*, 78. 2358-2365.
- [6] Werner, S.A., Luedecke, L.O., Schultz, T.D. (1992). Determination of conjugated linoleic acid content and isomer distribution in three cheddar-type cheeses: effects of cheese cultures, proceeding and aging. *J. Agric. Food Chem.*, 40. 1817-1821
- [7] Riel, R.R. (1963). Physico-chemical characteristics of Canadian milk fat. Unsaturated fatty acids. *J. Dairy Sci.*, 46. 102-106.
- [8] Jiang, J., Björck, L., Fondén, R., Emanuelson, M. (1996). Occurrence of conjugated cis-9, trans-11-octadecadienoic acid in bovine milk: effects of feed and dietary regimen. *J. Dairy Sci.*, 79. 438-445.
- [9] Parodi, P.W. (1994). Conjugated linoleic acid: An anticarcinogenic fatty acid present in milk fat. *J. of Dairy Techn.*, 49. 93-97.

A konjugált linolsav-tartalom változása Csíkszeredán és környékén élő anyák tejében

Studies on Conjugated Linoleic Acid Content of Breast Milk in Ciuc Area

Conținutul de acid linoleic conjugat a laptelui matern din zona Ciucului

SALAMON Szidónia¹, SALAMON Rozália Veronika¹, TANKÓ KENCSE Mária¹, CSAPÓ János^{1,2}

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-tudományi Tanszék,
RO-530104 Szabadság tér 1, salamonszidonia@sapientia.siculorum.ro

²Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai-Biokémiai Tanszék,
H-7400 Kaposvár, Guba S. u. 40, www.ke.hu

ABSTRACT

During our research we examined conjugated linoleic acid (CLA) content of breast milk samples collected from mothers living in Harghita county (Ciuc region). The variation of conjugated linoleic acid content of the breast milk probes in function of nutrition was followed. The quantitative analysis was made by gas chromatography. The CLA content of milk collected from mothers living in rural media was between 15 – 28 mg/100 ml milk. The results for probes collected from urban media were 11 – 29 mg/100 ml milk. The result shows that no major difference between the CLA contents of milk probe in function of mothers living media. The nutritional behavior influenced slightly the CLA content of the breast milk probes.

REZUMAT

În prezenta lucrare am studiat conținutul de acid linoleic conjugat (ALC) din laptele matern a mamelor din Miercurea Ciuc și împrejurimi, și am urmărit stabilirea unor relații privind efectul alimentelor consumate asupra conținutului de acid linoleic conjugat din laptele matern. Analiza cantitativă de ALC a fost realizată cu cromatografia de gaze. Conținutul de ALC pentru probele de lapte din mediul rural varia în intervalul 15 – 28 mg/100 ml lapte, iar pentru probele similare din mediul urban valorile au fost 11 – 29 mg/100 ml lapte. În conținutul de ALC între laptele mamelor din mediu urban și rural nu am observat diferențe semnificative. Conținutul de ALC al laptelui matern este influențat ușor de alimentația mamelor.

ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során vizsgáltuk Csíkszereda és környékén élő anyák tejének konjugált linolsav-tartalmát (KLS), és követtük az anyai táplálkozás hatását a tejek ezen komponensére vonatkozóan. A KLS-tartalom analízisét gázkromatográfiával végeztük. Vizsgálataink során a falusi környezetben élő anyák tejének KLS-tartalma 15 – 28 mg/100 ml, a városi anyák tejében pedig 11 – 29 mg/100 ml között változott. Megállapítottuk, hogy a falusi-, valamint városi környezetben élő anyák tejének KLS-tartalmában nincs számottevő különbség. Becsléseink alapján elmondhatjuk, hogy az anyai táplálkozás csak csekély mértékben befolyásolja az anyatej konjugált linolsav-tartalmát.

Kulcsszavak: anyatej, konjugált linolsav (KLS), táplálkozás, gázkromatográfia

1. BEVEZETÉS

Régóta ismert, hogy a csecsemők növekedéséhez a zsírsavakat kezdetben a placenta, szülés után pedig az anyatej biztosítja. Az anyatej zsírsav-összetétele azonban jelentős mértékben változhat mind az anya életmódja, mind pedig az elfogyasztott táplálék eltérő összetételének hatására. Szerepet játszhat az anya szociális

és gazdasági helyzete, ugyanis ezek a tényezők szorosan összefüggnek az anya étrendjével, azaz szervezetének esszenciális zsírsavakkal való ellátottságával [1].

A tejsírt alkotó telítetlen zsírsavak közül a fiatal szervezet számára nélkülözhetetlenek az n-3 és n-6 zsírsavak (linol-, linolén-, α -linolén-, arachidon-, dokozaheptaénsav). Ezen zsírsavakat az emberi szervezet nem képes szintetizálni, esszenciálisak [2, 3], ezért fontos a szervezetbe kívülről táplálékkal bevinni. A C18:2n6 c9,t11 konjugált linolsavnak (KLS) többen jelentős pozitív élettani hatást tulajdonítanak [4, 5]. Bizonyították antioxidáns hatását [6, 7], mely szerint a sejtmembránba beépülve megvédi azt az agresszív szabadgyökök támadásától, megakadályozva a sejtek kóros elburjánzását [8, 9].

Nagyobb koncentrációban az állati eredetű élelmiszerekben (kérődzők húsa, tej, tejből készült tejtermékek) fordul elő. Megállapították azt is, hogy az egyes technológiai lépések során is keletkezhetnek KLS-ak. Felmerült annak lehetősége, hogy a technológiai folyamatokat úgy alakítsuk, hogy kedvezzenek a KLS képződésének, és ezáltal KLS-ban gazdag, kedvező élettani hatású táplálékokat nyerjünk. Vigyázni kell azonban arra, hogy a KLS-tartalom növekedése ne járjon együtt egyéb nemkívánatos változásokkal.

Kevesen vizsgálták az anyatej konjugált linolsav-tartalmát, és a szakirodalmat tanulmányozva nem találtunk egyértelmű adatot arra vonatkozóan, hogy az anyák táplálkozása hatással van-e az anyatej KLS-tartalmára [10, 11, 12].

1. ANYAG ÉS MÓDSZER

1.1. A tejmintavétel és a kutatásban részt vett anyák

A tejmintákat Csíkszereda és környékén élő anyáktól gyűjtöttük a szülés utáni 5. naptól kezdődően, a 7. napig naponta, majd hetente, végül kéthetente a 14. hétig. Az anyák vidéki és városi környezetből származnak. A tejmintavétel minden esetben kézi pumpával, az esti órákban, szoptatás után történt.

A tejmintákat az általunk előkészített műanyag edényekben gyűjtöttük. Az edénykékre ráírtuk a mintavétel pontos idejét (dátum, óra), kódját, majd azonnal mélyhűtöttük, és $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tároltuk az analízisek megkezdéséig. A mintavétellel párhuzamosan egy adatlap segítségével követtük az anyák táplálkozását. Egy kérdőíven feljegyeztük az anyák életkorát, testtömegét, a szülés idejét, a szülések számát, az anyák egészségi állapotát a terhesség előtt és alatt, valamint a laktáció folyamán. Részletesen kikérdeztük az anyákat a gyógyszeres, esetleg vitaminkezelésről, táplálkozási szokásaikról, sport tevékenységükről, élvezeti cikkek használatáról, a családi, valamint társadalmi és gazdasági helyzetükről.

Három anya tavasszal, egy pedig télen szült, normál időre, természetes módon. A dolgozatban az anyákat I., II., III., IV.-al jelöltük. Az I. és IV. anya városi, a II. és III. anya pedig falusi környezetben él. Az anyák életkora 24-36 év. Egyik anya sem részesült gyógyszeres kezelésben sem a szülés előtt, sem a vizsgált laktációs periódus alatt, mindannyian kiegyensúlyozott családi környezetben és normál szociális helyzetben élnek.

Összehasonlítva az anyák táplálkozási szokásait, abban lényeges különbség nem volt. Mindegyikük táplálékában jelen voltak a tejtermékek, a húsfélék, a zöldségek és a gyümölcsök.

1.2. A konjugált linolsav-tartalom meghatározása gázkromatográfiával

1.2.1. Metilezés nátrium-metilát (NaOCH_3) és bórtrifluorid (BF_3) katalizátorok kombinációjával

A mintaelőkészítés során centrifuga csőbe bemértünk 100 μl tejet, majd 2,5 ml 0,5 M metanolos nátrium-metilát-oldatot ($\text{NaOCH}_3/\text{MeOH}$) adtunk hozzá, összeráztuk, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 12 percen át vízfürdőn tartottuk. Ezt követően $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra lehűtöttük, 2,5 ml 14%-os metanolos bórtrifluorid-oldatot (BF_3/MeOH) adtunk hozzá, jól összeráztuk, majd 3 percig $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartottuk. Lehűtöttük, 250 μl hexánt és telített NaCl -oldatot adtunk hozzá, 1 percig ráztuk, majd 10 percig 2200 g-n centrifugáltuk. A centrifugálást követően a felső hexános fázist vízmentes nátrium-szulfátot tartalmazó Eppendorf tubusba tettük, és 1 μl -t injektáltunk a gázkromatográfba [13].

Gázkromatográfias körülmények: CP 3380 Varian típusú gázkromatográf; kolonna: 100 m * 0,25 mm kvarc kapilláris; CP-Sil 88 (FAME) állófázis; detektor: FID $270\text{ }^{\circ}\text{C}$; injektor: splitter $270\text{ }^{\circ}\text{C}$; vivógáz: hidrogén, 235 kPa. A hőmérséklet-program: kolonna $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 percig; $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ emelés $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, izoterm 30 percig.

A standard törzsoldat és a kalibrációs sor készítésére a Sigma cég által forgalmazott konjugált linolsav elegyet használtuk.

2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Kutatásunk során két városi (I.: Csíkszereda, IV.: Székelyudvarhely) és két vidéki (II., III.: Csíkmadaras) környezetben élő anya tejének konjugált linolsav-tartalmát és annak változását vizsgáltuk a laktáció 5. napjától a laktáció 14. hetéig.

Az 1.a. ábrán a városi anyáktól származó tejminták KLS-tartalmának változása látható a vizsgált periódus alatt. Az I. anya tejének KLS-tartalma ezen periódus alatt 10,98 mg KLS/100 g tej és 21,75 mg KLS/100 g tej között, míg a IV. anya tejében 19,06 mg KLS/100 g tej és 29,08 mg KLS/100 g tej között változott.

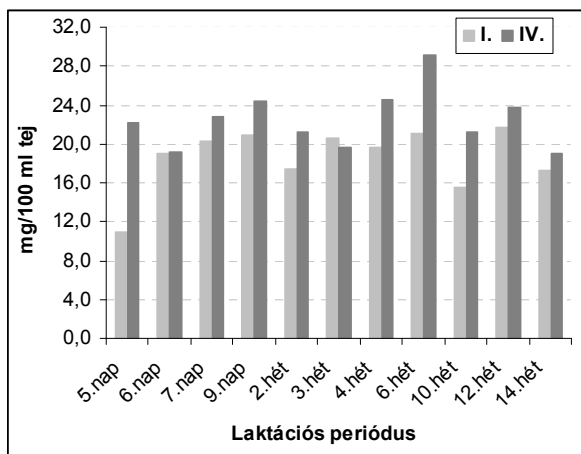
Az I. anya tejében a legmagasabb KLS értéket a laktáció 12. hetében mértük, míg a IV. anya esetében a legmagasabb érték a 6. héten vett tejmintánál volt. A legalacsonyabb KLS-tartalmat az I. anya esetében az 5. napon, míg a IV. anya esetében 14. héten mértük.

