

Środki konserwujące ze szczególnym uwzględnieniem estrów kwasu oksybenzoowego

Sur les agents de conservation en général et les ether-sel oxybenzoïques en particulier

DR D. J. TILGNER i MGR. R. SCHILLAK

z Laboratorium Przemysłu Żywnościowego Związku Izb Przemysłowo-Handlowych

Środki spożywcze, zwłaszcza naturalne, są idealną pożywką dla całego szeregu mikroorganizmów i to w tym większym stopniu, im wyższa jest ich wartość odżywcza dla organizmu ludzkiego. Na świeżych owocach i jarzynach znajdują się miliony drobnoustrojów, czekających na chwilę, kiedy przy najdrobniejszym nawet uszkodzeniu komórki będą mogły wtargnąć do wnętrza organizmu i rozpocząć swą destrukcyjną pracę. Środki żywności stykają się poza tym z różnorodnymi zarodnikami, zawartymi w powietrzu, wodzie, w opakowaniu i naczyniach. To też w wypadku uszkodzenia, czy obumarcia komórek środki spożywcze w stanie świeżym są jedynie przez krótki okres czasu podatne do spożycia. Już jednak w czasach przedhistorycznych dążył człowiek do uchronienia swego pożywienia od niepożądanych zmian, by z sezonowych zbiorów czy większych zdobyczy robić zapasy na czas uboższy w żywność. Powstający z czasem handel wymagał większej trwałości środków spożywczych, by mogły one przetrzymać dłuższy transport. Wreszcie przy wyższym poziomie kultury specjalnie poszukiwać zaczęto artykułów egzotycznych, pochodzących z odległych nieraz krajów kolonialnych, lub też nowalii, występujących wybitnie sezonowo, co stało się powodem szukania nowych sposobów utrwalających.

Sposoby utrwalania środków spożywczych.

Niewielka początkowo liczba sposobów używanych do utrwalania środków spożywczych z biegiem czasu znacznie się powiększyła. Zwłaszcza od chwili poznania właściwych przyczyn psucia się żywności, w licznych laboratoriach przeprowadza się stale badania nad przechowywaniem i utrwalaniem środków spożywczych. Dzięki tym pracom możemy dzisiaj prawie każdą żywność przechowywać bez uszczerbku nie tylko kilka

dni, ale i lata całe. Przy tym nauka i technika stale dążą do tego, aby przez utrwalenie środków spożywczych nie zmniejszyć wartości odżywczych i zdrowotnych, a w żadnym wypadku ich nie pogorszyć.

Sposoby konserwacji żywności dzieli się na ogół na dwie grupy: fizyczne i chemiczne. Do fizycznych należą te sposoby, które nie wprowadzają do środków spożywczych żadnych obcych, nowych składników. Uważane są one za najlepsze, gdyż najczęściej nie powodują większych zmian, lecz niestety nie zawsze zapewniają odpowiednią trwałość i nie we wszystkich wypadkach dają się stosować. Do najbardziej rozpowszechnionych sposobów fizycznych należy chłodzenie, ogrzewanie i suszenie. Chemicznymi sposobami są: solenie, wędzenie, cukrzenie, zakwaszanie, alkoholizowanie, natłuszczanie, zadawanie przyprawami korzennymi. Właściwym jednak sposobem chemicznym jest dodawanie pewnych związków chemicznych, w niedużych ilościach, nie wpływających w znaczący sposób na zmianę środka spożywczego.

Najważniejszym czynnikiem dla rozwoju mikroorganizmów jest dostateczna ilość wilgoci. To też już w najdawniejszych czasach stosowano suszenie jako środek zapobiegający psuciu się produktów. Z suszenia nad wolnym ogniem powstał nowy sposób konserwowania, wędzenie. W późniejszych czasach stosować zaczęto sól, która w większych ilościach chroniła produkty mięsne i rybne od zepsucia. Stopniowo wprowadzono inne sposoby konserwowania, jak ocet, alkohol, korzenie, tłuszcz i roztwory cukrowe. Z chwilą uznania drobnoustrojów za czynniki rozkładu dowo usiłowano zniszczyć je z jednej strony za pomocą poddawania hermetycznie opakowanych środków spożywczych działaniu wysokiej temperatury, z drugiej strony próbowano stosować środki, któreby w małych ilościach zabijały, względnie hamowały roz-

wój mikroorganizmów, nie wywierając żadnego szkodliwego wpływu na organizm ludzki.

