

preto k výrobe spaľovacích trubíc, Grote-Krekelerových prístrojov atď. Iná skupina týchto skiel slúži ako bezborité sklo neutrálne, iná ako bezalkalická sklená vata pre filtráciu v biológii a farmácii. Nevýhodou všetkých týchto skiel je ich pomerne zlá odolnosť proti kyselinám.

Ešte jeden typ skiel je dôležitý v laboratóriu, sklo fyzikálne-chemické a fyzikálne. Sklárne Kavalier zhotovili sklo pre zatavenie kovového molybdénu. Odtiaľ má toto sklo názov sklo molybdénové. Znáša vákuum i pri vyššej teplote (300° C) a je teda výhodné pre všetky práce vo vákuovej technike.

Tieto odstavce sme venovali najmä sklovinám a ich rozmanitým druhom, aby sme soznámili čitateľa s ich typmi, najmä pokiaľ na československom trhu prichádzajú do úvahy.

Vitamíny vo výžive a ich analytické stanovenie

DANICA ZUFFOVA

(Dokončenie).

Karotenoidy a vitamín A.

Okrem nich poznáme vitamíny rozpustné v oleji. Do tejto skupiny patria medzi prvými provitamíny A -- karotenoidy a vitamíny A. Ich fyziologický účinok na ľudský a živočíšny organizmus je rôzny podľa toho, či ide o prirodzenú alebo syntetickú látku. Kým fyziologicky tieto látky pôsobia rovnako, líšia sa od seba chemicky. Látky, vyskytujúce sa v rastlinnej tkani, patria do skupiny karotenoidov so 40 uhlíkovými atómami. Pravdepodobne ich organizmus takto nekonsumuje, ale mení ich na aktívny vitamín A. Tieto štepné produkty sa uskladňujú do určitého množstva v živočíšnom organizme, ale nikde ich nenašli v rastlinstve. Karotenoidy sa vyskytujú obyčajne vedľa chlorofylu, ale aj mlieko a maslo ich obsahujú v malom množstve. Provitamíny A sú prítomné vo všetkých zelených i žltých častiach rastlín. Mrkva, marhule, kel a špenát sú najbohatšie zdroje karoténu. Paradajky ho majú menej. Technicky dôležitý karotén je v čerstvom palmovom oleji. Celkové množstvo karoténu v rastlinách je malé. Čerstvá mrkva má len 0.01% a červený palmový olej ako najbohatší zdroj 0.15 — 0.20%.

Voľný karotén je v prírode zriedkavý, väčšinou býva viazaný na proteín. Rastliny, pestované na svetle, majú podstatne vyšší obsah provitamínu A, ako rastliny rastúce v tme, keďže svetlo katalyzuje syntézu karoténov. U rastlín, držaných v tme a temer bez farby, našli látky, ktoré môžeme pokladať za predchodcov karotenoidov.

Až dosiaľ poznáme 9 druhov rastlinného karoténu. Z nich najznámejšie sú α , β a γ -karotén a ďalej sú to kryptoxantén, echinenón, mixoxantín, leptotén, afanín a afanicín. Všetky kryštalizujú v po-

dobe červených prízíem s vysokým bodom topenia 160° C. Majú typické adsorpčné spektrum. Sú veľmi citlivé voči oxydácii, autoxylácii a svetlu. Sú však stále voči zahriatiu v inertnom prostredí. Rozpúšťajú sa v chloroforme, sírouhľiku a benzéne, horšie v petrol-étere. Sú prakticky nerozpustné v akohole, zato veľmi dobre v tukoch. V živočíšnom organizme sa štiepi β -karotén peroxydom na dve molekuly vitamínu A.

Živočíšny organizmus uskutočňuje oxydatívne štiepenie v pečeni, pričom sa väčší diel karoténov predsa len nerozloží a ostane neúčinný.

Kvantitatívne stanovenie je pomerne ťažké. Najpresnejšia je metóda biologická, používajúca ako štandard β -karotén. Približné hodnoty dávajú metódy fyzikálne a chemické. Spočívajú na oddelení α , β a γ -karoténov pomocou rôznych rozpúšťadiel.

Najprv musíme oddeliť z vhodného rastlinného materiálu provitamín od proteínov, na ktoré býva viazaný, buď zahriatím na 40 — 60° C alebo prídavkom tzv. inertného mydla (napr. lauryl-dimetyl-benzylamoni-um bromidu), keďže karotén je viazaný na bielkovinu nepravou, koordináčnou, medzimolekulovou väzbou, ktorú možno alkáliami zrušiť a tak karotén uvoľniť. Táto operácia sa podobá zmydelneniu.