A kapott eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy lényeges változást nem találtunk az egyes időpontokban vett tejminták KLS-tartalmában, és bár a IV. anya tejmintáinak KLS-tartalma átlagosan magasabb volt a I. anyához képest, ez a különbség nem számottevő. Figyelembe véve az anyák táplálkozását, mindkét anya táplálékában jelen voltak tejtermékek, húsfélék, gyümölcsök, zöldségek.

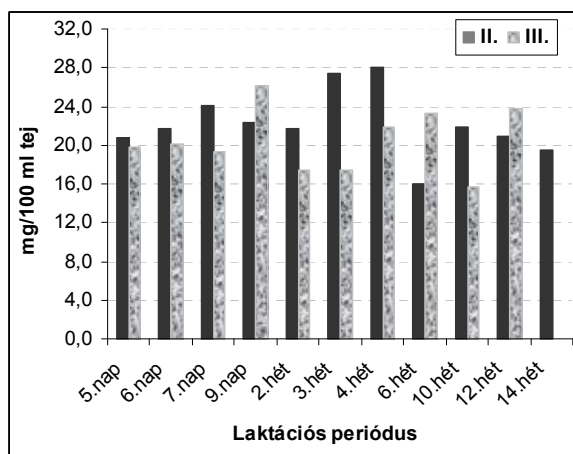
Az 1.b. ábrán a vidéki anyáktól származó tejminták KLS-tartalma látható. A II. anya tejének KLS-tartalma ezen periódus alatt 16,06 mg KLS/100 g tej és 27,45 mg KLS/100 g tej között, míg a III. anya tejében 15,65 mg KLS/100 g tej és 26,06 mg KLS/100 g tej között változott.

Az II. anya tejében a legmagasabb KLS értéket a laktáció 3. hetében, míg a legalacsonyabb értéket a 6. héten vett mintában mértük. A III. anya esetében a legmagasabb KLS érték a 9. napon, míg a legalacsonyabb a 10. héten vett minta esetében volt.

Az anyák táplálkozását becslülve elmondhatjuk, hogy míg a II. anya táplálékában jelen voltak a KLS-ban gazdagabb tejtermékek, húsfélék, addig a III. anyánál többnyire hiányoztak ezen táplálékok. Összehasonlítva a kapott eredményeinket, a két anyától származó tejminták KLS-tartalmának változása nem számottevő.



1.a. ábra



1.b. ábra

A vizsgált anyatejminták konjugált linolsav-tartalma

A mérési eredményeinket az irodalmi adatokkal összevetve elmondhatjuk, hogy az általunk vizsgált anyák tejének KLS-tartalma kevéssel eltér más populációkétól, azonban számottevő különbséget nem tudtunk kimutatni [13, 14].

Nem találtunk különbséget a városi, valamint vidéki környezetben élő anyák teje között sem a KLS-tartalmat illetően. Annak ellenére, hogy volt némi eltérés az anyák életmódjában, táplálkozásukban lényeges különbséget nem tudtunk felfedezni. Egy anya (III.) kivételével, – aki tejterméket egyáltalán nem, és húst is csak nagyon keveset fogyasztott – mindegyik anya egyaránt fogyasztott tejterméket, húsféléket, zöldséget és gyümölcsöt.

Vizsgálataink alapján azt mondhatjuk, hogy a táplálkozás csekély mértékben befolyásolja az anyatej KLS-tartalmát, ugyanis amikor az anyák KLS-ban gazdagabb táplálékot fogyasztottak (tejtermék, húsfélék), nőtt a tejek KLS-tartalma, de ez a növekedés nem számottevő.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni a vizsgálatban résztvett anyák közreműködését, valamint a Kutatási Programok Intézetének (Kolozsvár, szerződés szám: 209/32, 02. 04. 2009) az anyagi támogatást.

IRODALOM

- [1] Minda, H., Kovács, A., Funke, S., Szász, M., Burus, I., Molnár, Sz., Marosvölgyi, T., Décsi, T.: Changes of fatty acid composition of human milk during the first month of lactation: a day-to-day approach in the first week, *Ann. Nutr. Metab.*, 2004, 48, 202-209. p.
- [2] Csapó, J., Csapóné, Kiss Zs.: A tej és tejtermékek szerepe a táplálkozásban. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2002, 231, 265-268. p.
- [3] Koletzko, B., Rodriguez-Palmeroa, M., Demmelmaira, H., Fidler, N., Jensen, R., Sauerwalda, T.: Physiological aspects of human milk lipids, *Early Human Development*, 2001, 65, 2, S3-S18.
- [4] Lee, K.N., Kritchevsky, D., Pariza, M.W.: Conjugated linoleic acid and atherosclerosis in rabbits, *Atherosclerosis*, 1994, 108, 19-25. p.
- [5] Nicolosi, R.J., Laitinen, L.: Dietary conjugated linoleic acid reduces aortic fatty streak formation greater than linoleic acid in hypercholesterolemic hamsters, *Faseb J.*, 1996, 10, 27-51. p.
- [6] Ha, Y.L., Grimm, N.K., Pariza, M.W.: Anticarcinogens from fried ground beef: Heat-altered derivatives of linoleic acid, *Carcinogenesis*, 1987, 1881-1887. p.
- [7] Ip, C., Briggs, S.P., Haegele, A.D., Thompson, H.J., Storkson, J., Scimeca, J.A.: The efficacy of conjugated linoleic acid in mammary cancer prevention in independent of the level or type of fat in the diet, *Carcinogenesis*, 1996, 17, 1045-1050. p.
- [8] Benjamin, H., Storkson, J.M., Liu, W., Pariza, M.W.: The effect of conjugated dienoic derivatives of linoleic acid (CLA) on mouse forestomach protein kinase C (PKC)-like activity, *FASEB*, 1992, J, 6, A1396.
- [9] Schultz, T.D., Chew, B.P., Seaman, W.R., Luedecke, L.O.: Inhibitory effect of conjugated dienoic derivatives of linoleic acid and B-carotene on the in vitro growth of human cancer cells, *Cancer Lett.*, 1992, 63, 125-133. p.
- [10] Moutsoulisa, A.A., Ruleb, D.C., Murrietab, C.M., Baumark, D.E., Lockd, A.L., Barbanoe, D.M., Careya, G.B.: Human breast milk enrichment in conjugated linoleic acid after consumption of a conjugated linoleic acid-rich food product: a pilot study, *Nutrition Research*, 2008, 28, 437-442. p.
- [11] Glew, R.H., Herbein, J.H., Moya, M.H., Valdez, J.M., Obadofin, M., Wark, W.A., Vander, Jagt, D.J.: Trans fatty acids and conjugated linoleic acids in the milk of urban women and nomadic Fulani of northern Nigeria, *Clinica Chimica Acta*, 2006, 367, 48-54. p.
- [12] Silva, M.H.L., Silva, M.T.C., Brandão, S.C.C., Gomes, J.C., Peternelli, L.A., Franceschini, S. C. C.: Fatty acid composition of mature breast milk in Brazilian women, *Food Chemistry*, 2005, 93, Issue 2, November, 297-303. p.
- [13] Moltó-Puigmarti, C., Ana, I., Carmen, L.S.: Conjugated linoleic acid determination in human milk by fast-gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 2007, 602, 122-130. p.
- [14] McGuire, M.K., Park, Y., Behre, R.A., Harrison, L.Y., Shultz, T.D., McGuire, M.A.: Conjugated linoleic acid concentrations of human milk and infant formula, *Nutrition Research*, 1997, 17, 8, 1277-1283. p.

Poliizobutilén-poli(poli(etilén oxid)-(met)akrilát) blokk-kopolimerek és kotérhálók előállítása

Synthesis of Polyisobutylene-poly(poly(ethylene oxide)- (meth)acrylate) Block Copolymers and Conetworks

Sinteza copolimerilor block de Poliisobutilen-poli(poli(etilén oxid)- (met)acrilat)

SZABÓ Ákos^{1,2}, IVÁN Béla DSc^{1,2}

¹ MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67., Magyarország; www.chemres.hu/aki/polychem

² Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet; 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A., Magyarország; www.chem.elte.hu, e-mail: szabo.akos@chemres.hu

ABSTRACT

In our work, first a telechelic, bromoisobutyrate-ended polyisobutylene macroinitiator was synthesized via quasiling carbocationic polymerization and subsequent chain end modification. In the second step, quasiling atom transfer radical polymerization (ATRP) of poly(ethylene oxide)-methacrylate using the macroinitiator was performed. When ethylene-glycol-dimethacrylate was further polymerized on the formed triblock copolymer, a conetwork with a unique structure was obtained.

REZUMAT

În acest studiu primul pas era sintetizarea macroinițiatorilor de poliizobutilen telechelic de 2-bromoizobutirat prin polimerizarea carbocationică quasiviu urmat de modificare la sfârșit de catenă. Al doilea pas era prepararea prin polimerizarea radicalice quasiviu a poli(etilén oxid)-metacrilatului cu ajutorul macroinițiatorului. La copolimerii triblock s-a polimerizat dimetacrilat de etilenglicol și s-a obținut un copolimer cu trăsături speciale.

ÖSSZEFOGLALÓ

Munkánk során először 2-brómizobutirát-telekelikus poliizobutilén makroiniciátort állítottunk elő kváziélő karbokationos polimerizációval és azt követő láncvégmódosítással. Második lépésben poli(etilén oxid)-metakrilát kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációját (ATRP) végeztük el a makroiniciátor felhasználásával. A keletkező triblokk-kopolimerre etilenglikol-dimetakrilátot polimerizálva egy speciális szerkezetű kotérhálót sikerült előállítani.

Kulcsszavak: poliizobutilén, poli(etilén-oxid)-metakrilát, amfifil blokk-kopolimer, amfifil kotérháló, intelligens polimer

1. BEVEZETÉS

A hidrofób poliizobutilén [1] és a hidrofil poli(etilén-oxid) [2] két, biokompatibilitásuk okán a gyógyászatban régóta használt polimer. A homopolimerek azonban napjainkban már nem képesek kielégíteni az „intelligens” gyógyászat támasztotta követelményeket [3]. Ezért a kutatók érdeklődése az újfajta polimer szerkezetek felé fordult, különösen azok felé, amelyek intelligens viselkedésük révén jelenleg még megoldásra váró (orvos)technológiai problémák áthidalásával hozzájárulhatnak a gyógyítás minőségének javításához [4].

A poli(etilén-oxid)-metakrilátok olyan monomerek, amelyek homopolimerje vízoldható, és vizes oldatban intelligens viselkedést mutat [5], azaz az oldallánc hosszával hangolható alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkezik [6]. A polimerizációt gyakran kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) végzik [5, 7, 8], ami szabályozott szerkezetű polimert eredményez. Munkánk során mi is kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval szintetizáltunk olyan triblokk-kopolimereket, amelyek két „külső” szegmense volt poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát), belső szegmense pedig poliizobutilén. Ezt bifunkciós, atomátadásos gyökös polimerizációban iniciátorként funkcionalizáló 2-brómizobutirát végcsoportokkal ellátott poliizobutilén makroiniciátor [9] alkalmazásával érték el.