Środki chemiczne.

W miarę rozwoju przemysłu spożywczego pojawiało się coraz więcej chemicznych środków konserwujących, bądź to rzekomo dla zdrowia nieszkodliwych, bądź też usuwanych przy ostatecznym przygotowaniu artykułów do spożycia. Najczęściej stosowanymi były fluorki, kwas borny, siarkawy, mrówkowy, formaldehyd, heksametylenotetramina (urotropina), saletra, kwas salicylowy, cynamonowy, benzoesowy, azotyny, woda utleniona itp. Większość jednak tych związków okazała się szkodliwa dla zdrowia ludzkiego i ich użycie zostało w większości państw wzbronione, lub ściśle ograniczone ilościowo. Jeszcze stosunkowo niedawno temu stosowano środki konserwujące tylko w niektórych krajach i tylko w przetwórstwie owoców, przy fabrykacji win, margaryny i w kilku działach przemysłu rybnego. Dzisiaj znajdujemy ogromne rozpowszechnienie kwasu benzoesowego i jego licznych pochodnych przy produkcji mięsa i wędlin, żółtek jaj używanych dla wyrobów mącznych i majonezów, syropów i miąższów owocowych, przetworów rybnych, ogórków, musztardy, a nawet do pasty sardelowej, marcepanów, chleba pumpernikel i serów. Kwas salicylowy służy czasami do lososia i namiastek lososiowych oraz do soli do wypieku, kwas siarkawy do utrwalenia chrzanu, win i owoców itp. Wodę utlenioną stosują niektórzy do bielenia ryb, utrwalania galaret rybnych, a kwas borny do fabrykacji przetworów krabowych, anchovis itp.

Przepisy sanitarne.

W chwili obecnej w poszczególnych państwach szczegółowe przepisy wymieniają środki chemiczne dozwolone do konserwowania, nadto zaś podają maksymalne ilości dopuszczalne oraz określają do jakich produktów odpowiedni środek konserwujący można stosować. Naogół wszystkie państwa dopuszczają używanie saletry i azotynów do pekłowania mięsa, kwasu siarkawego i siarczynów do przetworów owocowych i jarzynowych, poza tym kwasu mrówkowego i benzoesowego. Kwas salicylowy został zastosowany do utrwalania środków spożywczych naskutek badań Kolbego¹⁾, okazał się jednak nie bez wzajemnego wpływu na organizm ludzki i z biegiem czasu używanie tego kwasu zostało zabronione w ustawach wszystkich państw z wyjątkiem Holandii, Jugosławii i Rosji Sowieckiej.

Przepisy polskie.

Polskie prawo sanitarne przewiduje stosowanie tylko saletry, azotynów, kwasu siar-

kawego, mrówkowego oraz benzoesowego i jego soli sodowej, i to w następujących wypadkach:

TABLICA I.

Środek konserwujący	Artykuł żywności	Ilość maksymalna
Saletra (azotan potasowy i sodowy)	mięso i przetwory mięsne	0,3 g na 100 g produktu
Bezwodnik kwasu siarkawego (SO ₂)	wino	0,4 g SO ₂ w stanie związanym, z czego 0,06 g SO ₂ wolnego na 1 l produktu
	owoce suszone	0,125 g na 100 g produktu
	jarzyny suszone	0,125 g na 100 g produktu
kwas benzoesowy lub jego sól sodowa	przetwory owocowe	0,1 g na 100 g produktu
	konserwy rybne i ogórkowe	0,1 g na 100 g produktu
	margaryna	0,2 g na 100 g produktu
kwas mrówkowy	surowe soki owocowe (półfabryk.)	0,15 g na 100g produktu
	syropy owocowe	0,1 g na 100 g produktu
azotyn sodowy	mięso i przetwory mięsne	0,02 g na 100 g produktu

Problem stosowania środków chemicznych.