Karotén sa extrahuje buď pred alebo po „zmydelnení“. Ako rozpúšťadlo sa používa éter-petroléter, hexán, acetón, pyridín, ale i smesi petroléter a metanol alebo petroléter a acetón. „Zmydelnenie“ sa uskutočňuje alkoholickým lúhom draselným za obyčajnej teploty. Odporúča sa pracovať pri zvýšenej teplote. Zmydelňovať možno aj roztokom uhličitanu draselného. Voľný karotén sa potom extrahuje obyčajne petroléterom. Roztok sa premýva zriedenými alkáliami a vodou, aby sa oddelil chlorofyl. Na úplné oddelenie sa roztok petroléteri ešte trepe s 92% metanolom. Uhl'ovodíky zostanú v petroléteri, kým oxydovaný xantofyl ide do metanolu. Po opakovanej extrakcii je roztok pripravený na priame stanovenie. Celkové množstvo karoténov sa stanoví spektrofotometricky a vyjadří sa ako β -karotén (vlnová dĺžka 450). Pri kolorimetrickom stanovení užíva sa ako štandard buď roztok azobenzénov alebo 0,1% roztok dvojchromanu draselného. Stanovenie možno uskutočniť aj Carr-Prieceovou metódou, o ktorej bude zmienka pri vitamíne A.

Polarografická metóda (Heyrovský a Hasselbach 1943) spočíva na prevedení karoténov na jódovú slúčeninu (roztokom jódu, okysleným octovou kyselinou v benzíne) a polarografickým stanovením jódového roztoku. Karotínjodid sa polarizuje anodicky a výška vlny udáva množstvo karoténu. Stanoveniu musí predchádzať chromatografické oddelenie α , β a γ -karoténu od sprevádzajúcich látok lykopínu a xantofylu, resp. chlorofylu. γ , β a α -karotén sa prepočítavajú ako β -karotén. Vždy treba urobiť slepý pokus bez karoténu

Najznámejší zo skupiny A vitamínov je vitamín A₁ sumárneho vzorca C₂₀H₃₀O a zahrnujeme sem všetky štepne produkty karotenoidov. vznikajúce v živočíšnom organizme. Mechanizmus pôsobenia vitamínu A nie je známy.

Najdôležitejším zdrojom vitamínu A je olej z pečene, lebo tu organizmus uskladňuje jeho prebytok. Jeho množstvo veľmi kolíše podľa po-

užitej potravy, životných podmienok, ročného obdobia a pod. Je však prítomný aj v mlieku a mliečnych výrobkoch.

Vitamín A sa vyskytuje v živočíšnom organizme aj ako voľný alkohol, ale najviac ako ester. Súčasne môžu byť prítomné vedľa seba aj viazeré estery. Vitamín sa z nich oddelí molekulárnou destiláciou.

Absorpčné spektrum vitamínu A v ultrafialovom svetle tvorí ostrú čiaru pri 328 milimikrónoch. Biologická účinnosť sa vyjadruje v medzinárodných jednotkách: jeden gram vitamínu A zodpovedá 4,500.000 m. j. (m. j. = medzinárodné jednotky).

Vitamín A je citlivý voči oxydovadlám. V inertnej atmosfére je celkom stály a stabilizuje sa v oleji. Jeho estery sú oveľa stálejšie než voľný produkt. Vitamín A sa v ultrafialovom svetle rozkladá a je opticky inaktívny. Je rozpustný v mnohých organických rozpúšťadlách, ale nerozpustný vo vode.

Izoluje sa zo živočíšnych tukov a zvlášť z pečene. Na izoláciu bola navrhnutá chromatografická adsorpcia, vákuová destilácia a frakčná destilácia pri nízkej teplote.

Olej z pečene morskej štuky (*hypoglossus*) sa najprv chladí na -70°C , aby sa zbavil sterolov. Adsorpciou na Al_2O_3 s nasledujúcou diferenčnou adsorpciou na hydroxyde vápenatom sa získava koncentrát, ktorý sa nedá ďalej touto cestou čistiť. Za adsorpcie nastávajú straty vitamínu A vzhľadom na jeho veľkú citlivosť voči oxydácii. Vákuovou destiláciou sa pripraví pomerne čistý koncentrát, ktorý sa nakoniec prekryštalizuje najlepšie z roztoku mravčanu etylnatého.

Priemyselne sa prevádza zmydelnenie alkáliami s nasledujúcou molekulárnou destiláciou. Na spracovanie sa nehodia oleje, obsahujúce nenasytené mastné kyseliny pre ich tendenciu tvoriť peroxydy. Na stanovenie vitamínu A vypracovali veľa farebných metód, založených na troch rôznych typoch reakcií:

1. s fenolmi,
2. s kyselinami,
3. s anorganickými chloridmi.