A gyógyászatban egyre nagyobb jelentőségre szert tevő amfifil kotérhálók olyan térhálós polimerek, amelyek kovalensen kapcsolódó hidrófil és hidrófób szegmensekből épülnek fel [10]. Jellemzőjük, hogy poláris és apoláris oldószerekben egyaránt duzzadnak [10]. Egyik előállítási lehetőségük blokk-kopolimerek láncvégein kapcsolódási, ún. térhálópontok kialakítása [11]. Mi is ennek a módszernek a használatával állítottunk elő amfifil kotérhálókat poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*-poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát) blokk-kopolimerekből. Ezekben a szegmenshossz jól definiált, szemben a Janata és munkatársai által metakrilát-telekelikus poliizobutilén és poli(etilén-oxid)-metakrilát random kopolimerizációjával szintetizált térhálóval [12].

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. 2-Brómizobutirát telekelikus poliizobutilén makroiniciátor előállítása

Izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációját $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, inert atmoszférában végeztük diklórmetán:hexán = 45:55 (V/V) oldószerelegy, 0,005 M 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid iniciátor, 0,01 M tetrametil-etiléndiamin nukleofil adalékanyag és 0,06 M TiCl_4 koiniciátor alkalmazásával. A láncokat allil-trimetilszilán hozzáadásával zártuk le. Az így kapott allil-telekelikus poliizobutilént tetrahidrofuránban oldottuk, majd 9-borabiciklononán tetrahidrofurános oldatát csepegtettük hozzá (a 9-borabiciklononánt a láncvégekhez képest ötszörös feleslegben alkalmaztuk). Ezt követően szobahőmérsékletű kevertetés után jeges vizes hűtés mellett lúgos H_2O_2 -oldattal eloxidáltuk a láncvégeket, kialakítva az OH-végcsoportot. Végül tetrahidrofuránban a láncvégekhez képest ötszörös feleslegű 2-brómizobutiroil-bromiddal reagáltattuk a poliizobutilént (ekvivalens mennyiségű 4-dimetilaminopiridin jelenlétében), és így kaptuk a 2-brómizobutirát telekelikus poliizobutilént. Ezzel a módszerrel kétféle molekulatömegű poliizobutilén makroiniciátort szintetizáltunk (7500 és 11200 g/mol számátlag molekulatömegegél).

2.2. A blokk-kopolimer szintézise

A poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*-poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát) blokk-kopolimereket kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) állítottuk elő. A reakciók során (7500 g/mol-os) 2-brómizobutirát-telekelikus poliizobutilént használtunk iniciátorként, (az iniciáló csoportokhoz képest) egyszeres mennyiségű tisztított CuCl -ot katalizátorként és ezzel ekvivalens mennyiségű hexametiltrietilén-tetramint komplexképzőként. A polimerizációkat toluol oldószerben végeztük $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Az eloxidálódott Cu^+ -ionok újraképződése érdekében aszkorbinsav redukálószerrel is adtuk a rendszerhez. Monomerként különböző oldalhosszúságú, inhibitormentesítés céljából neutrális Al_2O_3 -oszlopon átengedett poli(etilén-oxid)-(met)akrilátokat alkalmaztunk. A polimerizációkat viszonylag hosszú reakcióidővel (71-92 óra) végeztük.

2.3. Amfifil kotérháló előállítása

Kotérhálókat szintén ATRP-vel állítottunk elő. Ebben az esetben a makroiniciátor a blokk-kopolimer volt, a monomer pedig etilén-glikol-dimetakrilát (a láncvégekhez képest négyszeres mennyiségben), a többi kísérleti paraméter a blokk-kopolimer előállítása során alkalmazott volt.

2.4. Vizsgálati módszerek

A poliizobutilén makroiniciátorok számátlag molekulatömegét, molekulatömeg-eloszlását és polidiszperzitását gépermeációs kromatográfiával (GPC) határoztuk meg, detektorként törésmutató- és viszkozitásmérő detektort használtunk. Eluensként tetrahidrofuránt alkalmaztunk. A blokk-kopolimerek GPC-kromatogramjait is felvettük, de ezekből a különböző szegmensek eltérő viselkedése miatt mennyiségi következtetést nem lehet levonni.

A makroiniciátorok és a blokk-kopolimerek szerkezetét $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával tanulmányoztuk, 200 MHz-es készüléken, CDCl_3 oldószerben, szobahőmérsékleten.

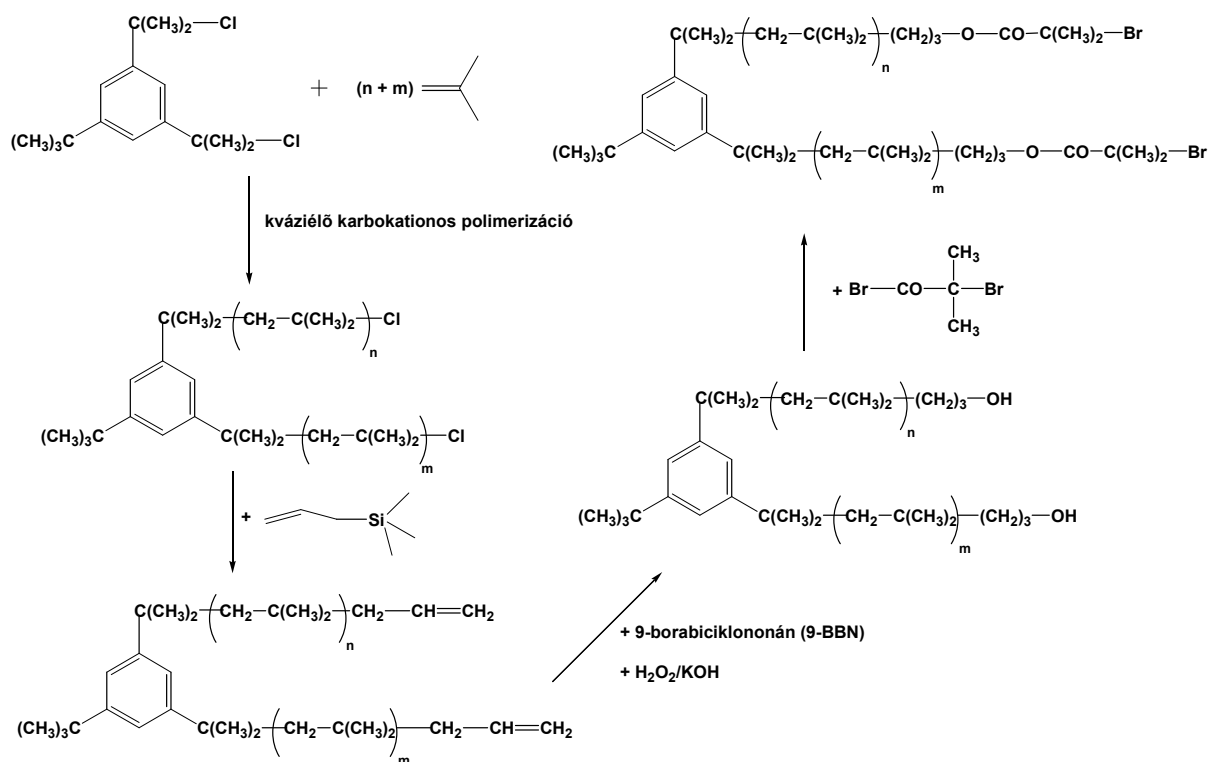
A térhálóknál egyrészt meghatároztuk a géledési hányadot, ehhez a géleket tetrahidrofurános, diklórmetános, acetonos és metanosos extrakcióval tisztítottuk, és a maradék géltömeget osztottuk a kiindulási géltömeggel. Ezután megvizsgáltuk a térhálók duzzadását vízben és hexánban. Duzzadási fokként a duzzasztott és a száraz géltömeg különbségének és a száraz géltömegnek a hányadát adtuk meg.

A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatok N_2 -áramban, -120 és 160 °C között, $10,00$ °C/perc fűtési sebességgel végeztük el. A kiértékelés a második felfűtési görbe alapján történt.

3. EREDMÉNYEK

3.1. 2-Brómizobutirát-telekelikus poliizobutilén előállítása

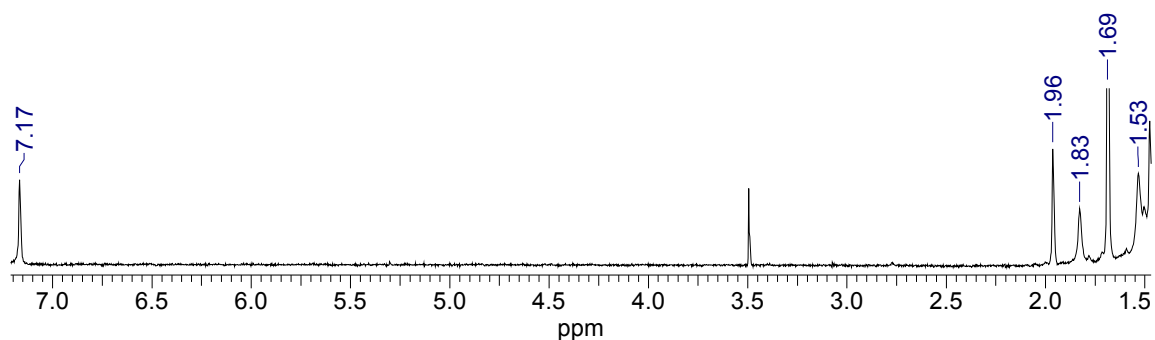
Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációs folyamatokban iniciátorként működő 2-brómizobutirát-telekelikus poliizobutilént izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával és a kapott polimer láncvégmódosításával állítottunk elő (1. ábra).