Dążeniem przemysłu spożywczego jest dostarczanie konsumentowi produktu nie tylko smacznego i o dobrym wyglądzie, ale poza tym nieszkodliwego dla zdrowia. O ile możliwości nie powinny produkty spożywcze zawierać innych obcych domieszek poza naturalnymi koniecznymi dodatkami odżywczymi, jak tłuszcz, cukier itd. oraz przyprawami ulepszającymi smak i zapach. Dodawanie środków sztucznych, jak barwika, środków konserwujących itp. powinno być w miarę możliwości ograniczone. Użycie ich dopuszczalne być winno tylko w wypadkach koniecznych i to w ściśle określonych granicach, przy czym produkt winien wówczas posiadać na opakowaniu odpowiednią deklarację. Jako przykład konieczności stosowania środków konserwujących może służyć przetwory owoców i jagód na półprodukty, marynaty z sezonowo poławianych ryb (prezerwy) itp. Dodawanie środków konserwujących może być również nieodzowne w wypadkach, gdy produkt został w hermetycznym opakowaniu utrwalony przez sterylizację, lecz przy sprzedaży detalicznej wskutek długotrwałej

1) J. prakt. Chem. 10, 109, 11, 9 (1875).

go otwarcia opakowania został narażony na infekcję i zepsucie (margaryna, ogórki konserwowe w puszkach 9 l, marmelady). Z drugiej strony nieracjonalne jest stosowanie środków konserwujących tam, gdzie produkt w inny sposób jest lub może być zabezpieczony od rozkładu. Takie niepotrzebne stosowanie chemicznych środków konserwujących (dla pewności) rozpowszechniło się bardzo w Niemczech, ojczyźnie zastępczych sztucznych środków odżywczych²⁾.

Jeszcze raz powtarzamy, że używanie chemicznych środków konserwujących jest w wielu wypadkach konieczne, jednak powinno być odpowiednią ustawą ograniczone pod względem ilości dopuszczalnej dla określonych produktów. Poza tym takie produkty powinny być zaopatrzone w deklarację, podającą jakość i ilość użytego środka.

Wymagania dla środków chemicznych.

Z pośród środków konserwujących te będą najwłaściwsze, które najściślej odpowiadają następującym wymaganiom:

1) Duża siła bakteriobójcza w małych stężeniach.

2) Zupełna nieszkodliwość dla wyższych ustrojów.

3) Trwałość własności bakteriobójczych po zetknięciu się z materiałem konserwowanym.

4) Nieuszkodzanie i niezmiianie środowiska, w którym działa (obcy smak, zapach, zmiana barwy, osad).

5) Niewydziałanie szkodliwych substancji.

6) Oszczędność w użyciu i taniść.

7) Działanie z równą siłą na wszelkiego rodzaju gatunki drobnoustrojów.

Żaden ze znanych dotychczas środków konserwujących nie odpowiada wszystkim tym warunkom.

Kwas siarkawy.

Kwas siarkawy, najstarszy z chemicznych środków konserwujących, otrzymywany dawniej przez spalanie siarki i służący do odkazania beczek w przemyśle fermentacyjnym, jak również siarczyny—mają przeważnie zastosowanie w przetwórstwie owocowym. Jest to środek nietrwały, gdyż po pewnym czasie znika wskutek utleniania się do kwasu siarkowego, albo z powodu chemicznego związania się z różnymi substancjami (cukry). Poza tym przy pewnym stężeniu łatwo daje się poznać zapachowo i smakowo, wreszcie nie jest obojętny dla wyższych ustrojów, zmniejszając ich odporność przeciw chorobom zakaźnym³⁾. Dlatego większość państw ściśle

ograniczyła ilości maksymalne dla SO_2 w poszczególnych produktach.

Kwas mrówkowy.

Kwas mrówkowy z czasem również zanika z powodu przerabiania go przez niektóre bakterie⁴⁾. Na własności smakowe wpływa bardzo silnie⁵⁾. Działanie bakteriobójcze jest dość słabe, wymagające stosowania znaczniejszych ilości tego kwasu. Natomiast nie jest zupełnie obojętny dla zdrowia, a w dużych ilościach może spowodować nawet zapalenie żołądka, jelit i nerek (nephritis) z hematurią (krwawym moczem⁶⁾).

Kwas benzoesowy.