Na kvantitatívne stanovenie sa používa prevažne metóda Carr-Priecova, ktorá patrí k tretiemu typu reakcií. K roztoku vitamínu A v suchom chloroforme sa pridá 20—25% roztok chloridu antimonitého tiež v suchom chloroforme. Chlorid antimonitý nesmie obsahovať stopy chloridu železitého. Vznikne modré zafarbenie, ktoré dosiahne maximum po 10 sekundách a potom hneď slabne. Intenzita zafarbenia sa meria kolorimetricky Lovibondtintometrom alebo spektrofotometricky. Hodnoty sa porovnávajú buď proti štandardným roztokom síranu meďnatého CuSO_4 alebo dusičnanu kobaltnatého alebo proti farebným filtrom.

Pri metóde s ShCl_3 niektoré prirodzene vznikajúce kyseliny snižujú očakávanú hodnotu vitamínu A a opačne zase karotenoidy zvyšujú jeho hodnotu. Pomocou selektívnych filtrov môžeme deliť farbivá, vzniknuté z vitamínu A a karoténov, meraním absorpcie, kde max. pre vitamín A je 620 milimikrónov a pre karotén 590. Smesi vitamínu A a karoténu majú inú vlnovú dĺžku. Vizualne môžeme posúdiť, či ide o vitamín A alebo karotén tak, že sa modré zafarbenie karoténu nemení, kým u vi-

tamínu A sa stratí za 2 — 5 minút. V smesi najprv rýchlo slabne a potom zostane konštantné. V prítomnosti sterolov vznikne červené zafarbenie. Rovnako ako chlorid antimónitý môžeme použiť chlorid železitý, hlinitý, arzenitý a cínatý. Odporúčajú sa aj kyseliny sírová, fosforečná, soľná, fosfo-wolframová a trichlóroctová buď samotné alebo v smesi s fenolickými látkami, aby vzniklo zafarbenie. Liebermann a Burchard navrhujú použiť miesto kyseliny sírovej, ktorá znemožňuje kvantitatívne stanovenie pre vznik dvojvrstvy s chloroformom, anhydrid octovej kyseliny, ktorý s chloroformom tvorí homogenný modro-zelene zafarbený roztok.

Slúčeniny fenolu bývajú používané i s anorganickými chloridmi.

Vitamín A pôsobí ako dráždidlo na vybudovanie nových buniek. Jeho nedostatok zapríčiňuje spomalenie vzrastu. Symptóm nie je však špecifický pre nedostatok vitamínu A. Počítateľný nedostatok vitamínu A i karoténov sa prejaví tým, že jeho hladina v krvi klesá. Normálny obsah vitamínu A u detí je 5,5 — 27,3 m. j. /1 ccm krvi a karoténu 3.1 — 75 m. j./ 1 ccm. Keď obsah oboch klesá pod 3 m. j., nastáva chorobný stav, ochabnutie hladkého svalstva a arterií. Jeho nedostatok zapríčiňuje atrofiu epitelu. Najprv býva napadnutá sliznica v ústach a zapríčiňuje náchylnosť k infekciám. Epitelová sliznica očí, zvukovodu a zažívacieho traktu degeneruje.

Najväčšmi sa však choroba prejavuje na očiach. Spôsobuje mäknutie zorničky, nastáva prípadná perforácia, oko je matné a suché, prípadne sa tvoria biele usadeniny na rohovke.

Nedostatok vitamínu A môže zapríčiniť aj krátkozrakosť, prípadne slepotu poškodením nervu.

Rovnako sa prejavuje na zuboch. Niekedy už aj na ich vývoji. Porušuje ich štruktúru a spôsobí ich nepružnosť.

Všimli sme si význam vitamínov pre ľudský organizmus ako aj poruchy, zavinené ich nedostatkom. Aby sa týmto prípadom predišlo, v mnohých štátoch zaviedli obohacovanie potravín vitamínmi. Tak napríklad vitamínom C sa obohacujú kompóty, šťavy a sirupy. B-vitamín sa pridáva prevažne do bielej múky, ktorá je u väčšiny civilizovaných ľudí obľúbenejšia a pri mletí sa dokonale zbavuje klíčkov, obsahujúcich vitamín B. Vitamín A pridáva sa do sušeného mlieka a sušené vajčeka sa obohacujú D-vitamínom.

Vitamínovému prieskumu zvlášť v rastlinnej ríši sa venuje teraz na celom svete zvýšná pozornosť. Ešte väčší význam sa prikladá obsahu vitamínov v upravených a hotových výrobkoch potravinárskych kvôli ich obohacovaniu. V našom ústave sa venujeme sledovaniu vitamínov ako v surovinách, tak i v spracovaných produktoch. Zaujímavé je, že sa väčšinou konzervujú také druhy ovocia a zeleniny, ktoré majú malý obsah vitamínov. Zvlášť vitamínu C.