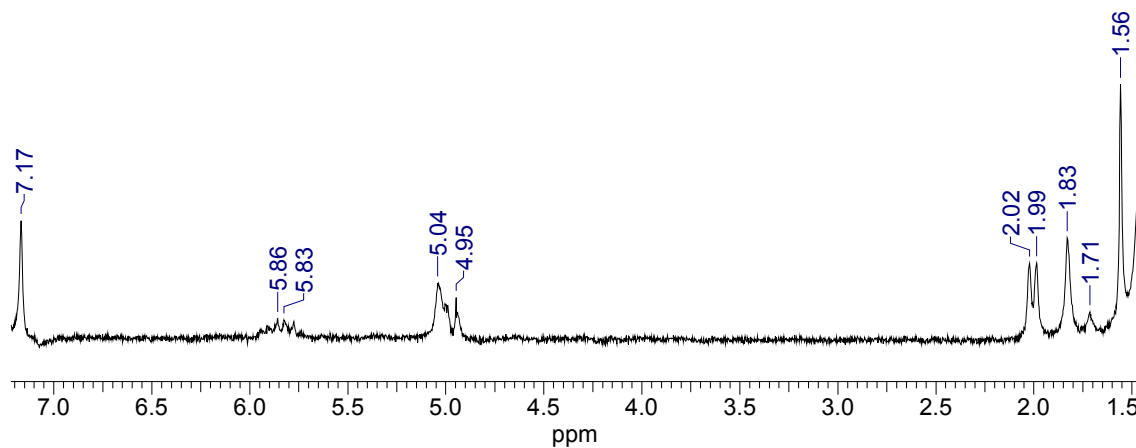
1. ábra

2-Brómizobutirát telekelikus poliizobutilén makroiniciátor előállításának sémája

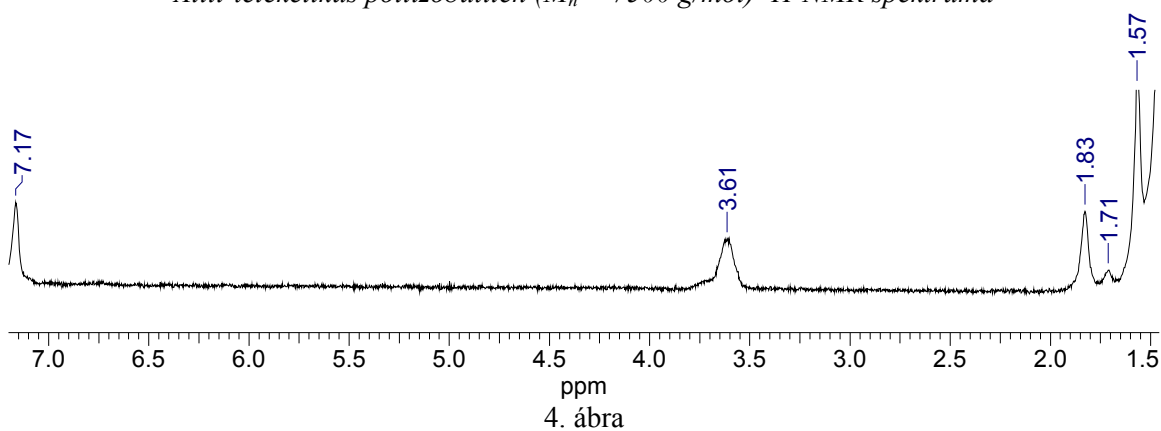
Izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját bifunkciós 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid iniciátor alkalmazásával végeztük el. A 2. ábrán a poliizobutilén 1H -NMR spektruma látható az allil-trimetilszilán hozzáadása előtt. A spektrumon jól láthatók a *terc*ier Cl-láncvégek jellemző jelei $1,69$ ppm-nél (metil-csoportok) és $1,96$ ppm-nél (metilén-csoport); ($3,49$ ppm-nél oldószermaradvány jele található.) Ezt a polimert kváziélő karbokationos polimerizációs körülmények között allil-trimetilszilánnal reagáltatva [13] allil-telekelikus (mindkét végén funkcionizált) polimert kaptunk, amelynek 1H -NMR spektruma a 3. ábrán látható. Ebben a spektrumban nem fedezhetők fel jelek $1,69$ és $1,96$ ppm-nél, helyette $1,99$ és $2,03$ pmm-nél egy dublett, valamint $5,0$ és $5,8$ ppm körül két multipliett jelenik meg a spektrumban, amelyek az allil-láncvég kialakulását jelzik. Ezt követően a hidroborálási majd a lúgos oxidációs reakcióban hidroxil-láncvégeket alakítottunk ki [13]. A 4. ábrán látható 1H -NMR spektrum az átalakulás kvantitatív lejátszódására utal, mivel az allil-láncvég jellemző jelei eltűnnek, helyette új jel jelenik meg $3,61$ ppm-nél. Ezután 2-brómizobutiróil-bromiddal észtereszítetjük a láncvégi hidroxil-csoportokat [9], és ekkor 2-brómizobutirát-telekelikus poliizobutilént kaptunk. A 1H -NMR spektrum (5. ábra) mutatja, hogy ez a folyamat is kvantitatívan lejátszódott, mivel teljesen eltűnt a hidroxil-láncvégekre jellemző jel.



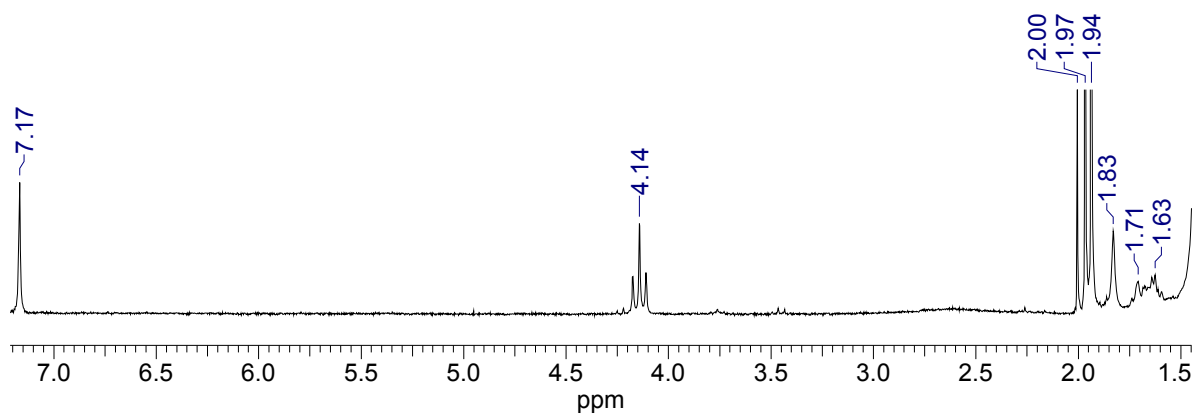
2. ábra
Klór-telekelikus poliizobutilén ($M_n = 7500$ g/mol) 1H -NMR spektruma



3. ábra
Allil-telekelikus poliizobutilén ($M_n = 7500$ g/mol) 1H -NMR spektruma

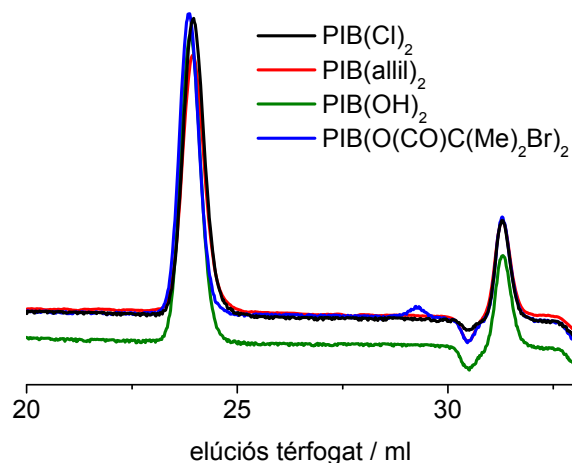


4. ábra
Hidroxil-telekelikus poliizobutilén ($M_n = 7500$ g/mol) 1H -NMR spektruma



5. ábra
2-Brómizobutirát-telekelikus poliizobutilén ($M_n = 7500$ g/mol) 1H -NMR spektruma

A gélpermeációs kromatogramok jelzik, hogy a kezdetben kapott szűk molekulatömeg-eloszlás minden láncvégmódosító lépés során megmaradt, azaz láncösszekapcsolódási mellékreakció egyik esetben sem játszódott le (6. ábra). A kapott poliizobutilén makroiniciátor számátlag molekulatömege 7500 g/mol-nak, polidiszperzitása 1,09-nek adódott.

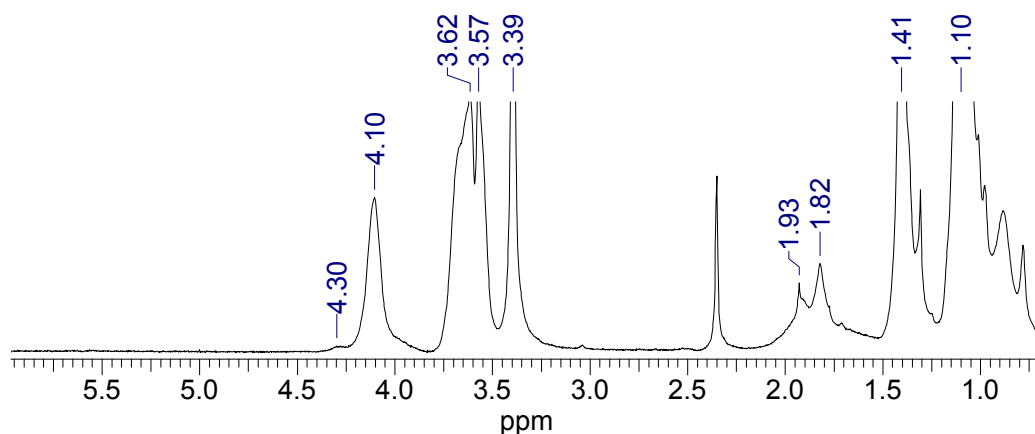


6. ábra

A 2-brómizobutirát-telekelikusz poliizobutilén előállításakor az egyes lépéseken kapott polimer gélpermeációs kromatogramjai

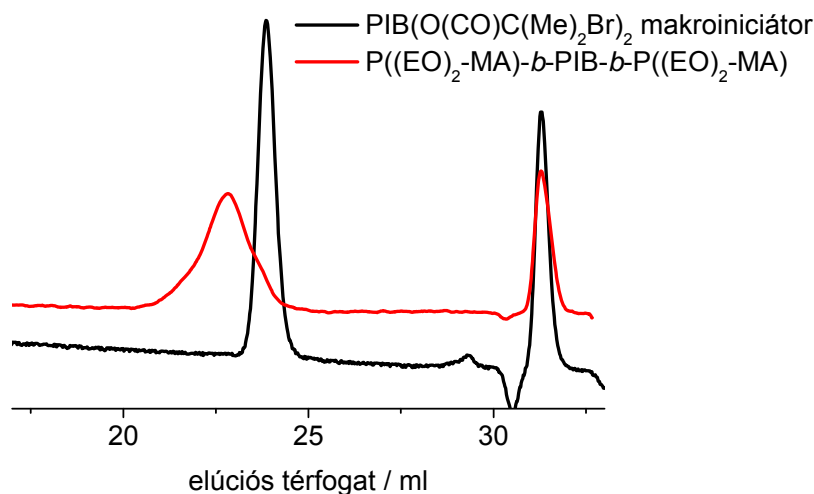
3.2. Amfifil triblokk-kopolimer előállítása

2-Brómizobutirát-telekelikusz poliizobutilént makroiniciátorként használtunk di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát ((EO)₂-MA) kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációjában. A ¹H-NMR spektrumokon a polimerbe beépült, illetve még monomerként jelenlévő poli(etilén-oxid)-metakrilát molekulák egyik jellemző jele (a karboxilát-csoport oxigénjéhez kapcsolódó metilencsoport) különböző kémiai eltolódás értékeken látszik (4,10 illetve 4,30 ppm), így a két jel területarányából kiszámítható a konverzió (7. ábra). CuCl katalizátor és toluol oldószer alkalmazásával sikerült 98%-os konverziót megvalósítanunk. Ebben az esetben a makroiniciátor jellemző 4,14 ppm-es jelét nem látjuk a ¹H-NMR spektrumban (7. ábra), ami arra utal, hogy az iniciátorhatékonyság is közel 100%-os volt. Ezt alátámasztja a gélpermeációs kromatográfia (8. ábra) is, ahol jól látható, hogy a kapott polimer kromatográfiai csúcsa a makroiniciátoréhoz képest eltolódott a kisebb elúciós térfogatok irányába, ami molekulatömeg-növekedésnek felel meg. A kapott amfifil triblokk-kopolimer nem volt vízoldható.