Z pośród środków konserwujących najszersze zastosowanie prawie na całym świecie znalazł kwas benzoesowy. W praktyce z powodu małej jego rozpuszczalności używa się go prawie wyłącznie w postaci soli sodowej. Nie daje jednak we wszystkich wypadkach zadawalających wyników. Ponieważ jego działanie jest uzależnione od obecności wolnego kwasu, więc tam, gdzie pozostaje związany jako sól (w roztworach obojętnych), staje się nieczynnym. Poza tym jako kwas przy wielu produktach zmienia wygląd i konsystencję, powoduje np. zmętnienie w galaretach żelatynowych, powstawanie osadu w sokach i winach (wytrącanie się białka⁷⁾). Smakowo daje się również poznać swoim charakterystycznym kwaskowo-cierpkim smakiem⁸⁾. Wreszcie kwas benzoesowy, uważany za zupełnie nieszkodliwy dla zdrowia, wywiera jednak pewien wpływ hamujący na trawienie pepsynowe⁹⁾. Kwas benzoesowy hamuje także działanie enzymu pankreatyny, rozkładającej białko, natomiast jest bez wpływu na enzymy hydrolizujące skrobię i tłuszcze. Kwas benzoesowy oraz jego sól wpływają bardzo ujemnie na zwierzęta chore na skorbut wskutek awitaminozy¹⁰⁾.

Pochodne kwasu benzoesowego.

Te liczne ujemne strony wspomnianych chemicznych środków konserwujących są powodem, że w dziedzinie tej poszukuje się stale nowych związków bardziej zbliżonych do ideału chemicznego środka konserwującego. Zwłaszcza większą uwagę zwraca się na para

⁴⁾ A. Hanak, *Biochem. Z.* **221**, 461 (1930).

⁵⁾ L. Hess, *Obst. u. Gemüse-Verwertung* **22**, 383 (1935).

⁶⁾ E. Wagner *Obst. u. Gemüse-Verwertung* **40**, 628 (1936).

⁷⁾ Th. Sabalitschka, *Pharm. Ztg.* **97**, 1301 (1936).

⁸⁾ A. Osterwalde, *Landw. Jahrb. Schweiz.* **43**, 97, (1929), *Chem. Zbl.* **II**, 806, (1928). W. Braun, *Deut. Nahrungsm. Rundschau.* **111**, (1931), L. Hess l. c.

⁹⁾ W. König, *Chem. Ztg.* **97**, 934 (1931), C. Oppenheimer, *Die Fermente u. ihre Wirkungen* 1926, **II**, 958.

¹⁰⁾ H. Kluge, *Z. Untersuch. Lebensm.* **66**, 412 (1933).

²⁾ Th. Sudendorf i E. Kröger *Konserven-Ind.* **50**, 723 (1932).

³⁾ H. Cremer, *Z. Untersuch. Lebensm.* **70**, 315 (1935).

pochodne kwasu benzoowego, jak kwas p-chlorobenzoowy, p-oksybenzoowy i estry tego ostatniego.

Kwas p-chlorobenzoowy ma specjalnie hamować rozwój pleśni¹¹⁾, ma być zupełnie pozbawiony własności smakowych i nieszkodliwy dla wyższych ustrojów według badań Wohlgemutha, v. Hayeka, Wührera, Weissera i Tillmanna. Również zupełną nieszkodliwość dla zdrowia ma wykazywać kwas p-oksybenzoowy według badań Baumanna, Salkowskyego, Hertera, Rockwooda, Denisa. Specyficzne działanie wykazuje przeciwko bakteriom gnilnym, zupełnie natomiast nie hamuje kwaszenia, fermentacji i pleśnienia.

Estry kwasu oksybenzoowego.

Najwięcej jednak prac poświęcono estrom kwasu p-oksybenzoowego. Na związki te zwrócił uwagę Th. Sabalitschka¹²⁾, poświęcając im szereg prac. Nad zastosowaniem wspomnianych związków w przemyśle spożywczym pracował H. Serger¹³⁾. Do chwili obecnej estry te zbadane zostały pod każdym względem przez licznych badaczy w laboratoriach wielu państw. Konserwowanie środków spożywczych za pomocą omawianych estrów zostało już nawet oficjalnie dozwolone w kilku państwach, a mianowicie: w Jugosławii, Niemczech, Norwegii, Rumunii i Węgrzech. Żaden z chemicznych środków konserwujących nie został tak obszernie zbadany, o żadnym tyle nie pisano, ani żadnego tak nie zalecano, jak estrów kwasu p-oksybenzoowego. Wytwarzane są w dużych ilościach przez kilka fabryk, głównie niemieckich¹⁴⁾, które dostarczają swych wytworów również i na rynek polski. Polski przemysł spożywczy, zmuszony w niejednym wypadku do użycia chemicznych środków konserwujących, niezawsze otrzymuje dodatnie rezultaty przy zastosowaniu środków dozwolonych. Opiera się zatem na prasie i podręcznikach fachowych zagranicznych, zwłaszcza niemieckich i używa nielegalnie nowych środków konserwujących.