7. ábra

A P((EO)₂-MA)-b-PIB-b-P((EO)₂-MA) blokk-kopolimer előállításakor a reakcióelegy spektruma a reakció végén



8. ábra
A $P((EO)_2-MA)-b-PIB-b-P((EO)_2-MA)$ blokk-kopolimer és a kiindulási PIB makroiniciátor gélpermeációs kromatogramja

3.3. Amfifil kotérháló előállítása gyökös polimerizációval

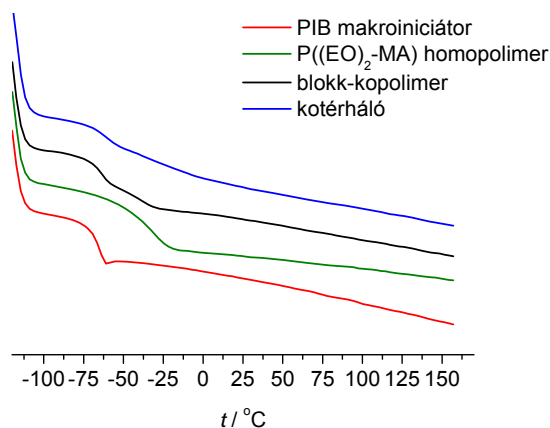
A kapott amfifil triblokk-kopolimer az élő polimerizáció sajátága révén maga is iniciálásra alkalmas láncvégekkel rendelkezik. Ezt kihasználva a triblokk-kopolimerrel mint makroiniciátorral analóg körülmények között elvégeztük egy bifunkciós monomer, etilén-glikol-dimetakrilát kvázi-élő atomátadásos gyökös polimerizációját. A polimerizációban szilárd terméket kaptunk (9. ábra), ami a konvencionális oldószerekben (víz, hexán, toluol, tetrahidrofurán, metanol, diklórmétán) nem oldódott. Ez azt jelzi, hogy a reakcióban térháló keletkezett.



9. ábra
A $P((EO)_2-MA)-b-PIB-b-P((EO)_2-MA)$ blokk-kopolimer szegmensök összekapcsolásával kapott kotérháló fényképe

A terméket tetrahidrofurános, majd diklórmétános, acetonos és metanolos extrakcióval tisztítottuk. A termék tömegének 65%-a maradt meg az extrakciós lépések során. A kapott gél egy poláris (víz) és egy apoláris tulajdonságú oldószerekben (hexán) is duzzasztottuk. Mindkettőben duzzadt, duzzadási foka (a felvett oldószerek tömege elosztva a „száraz” gél tömegével) vízben 10%-nak, hexánban 50%-nak adódott, ami amfifil jellegére utal. Toluolban, amely mindkét szegmensnek jó oldószere, a duzzadási fok 460% volt.

A pásztázó kalorimetriás vizsgálatokat elvégezve (10. ábra) azt tapasztaltuk, hogy a blokk-kopolimerben mind a hidofil, mind a hidrofób szegmens üvegesedési átmenete látszott, bár előbbi a homopolimerénél 10 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten (-38 °C, illetve -63 °C). Ezzel szemben a kotérháló esetében csak a poliizobutilén szegmens üvegesedési átmenete volt látható.



10. ábra
Differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok

Ezután összehasonlításképpen négy különböző monomerből, di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilátból, poli(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilátból ($M_n = 300$ g/mol), di(etilén-oxid)-etil-éter-akrilátból és poli(etilén-oxid)-metil-éter-akrilátból ($M_n = 480$ g/mol) szintetizáltunk hidofil szegmenst (11200 g/mol-os) 2-bromizobutirát telekelikus poliizobutilén makroiniciátor felhasználásával. A reakcióidő leteltével azonban nem állítottuk le a polimerizációt, hanem mintát vettünk, majd etilén-glikol-dimetakrilátot adtunk a rendszerhez, és tovább folytattuk a reakciót. A vett mintákból meghatároztuk a konverziókat (71 óra reakcióidőnél, 1. táblázat). Az akrilátoknál a polimerbe beépült monomer egységek esetében a karboxilát-csoport oxigénjéhez kapcsolódó metilencsoport $^1\text{H-NMR}$ jele a metakrilátokhoz képest más kémiai eltolódás értékeknél található, a di(etilén-oxid)-etil-éter-akrilátnál 4,20 ppm-nél, a poli(etilén-oxid)-metil-éter-akrilátnál pedig 4,16 ppm-nél.

1. táblázat

Különböző hidofil monomerek esetében a blokk-kopolimer kialakítása során elért konverziók 71 h reakcióidőnél

név	konverzió
di(etilén-oxid)-etil-éter-akrilát	90
poli(etilén-oxid)-metil-éter-akrilát	60
di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát	100
poli(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát	100

A konverzió értékek azt mutatják, hogy a metakrilátok esetén nagyobb hatékonysággal játszódik le a polimerizáció. A reagálatlan makroiniciátor jelenlétére utaló 4,14 ppm-es jel egyik spektrumban sem látható. A reakció végén mind a négy esetben térháló keletkezett. A tetrahydrofurános, majd diklórmetános, acetonos és metanolos extrakciók után a 2. táblázatban látható gélhányadokat, illetve vízben és hexánban mért duzzadási fokokat kaptuk.

2. táblázat

Különböző hidofil monomerek esetében a kapott térháló gélhánya és vízben, valamint hexánban mért duzzadási foka

hidofil monomer		gélhányad	duzzadási fok	
név	móltömeg / Da		vízben	hexánban
di(etilén-oxid)-etil-éter-akrilát	188	36%	7%	47%
poli(etilén-oxid)-metil-éter-akrilát	480	22%	49%	14%
di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát	188	61%	8%	43%
poli(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát	300	43%	20%	20%

A duzzadási fok értékekből kitűnik, hogy egyrészt mind a négy térháló amfifil jelleget mutat, másrészt pedig a vártnak megfelelően a hosszabb poli(etilén-oxid) oldallánc esetén a vízben mért duzzadási fok nagyobb, a hexánban mért érték kisebbnek adódott.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során bifunkciós 2-brómizobutirát-telekelikus poliizobutilén makroiniciátort állítottunk elő izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjával és a polimer végcsoportmódosításával, majd ennek felhasználásával elvégeztük a poli(etilén-oxid)-metakrilát kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációját. Ezzel az eljárással sikerült poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát)-*b*-poliizobutilén-*b*-poli(poli(etilén-oxid)-(met)akrilát) (P(PEO-MA)-*b*-PIB-*b*-P(PEO-MA)) ABA amfifil triblokk-kopolimereket előállítanunk, amelyek a szakirodalomban eddig le nem írt, új anyagok.

A kopolimerből a blokk-kopolimert iniciátorként felhasználva bifunkciós monomer kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációjával sikeresen szintetizáltunk olyan kotérhálókat, amelyek amfifil viselkedést mutattak, azaz vízben és hexánban is duzzadtak.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnénk köszönetet mondani Szanka Istvánnak hasznos tanácsaiért, Dr. Szesztay Andrásnének, Szarka Györgyinek és Tyroler Endrénének a géppermeációs kromatográfiai mérések elvégzéséért, Kasza Györgynek az 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid iniciátor szintézisében nyújtott segítségéért, valamint Szauer Juditnak a differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok elvégzéséért.

5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Puskas, J. E.; Chen, Y. H.; Dahman, Y.; Padavan, D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3091-3109.
- [2] Biugstad, K. B.; Redmond, D. E.; Lampe, K. J.; Kern, D. S.; Sladek, J. R.; Mahonev, M. J. *Cell Transplant.* **2008**, *17*, 409-415.
- [3] Langer, R. ; Tirrell, D. A. *Nature* **2004**, *428*, 487-492.
- [4] Kumar, A. ; Srivastava, A. ; Galaev, I. Y. ; Mattiasson, B. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1205-1237.
- [5] Lutz, J-F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459-3470.
- [6] Yamamoto, S-I.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 194-202.
- [7] Hansen, N. M. L.; Haddleton, D. M.; Hvilsted, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5770-5780.
- [8] Yamamoto, S-I.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9348-9353.
- [9] Fang, Z.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3662-3678.
- [10] Erdődi, G.; Kennedy, J. P. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, 1-18.
- [11] Hild, G. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1019-1149.
- [12] Janata, M.; Toman, L.; Speváček, J.; Brus, J.; Sikora, A.; Látalová, P.; Vlcek, P.; Michálek, J.; Dvoránková, B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4074-4081.
- [13] Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.

A hulladék kalcium-karbonátból előállított kalcium-biszulfit katalitikus oxidációjának kinetikai vizsgálata

Kinetic Study of Catalytic Oxidation of Calcium Bisulphite Prepared from Waste Calcium Carbonat

Studiul cinetic al oxidării catalitice a bisulfitului de calciu preparat din carbonat de calciu rezidual

Dr. SZÉP AI. Sándor, INCZE László, drd. SALAMON Szidónia

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-tudományi Tanszék, RO-530104 Szabadság tér 1, salamonszidonia@sapientia.siculorum.ro

ABSTRACT

The catalytic oxidation of calcium bisulphite prepared from the calcium carbonate waste resulted from fertilizer industry was studied in a laboratory scale reactor. The reaction was developed in isothermal condition, constant mixing velocity and constant air flow rate. As catalyst was used ferric chloride. The partial pressure of oxygen was similar with those from the air. For determination of oxidation process velocity the concentrations of the calcium- and sulphite ion contents of the probe was followed.

REZUMAT

Am urmărit viteza de oxidare a bisulfitului de calciu rezultat din carbonat de calciu rezidual din industria îngrășămintelor chimice. Experiențele au fost realizate la scară de laborator, în condiții izoterme, amestecare cu intensitate constantă și barbotare de aer cu debit constant, la presiune parțială a oxigenului egală cu cea din aer. Catalizatorul utilizat a fost clorura ferică. Pentru urmărirea procesului de oxidare s-a măsurat variația în timp a conținutul în ioni de calciu și sulfat a probelor.

ÖSSZEFOGLALÁS

A mosásból keletkezett biszulfid oldat oxidációs sebességét vizsgáltuk egy laboratóriumi berendezésben: izoterm körülményeken, állandó levegőáram és keverés intenzitáson, a levegőnek megfelelő oxigén parciális nyomásán, vas-triklorid katalizátort alkalmazva. Az oxidációs folyamat időbeni változásának követésére, a megszabott időkből kivett és gyorszúréssel „lefagyasztott” próbák kalcium-ion tartalmának komplexképzési és szulfid-ion tartalmának jód méteres módszerrel való meghatározása szolgált.