Najczęściej stosowanymi są estry: metylowy, etylowy i propilowy oraz ich mieszaniny, używane albo jako wolne związki, albo też pod postacią soli sodowych. W handlu estry rozpowszechniły się pod szeregiem nazw fantazyjnych, jak: Nipagin (metylowy), Nipasol (propilowy), Nipakombin (mieszanina etylowego i propilowego w stosunku 2:3), Konservol (w 40% roztworze w Szwecji), Solbrol (M, A i P metylowy, etylowy i propilowy), Agipan i t.p.

Zalety estrów kwasu p-oksybenzoowego w stosunku do kwasu benzoowego mają być następujące:

1) większa siła bakteriobójcza, tak, że maksymalne jego dawki są niższe od benzoowego,

2) nikły wpływ na własności smakowe konserwowanego produktu,

3) brak ujemnego wpływu na konsystencję, barwę i zapach produktu wskutek prawie obojętnych odczynów chemicznych,

4) wpływ na zdrowie jeszcze mniejszy, niż kwasu benzoowego,

5) bardziej wszechstronne działanie zarówno pod postacią wolnego związku, jak i soli sodowej, wywierane na różnego rodzaju bakterie, drożdże i pleśnie.

Ilości skuteczne.

W licznych pracach nad siłą konserwującą stwierdzono, że im wyższy alkohol wchodzi w skład estrów, tym bardziej dany środek jest skuteczny¹⁵⁾. Naogół przewiduje się dla estrów połowę, a nawet 1/3 ilości kwasu benzoowego za wystarczającą. Jeżeli np. niemiecki Urząd Zdrowia przewiduje dla przetworów owocowych na 100 g produktu—150 mg kwasu benzoowego (soli sodowej 180 mg), estrów zaś—90 mg.

Z wyżej wspomnianych względów maksymalne ilości dla estru będą różne, zależnie od jego składu. Tego jednak żadna ustawa dotychczas nie przewiduje. Zwłaszcza specjalnie dużą skutecznością odznaczać się mają mieszaniny estrów (nipakombin¹⁶⁾).

Wpływ na drobnoustroje.

Działanie chemicznych środków konserwujących, zależnie od stężenia, przebiega w trzech stadiach: wywołując wpływ hamujący w pewnym stopniu rozwój drobnoustrojów, dalej wpływ wstrzymujący całkowicie ich rozwój, wreszcie efekt zabójczy. Odporność mikroorganizmów, w zależności od gatunków i szczepu, jest bardzo różna. A. Osterwalder przeprowadził badania nad kwasem benzoowym i stwierdził, że większa część szczepów drożdżowych przy stężeniu 0,5⁰/₁₀₀ kwasu benzoowego zostaje tylko zahamowana w rozwoju. Nawet stężenie 0,1% nie jest dla drożdży zabójcze. Efekt ten wywołuje dopiero stężenie 0,15%. Wspomniany autor stwierdził specjalną odporność u niektórych gatunków bakterii octowych i mlekowych, które okazały się czynne nawet przy stężeniu 0,3%. Dla pleśni *Penicillium glaucum* 0,8—1⁰/₁₀₀ kwasu benzoowego wy-

¹¹⁾ H. Ohler, *Konserven-Ind.* 50, 724 (1932).

¹²⁾ *Z. angew. Chem.* 42, 2, 936 (1929).

¹³⁾ *Konserven-Ind.* 35, (1929).

¹⁴⁾ J. Penner A. G. Berlin, Schöneberg.

¹⁵⁾ Stwierdzono, też w Polsce—I. Cwojdzńska—*Medycyna* 18, 614 (1934).

¹⁶⁾ Nehring, Kirshhof, Ohler, *Konserven-Ind.* 44, 627, 631 (1932), 50, 724 (1932), H. Serger, *Konserven-Ind.* 46, 655 (1932).

wiera już wyraźnie wpływ hamujący na rozwój.