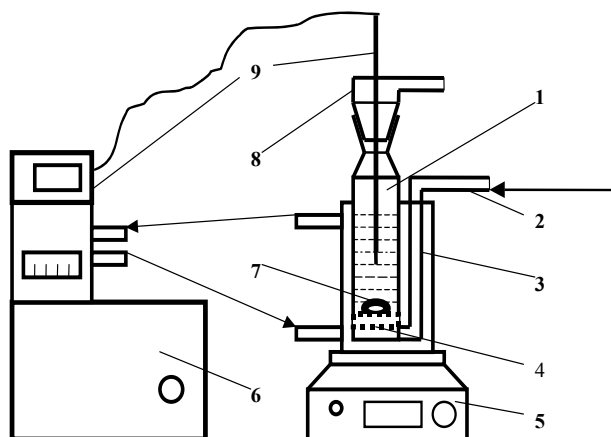
Kulcsszavak: kalcium-biszulfid, katalitikus oxidáció

1. BEVEZETÉS

A kalcium-biszulfid oxidációja a füstgázok nedves kéntelenítésének egyik központi folyamata. A folyamat célja nem csak a szennyező anyag (SO₂) megkötése, hanem egy olyan reakciótermék előállítása, amely lehetővé teszi annak a kötőanyag iparban való hasznosítását. Az oxidációhoz szükséges reagenst a levegő biztosítja, így a folyamat egy háromfázisos rendszerben valósul meg, hisz a kiinduló oldat és levegő mellett, megjelenik a szilárd halmazállapotú kalcium-szulfát dihidrátum. A szakirodalom több biszulfid oldat oxidációjáról számol be, meghatározva a katalizátor fontosságát [1, 2], a reakciómechanizmust [3, 4], annak szinergikus hatását [5, 6] és a sajátos helyzetnek megfelelő laboratóriumi vagy ipari kinetikai modellt [3-9].

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A jelen kutatás abban különbözik az eddigi oxidációs folyamat kutatásától, hogy a kiinduló szulfít oldat nem természetes mészkőből, vagy annak mésszé, illetve hidratált mésszé alakított vegyületeiből keletkezik, hanem a műtrágyaipari (NPK) hulladék van hasznosítva, őrölt szuszpenzióként a kéndioxidot tartalmazó gázok mosására [10]. A mosásból keletkezett biszulfít oldat oxidációs sebességét vizsgáltuk egy laboratóriumi berendezésben: izoterm körülményeken, állandó levegőáram és keverés intenzitáson, a levegőnek megfelelő oxigén parciális nyomásán (1. ábra), vas-triklorid katalizátort alkalmazva különböző koncentráción (10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} mol/L) és hőmérsékleten (293, 308, 323 K). Az oxidációs folyamat időbeni változásának követésére, a megszabott időkből kivett és gyorszűréssel „lefagyasztott” próbák kalcium-ion tartalmának komplexképzési és szulfít-ion tartalmának jódi méteres módszerrel való meghatározása szolgált. Az eredményeket elsősorban koncentráció idő függvényben ábrázoltuk, majd meghatároztuk a transzformáció fok időbeni változását.



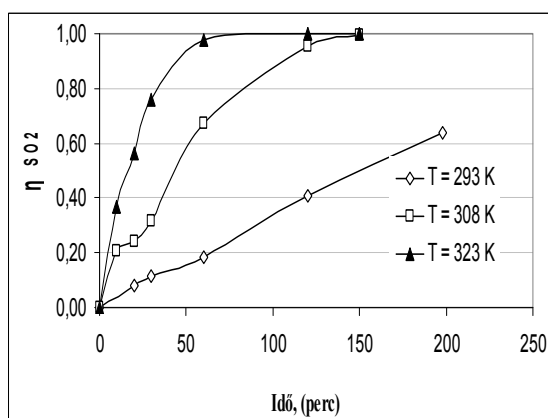
1. ábra

Kísérleti berendezés vázlat:

1-mágneses keverővel ellátott reaktor, 2-levegő bevezető csomk, 3-köpeny, 4-levegő buborékolató, 5-mágneses keverő, 6-termosztát U4, 7-teflon rúd, 8-gáz elvezető csomk, 9-digitális hőmérő

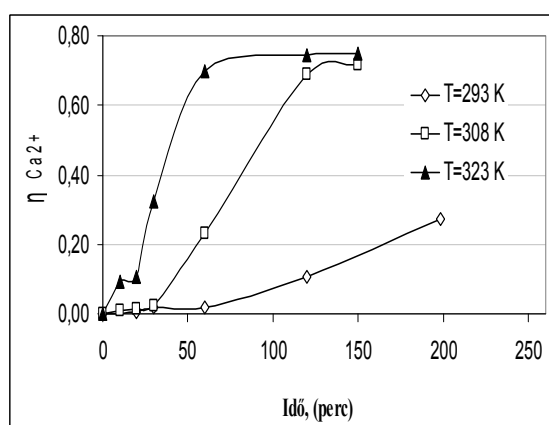
3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A hőmérséklet hatáspozitív, mind a biszulfít oxidációra (2. ábra), mind a kalcium kicsapására (3. ábra) és nem függ a transzformációs fok értékétől a 0,1...0,9 intervallumban (4. ábra). A látszólagos aktiválási energia értéke (50870...62500 J/mol) között mozog, ami a kinetikai hatásra utal.



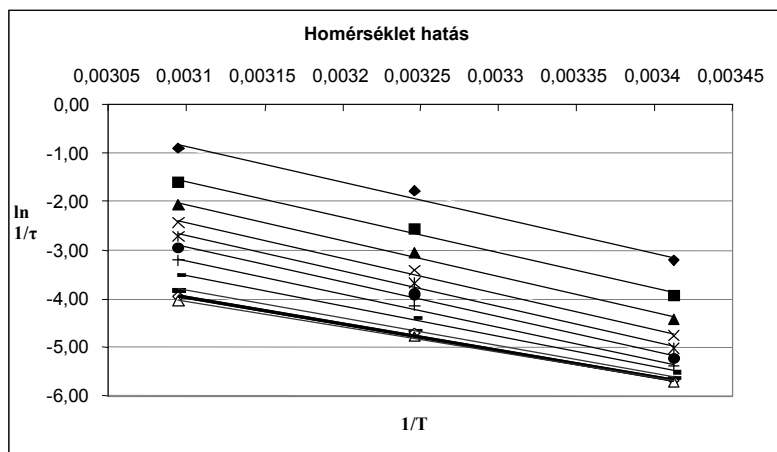
2. ábra

A biszulfít oxidáció transzformációs fokának időbeni változása hőmérséklet hatására:
 $C^0 = 0,142 \text{ mol/L}$, $C^0_{\text{Fe}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$



3. ábra

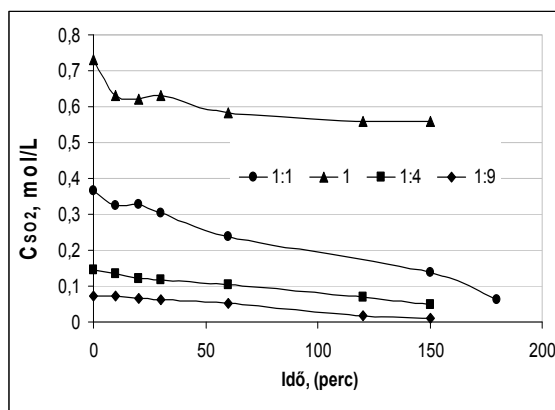
A kalcium ion transzformációs fokának időbeni változása hőmérséklet hatására:
 $C^0 = 0,142 \text{ mol/L}$, $C^0_{\text{Fe}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$



4. ábra.

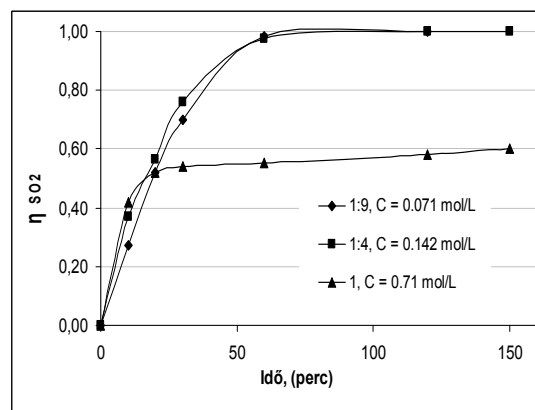
Az Arrhenius összefüggés ábrázolása különböző transzformációs fokon: 0,1. . . 0,9

A biszulfid koncentráció hatása, mint ahogy az 5. és 6. ábra is mutatja, a kezdeti pillanatban elhanyagolható, de a folyamat előrehaladásával, főleg a nagyobb biszulfid tartalomnál lassúbbá válik az oxidációs folyamat. A kezdeti sebesség módszerét alkalmazva meghatároztuk a biszulfid koncentráció hatását, amely lineárisnak bizonyult, az egyenes meredeksége 1,17 (7. ábra).



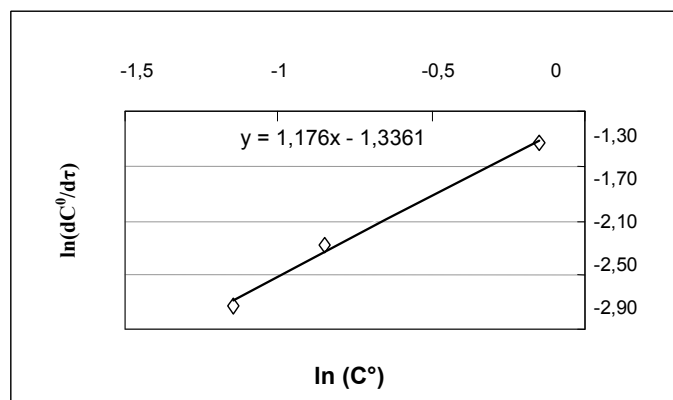
5. ábra

A hígítás hatása a biszulfid ion koncentrációjának időbeni változására: $T=308\text{ K}$, $C_{Fe}^0=10^{-6}\text{ mol/L}$



6. ábra

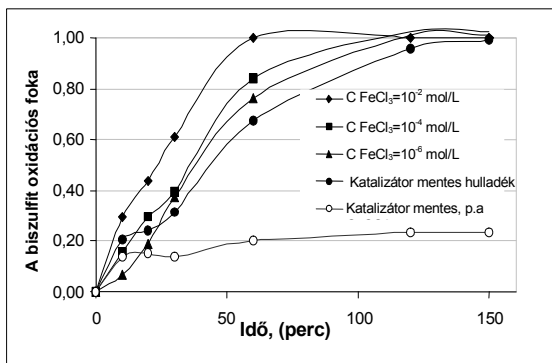
A hígítás hatása az oxidáció hatásfokának időbeni változására: $T=323\text{ K}$, $C_{Fe}^0=10^{-6}\text{ mol/L}$



7. ábra

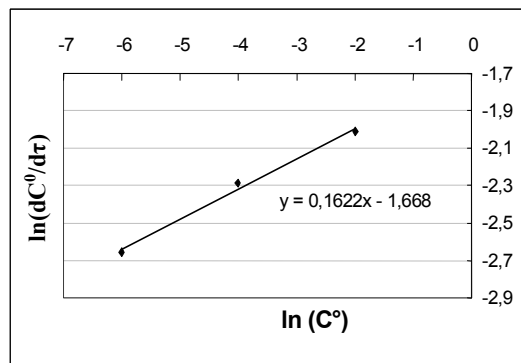
A biszulfid koncentráció hatása a kezdeti sebesség értékére: $T=323\text{ K}$

A katalizátor koncentrációjának a hatását a 8. ábra tükrözi. Jól látható, hogy a vegytiszta karbonátból nyert biszulfid oldat oxidálása katalizátor hiányában nagyon lassan történik, nem úgy, mint a hulladék kalcium-karbonátból nyert oldat esetében, amikor, bár nem adagoltunk vas(III) iont az oldathoz, az mégis jól oxidálható. A hulladékban található katalitikus tulajdonsággal rendelkező szennyezőknek köszönhetően a vas(III) ion koncentráció hatása elég alacsony, alig éri el a 0,17 értéket, mint ahogy az egyenes meredekségéből leolvasható (9. ábra).