Badania Cwojdziańskiej¹⁵⁾ wykazują małą odporność bakterii chorobotwórczych na estry kwasu p-oksybenzoesowego. Dodatek 0,02% soli sodowej estru propilowego zabija po 24 godzinach *b. coli*, *b. typhi*, a zwłaszcza beztlenowce, specjalnie zaś wrażliwym okazał się *b. botulinus*. Ten ostatni jest specjalnie niebezpieczny dla żywności dłuższy czas przechowywanej, zwłaszcza białkowej. Jego toksyny powodują w organizmie ludzkim poważne zaburzenia, często śmiertelne. Niebezpieczeństwo to powstaje przy braku dostatecznej gwarancji wyjałowienia produktu i zabezpieczenia go przed zakażeniem. Dotyczy to przede wszystkim gospodarskich i domowych przetworów, zwłaszcza jarzynowych, niefachowo i w nieodpowiednich warunkach sporządzonych. Niebezpieczeństwo toksyn botulinowych jest groźniejsze niż ewentualność zatrucia środkami konserwującymi, które w praktyce nigdy dotychczas się nie zdarzyło.

Wpływ na organizmy wyższe.

Wpływ estrów kwasu paraoksybenzoesowego na wyższe organizmy omówiony został w licznych pracach, wykazujących wyższość tychże nad kwasem benzoowym. Według badań Schüblera i Mangera¹⁷⁾, dla psa np. szkodliwą okazała się dopiero bardzo wysoka dawka 3 g estru etylowego i propi-

¹⁷⁾ Arch. Exptl. Path. u. Pharmacol. 146, 208 (1929); Münch. Med. Wchschr. 77, 13 (1930).

lowego na 1 kg wagi ciała. Ester metylowy okazał się więcej szkodliwym od etylowego, jeszcze więcej od propilowego. Dla kwasu benzoowego granica szkodliwego wpływu leży już przy dawce 1 g na 1 kg wagi ciała¹⁸⁾. Porównanie szkodliwego wpływu środków konserwujących na organizmy psa i królika podaje poniższa tablica¹⁹⁾.

Z tych danych wynika, że estry są najmniej szkodliwymi środkami konserwującymi i nawet przewyższają w tym względzie sól kuchenną. Estry okazują się nieszkodliwe nie tylko przy pobraniu doustnie ustną, ale i w zastrzykach podskórnych, domięśniowych i dożylnych. Sabalitschka podaje, że pewne szkodliwe, zresztą przemijające, objawy występują dopiero po wstrzyknięciu 2 cm³ 10%-go roztworu soli sodowej estru propilowego. H. Cremer²⁰⁾ nie mógł stwierdzić u zwierząt, chorych na awitaminozę, żadnego ujemnego wpływu estrów ani na wzrost i przyrost wagi, ani na odporność na choroby zakaźne, (przebieg ciąży, na działanie hormonów sercowych i szcztzną arteriosklerozę. Według tegoż badacza estry nie obniżają także wartości pożywienia witaminowego.

Według badań K. Schübela i J. Mangera oraz R. Neufelda²¹⁾, przeprowadzo-

¹⁸⁾ E. Rost, F. i W. Wetzel, Arb. kaiserl. Gesundheitsd. 45, 425 (1913).

¹⁹⁾ Prof. Schübel z pracy A. Behre Chem. Ztg. 34, 36 (1930).

²⁰⁾ Z. Untersuch. Lebensm. 70, 136 (1935).

²¹⁾ Dissert. Berlin, Univers. 1933.

TABLICA 2.

Działanie środków konserwujących na organizm psa i królika.

Środek konserwujący	Dawka trująca na 1 kg		Dawka śmiertelna na 1 kg (podskórnie)	
	pies g	królik g	pies g	królik g
1. Siarczyn sodowy Na ₂ SO ₃	—	—	1,6	0,6
	(0,05 — 1 g wolnego SO ₂ — bardzo trujące)			
2. Kwas borny, B(OH) ₃	0,33 — 0,5	—	1	2 — 4
3. Fluorek sodu NaF	—	—	—	0,1 — 0,2
4. Formaldehyd CH ₂ O	—	—	—	0,24 (na szt.)
5. Heksametylenotetramina (CH ₂) ₆ N ₄	15 dziennie Nephritis	10 dziennie Nephritis	—	2 (7% roztw na sztukę)
6. Kwas mrówkowy HCOOH	—	—	—	—
7. Kwas benzoowy C ₆ H ₅ COOH	1	—	2	2
8. Kwas salicylowy C ₆ H ₄ (OH)COOH	0,18	—	(sól sodowa) 0,4 — 0,5	(sól sod. na szt.) 1,2 — 1,68
9. Kwas p-oksybenzoesowy C ₆ H ₄ (OH)COOH	uważany za nietrujący?			
10. Kwas p-chlorobenzoowy C ₆ H ₄ (Cl)COOH	0,5 — 1	0,25 — 0,5	2 — 2,5	2
11. Ester metylowy kwasu p-oksybenzoesowego	2	2	3	3
12. Ester etylowy kwasu p-oksybenzoesowego	4	4	5	5
13. Ester propilowy kwasu p-oksybenzoesowego	3 — 4	3 — 4	6	6