8. ábra

Az oxidáció hatásfokának időbeni változása katalizátor hatásra: $T=308\text{ K}$, $C^0=0,33\text{ mol/L}$



9. ábra

A katalizátor koncentrációjának hatása a kezdeti sebességre

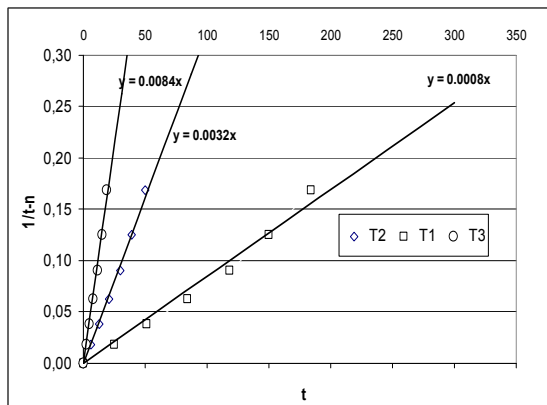
A kezdeti biszulfid koncentráció és katalizátor koncentráció hatását felmérve, meghatároztuk az oxidációt leíró (1) kinetikai egyenletet.

$$\frac{d\eta}{dt} = k^* (1-\eta)^{1,17} C_{Fe}^{0,17} \quad (1)$$

Mint ahogy a 10. ábra is tükrözi, az $f(\eta)$ t koordináta rendszerben ábrázolt mérési eredmények a folyamat kezdeti szakaszában egy egyenest írnak le. Az egyenesek meredekségéből $\ln k^*$ T^{-1} koordináta rendszerben (lásd a 11. ábrát) meghatároztuk az aktiválási energia értékét és a sebesség együttható hőmérséklet függvényét.

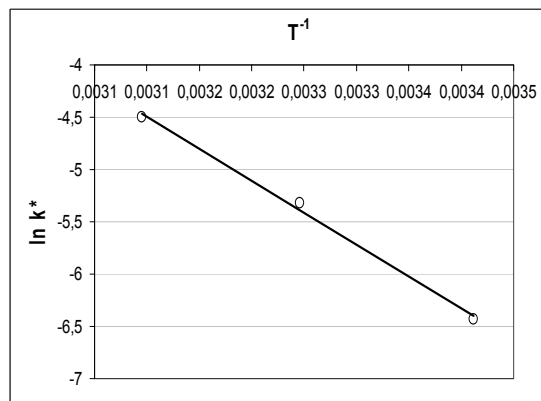
$$k^* = 1,28 \cdot 10^8 \text{ Exp}(-62288 / RT) \quad (2)$$

A grafikus módszerrel meghatározott kinetikai egyenlet jó megközelítéssel írja le a folyamat sebességét, a kezdeti kinetikus szakaszban.



10. ábra

A modell validálása



11. ábra

A hőmérséklet befolyása a sebesség együtthatóra

A kinetikai görbék feldolgozása a következő eredményekhez vezetett:

- a hulladék bár tartalmaz olyan fémionokat, amelynek katalitikus hatása mérhető, a vas(III) ionok jelenlétében az oxidáció sebessége nő, főleg a vas-ion koncentráció hatására.
- a hőmérséklet hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy a tanulmányozott intervallumban a hatás pozitív. Az aktiválási energia értéke arra utal, hogy a folyamatban a kinetikai kontroll a mérvadó, bár az aktiválási energia nem túl nagy (50870...62500 J/mol).
- a hulladék kalcium-karbonátból keletkezett biszulfid oxidációja jó megközelítéssel leírható a 0...0,7 közötti oxidációs fok intervallumban az (1) illetve (2) kinetikai egyenletek segítségével.

IRODALOM

- [1] Lancia A., Musmarra D., Pepe F.: Uncatalyzed Heterogeneous Oxidation of Calcium Bisulfite, *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, 16, 3889-3896 p.
- [2] Lancia A., Musmarra D., Prisciandaro M., Tamaro M.: Catalytic Oxidation of Calcium Bisulfite in the Wet Limestone-Gypsum Flue Gas Desulfurization Process, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 3019-3026 p.
- [3] Karatza D., Prisciandaro M., Lancia A., Musmarra D.: Kinetic and Reaction Mechanisms of Calcium Bisulfite Catalytic Oxidation, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 6, 1497-1502 p.
- [4] Freiberg J.: The Mechanism of Iron Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Oxygenated Solutions, *Atmospheric Environment*, 1975, 9, 6-7, 661-672 p.
- [5] Tatani A., Imai T., Fujima Z.: Effect of Mn²⁺ on Sulfite Oxidation in Limestone Scrubbing, *Energy and fuels*, 2004, 18, 1, 54-62 p.
- [6] Martin R.L., Good W.T.: Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solution: The Iron Manganese Synergism, *Atmospheric Environment, Part A. General Topics*, 1991, 25, 10, 2395-2399 p.
- [7] Weisnicht W.L., Overman J., Wang C.C., Wang H.J., Erwin J., Hudson J.L. (): Calcium Sulfite Oxidation in a Slurry Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1980, 35, 1-2, 463-468 p.
- [8] Linek V., Vacek V.: Comment on Dynamic Analysis of Homogeneous Reactions in Stirred Bubble Reactor: Oxidation of Sulfite, *Chemical Engineering Science*, 1989, 44, 10, 2413-2416 p.
- [9] Keskinen K.I., Alopaeus V., Koskinen J., Kinunen T., Pitkanen H., Majander J., Warnström U.: CFD Simulation on the Oxidation Tank Reactor of Wet Flue Gas Desulfurization Process, *AIChE Annual Meeting*, Indianapolis, 3-8 nov. 2002.
- [10] Szep S.A., Harja M.: Studiul absorbtiei dioxidului de sulf in suspensii de carbonat de calciu rezidual, *Rev. Chim. (Bucuresti)*, 2007, 58, 10, 870-874 p. ISSN 0034-7752 .

Különböző talajtípusokon termesztett búzafű (*Triticum aestivum* L.) és búzamazag szeléntartalma közötti összefüggés

Correlations Between the Total Selenium Content of Wheat Grass and Wheat Seeds (*Triticum aestivum* L.) Grown on Different Soil Types

Corelația între conținutul total de seleniu a grâului (*Triticum aestivum* L.) și a semințelor de grâu cultivat pe soluri de diferite tipuri

TAMÁS Melinda¹, MÁNDOKI Zsolt³, MÁRTON Melinda¹, MÉSZÁROS Sándor²,
LÁNYI Szabolcs², CSAPÓ János^{1,3},

¹Sapientia EMTE, Műszaki Intézet, Élelmiszer-tudományi Tanszék,
RO-530104 Csíkszereda, Szabadság tér 1., email: tamasmelinda@sapientia.siculorum.ro,
www.sapientia.siculorum.ro

²Sapientia EMTE, Műszaki Intézet, Környezettudományi Tanszék,
RO-530104 Csíkszereda, Szabadság tér 1. email: www.sapientia.siculorum.ro

³Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai-Biokémiai Tanszék,
H-7400 Kaposvár, Guba Sándor u. 40. www.ke.hu

ABSTRACT

In the course of the research we determined selenium and dry-matter content of 35 wheat grasses and 35 wheat seeds. The selenium content of the preparation plant probes was measured by spectrofluorimetric determination ($\lambda_{excitation}=380$ nm, $\lambda_{emission}=519$ nm) of the resulted piáz-selenol complex. It was established that between the selenium content of the wheat grass and wheat seed the correlation coefficient was 0.36 at $p=0.05$ level which indicates a medium close association. Similarly, there was a medium close association between selenium content of the wheat grass calculated on dry-matter basis and total selenium content of the wheat, with a correlation coefficient of 0.40 at $p=0.02$ level.

REZUMAT

Pe durata cercetării am determinat conținutul de seleniu a câtor 35 de probe de plantă de grâu respectiv de semințe. După pregătirea probelor, conținutul de seleniu a fost determinat spectrofluorimetric ($\lambda_{excitare}=380$ nm, $\lambda_{emisie}=519$ nm) prin determinarea cantitativă a complexului de piáz-selenol format. S-a stabilit că există o corelație între cele două conținuturi de seleniu: la nivelul semnificanță $p=0,05$ coeficientul de corelație a fost 0,36 ceea ce indică o corelație medie. În mod similar pentru corelația dintre conținutul de seleniu raportat la substanță uscată și conținutul total de seleniu a plantei la nivelul de semnificanță $p=0,02$ gradul de corelare a fost de 0,40.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatómunka során meghatároztuk 35 búzafű és 35 búzamazag szelén- és a szárazanyag-tartalmát. A megfelelően előkészített minta szeléntartalmát a kialakult piáz-szelenol komplex spektrofluorimetriás ($\lambda_{gerjesztés}=380$ nm, $\lambda_{emisszió}=519$ nm) meghatározásával mértük. Megállapítottuk, hogy a búzafű és a búzamazag szeléntartalma között a korrelációs koeficiens értéke $p=0,05$ szinten 0,36, ami egy közepesen szoros összefüggésre utal. A búzafű 100% szárazanyagra számolt szeléntartalma és a búza összes szelén-tartalma közötti összefüggés szintén közepesen szoros, a korreláció koeficiens értéke $p=0,02$ szinten 0,40.

Kulcsszavak: szelén, búzafű (*Triticum aestivum* L.), spektrofluorimetriás szelén-meghatározás.

1. BEVEZETÉS

Európa országaiban a termelt élelmiszerek rendkívül szelénhiányosak. A napi étkezések során szervezetünkbe jutó szeléntartalom (0,05–0,10 mg) nem jelentős [2]. A romániai [3] és a magyarországi talajok [1] is rendkívül szegények szelénben, ezért a növényi eredetű élelmiszerekkel a szervezet szelénszükségletét nem lehet kielégíteni. Az élelmiszerek szelénrel történő pótlása a modern táplálkozástudomány szerint szinte elengedhetetlen [4].