TABLI
 Zestawienie własności znanych

Środek konserwujący	Określenie handlowe	Skład chemiczny	Zastosowanie	Stosowana najwyższa ilość %
1. Sól kuchenna	Sól do peklowania ¹⁾	NaCl	przetwory mięsne, wędliny, masło, margaryna, żółtka, ryby, konserwy rybne i tp.	5% maks.
2. Kwas siarkawy i jego sole	Pirosiarczyn, Frenezyt itd.	SO ₂ , Na ₂ SO ₃ . 7H ₂ O	wino, owoce suszone, pulpy, żelatyna jadalna, kasze	0,125 dla owocu susz., 0,04 dla kasz
3. Kwas borny i jego sole	Enka	B(OH) ₃ Na ₂ B ₄ O ₇	kraby, anchois	0,9 (0,75)
4. Fluorowódor i jego sole	Fluał, Remarkol, Orwin	HF, Na ₂ F ₂	soki owocowe ²⁾	0,075
5. Nadtlenek wodoru (woda utleniona)	Perhydrol, Oksydan	H ₂ O ₂	ryby i przetwory rybne	0,07
6. Formaldehyd	Formalina, Sterilisol (2 ¹ / ₂ %)	HCOH	kawior, szyjki rakowe	0,1
7. Heksametylenotetramina	Heksa, Urotropina, Formina, Karin	(CH ₂) ₆ N ₄	kawior, szyjki rakowe, przetwory rybne	0,05
8. Kwas mrówkowy	Fruktol, Werderol, Konserwin	HCOOH	soki i miąższe owocowe	0,24 dla soku cytrynowego, 0,15 dla soków owoc.
9. Kwas octowy	—	CH ₃ COOH	przetwory mięsne, rybne, jarzynowe, owocowe itp.	do 3% przy konserwach rybnych
10. Kwas mlekowy	—	CH ₃ CH(OH)COOH	przetwory jarzynowe	—
11. Kwas benzoesowy i jego sól sodowa	Cordin, Tho-Seeth, Carwin	C ₆ H ₅ COOH	żółtka jaj, konserwy rybne, margaryna, sok, i miąższe owocowe, ogórki	0,5 (1,5 — 2% przy żółtkach jaj)
12. Kwas salicylowy (o-oksybenzoesowy)	—	1,2-C ₆ H ₄ (OH)COOH	konserwy łososiowe, soki owocowe	0,1
13. Kwas p-oksybenzoesowy	—	1,4-C ₆ H ₄ (OH)COOH	przetwory rybne	0,15
14. Kwas m-oksybenzoesowy	—	1,3-C ₆ H ₄ (OH)COOH	—	—
15. Kwas p-chlorobenzoesowy i jego sól sodowa	Mikrobin	1,4-C ₆ H ₄ (Cl)COOH	soki i miąższe owocowe, przetwory rybne	0,5 (przy soku owocowym)
16. Ester metylowy kw. p-oksybenzoesowego i jego sól sodowa	Nipagin M, Solbrol M, Agipan	1,4-C ₆ H ₄ (OH)COOCH ₃	przetwory rybne	—
17. Ester etylowy kwasu p-oksybenzoesowego i jego sól sodowa	Nipagin A, Solbrol A	1,4-C ₆ H ₄ (OH)COOC ₂ H ₅	przetwory rybne	0,2
18. Ester propilowy kwasu p-oksybenzoesowego i jego sól sodowa	Nipasol, Solbrol P	1,4-C ₆ H ₄ (OH)COOC ₃ H ₇	przetwory rybne	0,125

¹⁾ Zwykle sól do peklowania składa się z 16 części soli, 1/2 części saletry i 2 cz. cukru,

²⁾ Z. Oeffentl. Chem. (1910) 16,376 i (1911), 17,2; Z. Untersuch. Lebensm. (1929), 58,453,

³⁾ Z. Untersuch. Nahr. u. Gemusm. (1906) 12,461,

⁴⁾ Abhandl. Inst. Seefischerei, (1929), 2,

⁵⁾ Chem. Ztg. (1910),57,

⁶⁾ K. Schübel i I. Manger (l. c).