Kutatásunk célja vizsgálni a búzanövény, a búza, és a kenyér szeléntartalmát, amelyek során először különböző romániai talajokon termesztett búzafű és búzamazag minták szeléntartalmát elemeztük, és próbáltunk összefüggést kimutatni a búzafű és a búza szeléntartalma között.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. A vizsgált minták

A kutatómunka során meghatároztuk 35 búzafű és 35 búzamazag szárazanyag- és szeléntartalmát. A mintavétel során GPS-el bemértük a származási helyet, és ügyeltünk arra, hogy a búzamazag mintákat az aratási időszak kezdetén ugyanonnan vegyük, ahol a búzafű mintavétele történt a megelőző ősszel. A búzafű mintákat a talajból kézzel kihúztuk, a gyökérről a talajt folyóvízben lemostuk, a gyökér és a zöldrész találkozási felett 0,5 cm-rel a búzanövényt elvágtuk, és csak a zöld részt használtuk analízisre. A zöld búzanövényt azonnal laboratóriumba szállítottuk és ott -25 °C-on tartottuk a kémiai analízissel történő előkészítésig.

A kalászból gumikesztyűs kézzel a búzamazagot kipergettük, majd a pelyva és a toklász részek eltávolítása után a magokat nylon tasakokban, hűtőszekrényben +5 °C-on tároltuk az analízisek megkezdéséig.

2.2. Kémiai analízis

A minták szárazanyag tartalmát a vonatkozó Román Szabvány (STAS 9682-2-74) szerint 105 °C-on tömegállandóságig végzett szárítással, a szeléntartalmat királyvízzel történő roncsolást követően, piazszelenol-komplex kialakítása után, fluorimetriásan határoztuk meg.

Az adatokból a Micro Cal Origin programcsomaggal végeztük el a statisztikai analíziseket.

3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

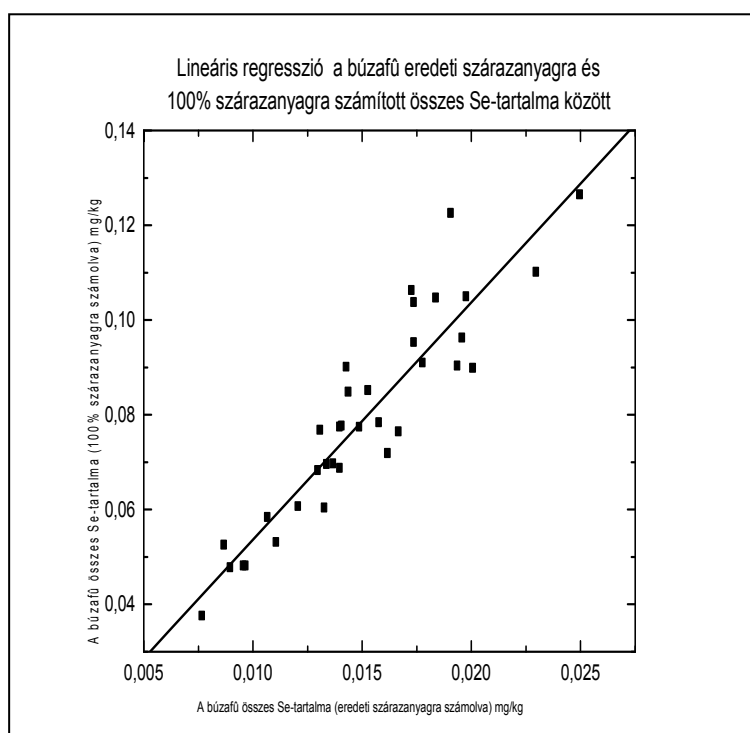
A 35 darab búzafű és búzamazag szeléntartalmát az 1. táblázat tartalmazza. A szeléntartalmat mind az eredeti szárazanyagban, mind a 100% szárazanyagban megadjuk. Mivel a búzafűvek szárazanyaga átlagosan 20%-ot tett ki, ezért a 100% szárazanyagban közölt szeléntartalom mintegy ötszöröse az eredeti szárazanyag szeléntartalmának. A búzamazag mintáknál viszont jelentéktelen a különbség a két szárazanyagra számolt érték között, hisz a szárazanyagok is közel állnak egymáshoz.

1. táblázat. A búzafű és búzamazag szeléntartalma

Minta jele	Búzafű			Búzamazag	
	Szárazanyag (%)	Szeléntartalom (µg/kg)		Szeléntartalom (µg/kg)	
		Eredeti szárazanyagban	100 % szárazanyagban	Eredeti szárazanyagban	100 % szárazanyagban
P1	21,9	16,7	76,3	90,3	0,142
P2	18,1	14,0	77,3	89,9	0,084
P3	19,8	25,0	126,3	90,2	0,007
P4	19,1	13,0	68,1	90,4	0,014
P5	19,3	13,4	69,4	91,2	0,149
P6	20,0	12,1	60,5	90,6	0,115
P7	18,3	17,4	95,1	90,6	0,129
P8	20,2	15,8	78,2	90,4	0,142
P9	17,1	13,1	76,6	91,1	0,122
P10	19,3	14,9	77,2	90,9	0,014
P11	15,6	19,1	122,4	90,6	0,068
P12	16,3	17,3	106,1	90,1	0,021
P13	20,6	7,7	37,4	90,4	0,139
P14	20,2	9,7	48,0	90,9	0,095

Minta jele	Búzafű			Búzamag	
	Száranyag (%)	Szeléntartalom (µg/kg)		Szeléntartalom (µg/kg)	
		Eredeti szárazanyagban	100 % szárazanyagban	Eredeti szárazanyagban	100 % szárazanyagban
P15	22,6	16,2	71,7	90,0	0,047
P16	22,1	13,3	60,2	90,1	0,046
P17	19,7	13,7	69,5	90,6	0,120
P18	20,4	19,6	96,1	90,7	0,184
P19	18,9	19,8	104,8	90,0	0,065
P20	18,0	15,3	85,0	91,2	0,096
P21	17,0	14,4	84,7	90,6	0,047
P22	19,6	17,8	90,8	90,8	0,079
P23	20,4	14,0	68,6	91,0	0,079
P24	18,9	9,0	47,6	90,4	0,063
P25	16,8	17,4	103,6	90,0	0,055
P26	18,2	14,1	77,5	90,0	0,047
P27	15,9	14,3	89,9	91,0	0,096
P28	21,5	19,4	90,2	90,8	0,152
P29	20,9	23,0	110,0	90,1	0,104
P30	20,0	9,6	48,0	90,7	0,160
P31	16,6	8,7	52,4	90,0	0,031
P32	18,4	10,7	58,2	90,6	0,047
P33	21,0	11,1	52,9	90,5	0,037
P34	22,4	20,1	89,7	90,2	0,041
P35	17,6	18,4	104,5	90,0	0,037

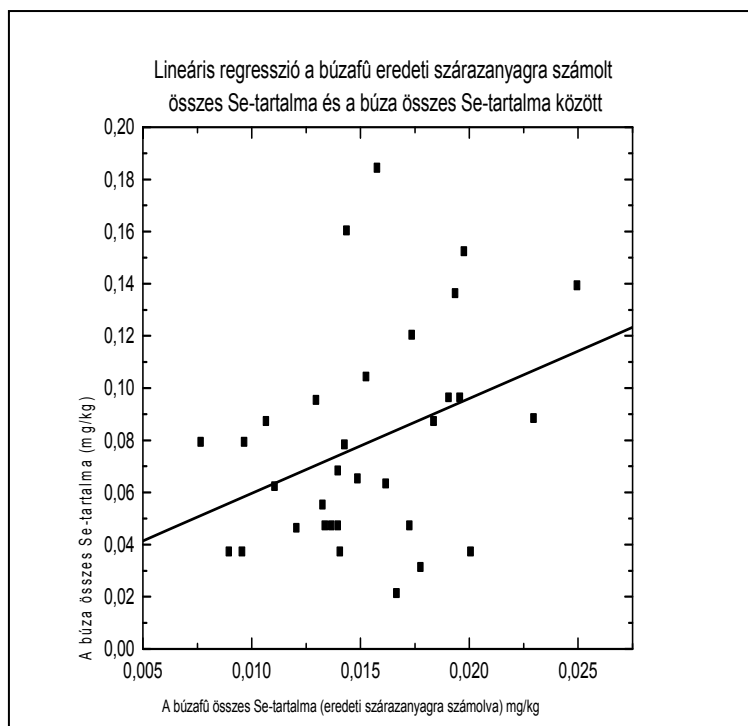
Micro Cal Origin programcsomaggal elvégzett statisztikai analízisek eredményeit a következő ábrák tartalmazzák.



1. ábra

Lineáris regresszió a búzafű eredeti szárazanyagra és 100% szárazanyagra számított összes Se-tartalma között

Az 1. ábra a búzafű eredeti szárazanyagra és 100% szárazanyagra számított összes szelén-tartalma közti összefüggést mutatja. A 35 darab vizsgálat eredményeként a korrelációs koefficiens értékét $P < 0,001$ szinten 0,92-nek mértük. Ez a rendkívül szoros összefüggés nem meglepő, hisz ugyanarról az adatsorról van szó, melyben a hibalehetőséget egyedül a szárazanyag-tartalom meghatározás hordozza.



2. ábra

Lineáris regresszió a búzafű eredeti szárazanyagra számolt összes Se-tartalma és a búza összes Se-tartalma között

A 2. ábra a búzafű eredeti szárazanyagra számolt összes szelén-tartalma és a búza ugyancsak eredeti szárazanyagra számolt összes szelén-tartalma közötti összefüggést mutatja. A 35 mérés analízise alapján a korrelációs koefficiens értéke $P = 0,048$ szinten $0,36$, ami egy közepesen szoros összefüggésre utal.

A 35 búzafű és a 35 búzamag szeléntartalmának és szárazanyagtartalmának statisztikai analízise során megállapítottuk, hogy a búzafű és a búzamag szeléntartalma között a korrelációs koefficiens értéke $P=0,05$ szinten $0,36$, ami egy közepesen szoros összefüggésre utal a búzafű eredeti szárazanyagra számolt összesszelén-tartalma és a búza összesszelén-tartalma között. A búzafű 100% szárazanyagra számolt szelén-tartalma és a búza összesszelén-tartalma közötti összefüggés szintén közepesen szoros, hisz a korreláció koefficiens értéke $P=0,02$ szinten $0,40$.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetünket fejezzük ki a TOPAS – MANAGEMENTUL DEFICITULUI DE SELENIU DIN ROMANIA (PNCDI. Programul 4 – Parteneriate in domeniile prioritare. Directia de cercetare: BIOTEHNOLOGII. Numarul alocat la inregistrarea on-line: 1447 Contract de finantare nr. 61-022) pályázat vezetőinek az anyagiak biztosításáért, és a Kaposvári Egyetem Kémiai-Biokémiai Tanszék dolgozóinak a kísérletek elvégzésében nyújtott segítségért.

IRODALOM

- [1] Cser M., Sziklainé László I. (1998): A szelén szerepe a környezetben és egészségvédelemben. MTA, 1-136. p.
- [2] Combs, G.F. (2005): Importance of selenium in human nutrition. Twenty Years of Selenium Fertilization, In Proceedings book, Ed. Merja Eurola, September 8-9, 2005, Helsinki, Finland, Agrifood Research Reports 69, 108. p.
- [3] Serdaru, M., Vlădescu, L., Avram, N. (2003): Monitoring of Feeds Selenium Status in Southeast Region of Romania, Journal of Agricultura and Food Chemistry, 51, 4727-4731. p.
- [4] Reilly, C. (1998): Selenium: A new entrant into the functional food arena. Trends in Food Science & Technology, 9, 114-118. p.