CA 3

środków konserwujących

Szkodliwość dla zdrowia	Działanie na		
	bakterie	pleśnie	drożdże
bez wpływu, większe ilości mogą zachwiać równowagę osmotyczną	hamuje przy 5% (v. Ostertag)	—	—
miejscowe podrażnienia, mało szkodliwy (Starkenstein, Rost i Pohl, wg Lewina w ilościach od 0,08 g w 1 l. wina trujący)	skuteczne	skuteczne	skuteczne
$\frac{1}{2}$ — 1 g trujący (Starkenstein, Rost i Pohl)	słabe działanie (0,5% w mięsie bez wpływu,	prawie 0	mniej jak kwas salicylowy
trucizna komórkowa 10 — 12 mg już szkodliwe	szybkie zabicie bakterii	—	wpływa tylko hamująco na rozwój drożdży (v. Ostertag)
w małych ilościach nieszkodliwy (Lewin). Raz poraz używany, nietrujący, przy częstym i dużym spożyciu wpływa na trawienie białkowe. (Starkenstein, Rost i Pohl)	przeciw anaerobowym dobre (Behre-Segin) ³⁾	bez działania (Moll)	—
0,2 — 0,5 dziennie szkodliwe, działanie na mocz (Lewin)	dobre	słabe	słabe
0,07 dziennie nieszkodliwe (Lewin), tylko w dużych stężeniach szkodliwy (Starkenstein, Rost i Pohl)	słabe	dobrze	—
szkodliwy tylko w dużych stężeniach, atakuje błony śluzowe	w zalewach żelatynowych hamuje przy 1,4% (Moll) ⁴⁾	w zalew. żelat. hamuje przy 1,8% (Moll) ⁴⁾	—
jak kwas octowy do 5% nieszkodliwy (Faust)	hamuje pewne chorobotw. bakterie (Faust)	—	działa hamująco (Faust)
podniesienie rozpadu białka (Lewin), bardzo duże dawki nietruj. (Starkenstein, Rost, Pohl)	słabe, (słabsze jak wobec drożdży)	słabe	dobrze
wrażliwość bardzo różna, szkodliwszy jak kwas benzoesowy (Starkenstein, Rost, Pohl)	jak kwas benzoes. (dobry przeciw bakt. mlekow)	jak kwas benzoesowy	dobrze, (prawie jak kwas benzoesowy)
bez wpływu	słabiej jak przeciw drożdżom	prawie jak przeciw drożdżom	około $\frac{1}{2}$ działania kwasu salicylowego
—	—	—	—
bardzo nieznacznie ⁶⁾	z kwasem cytrynowym jak kw. benzoesowy	jak pod 7	jak pod 7
dość wyraźnie	mniej dobrze jak przeciw pleśniom i drożdżom	lepiej jak kwas benzoes.	prawie jak kwas benzoesowy
mniej wyraźne, jak estru metylowego	jak ester metylowy	jak ester metylowy	lepiej jak ester metylowy
bez zastrzeżeń	jak ester metylowy	jak ester metylowy	lepiej jak ester metylowy

nych na psach, estry zostają w organizmie częściowo zmydlone i wydalone, przeważnie z kałem, a częściowo z moczem. Kwas benzoowy zostaje wydany przeważnie z moczem, głównie w połączeniu z glikokolem, jako kwas hipurowy²²). Przytaczamy w tabelicy trzeciej zestawienie różnych chemicznych środków konserwujących z ich zastosowaniem, maksymalnymi ilościami, szkodliwością dla zdrowia, działaniem konserwującym itp., według pracy A. Behrego¹⁹).

Wpływ na smak.

Estry reklamuje się szeroko jako środki nie wpływające w żadnym stopniu na własności smakowe produktu. Do takich wniosków dochodzi H. Serger²³), H. Eschenbrenner²⁴), W. Braun²⁵), L. Hess²⁶). Ten ostatni, porównując pod względem smakowym maksymalną ilość kwasu mrówkowego i benzoowego z estrami (nipakombin), stwierdza, że najłatwiej daje się poznać kwas mrówkowy, trudniej benzoowy, estry zaś pod względem smakowym są prawie niemożliwe do wykrycia. Nie wszyscy jednak podzielają to zdanie.

H. Ohler¹¹) twierdzi, że estry nadają produktom specyficzny smak aromatyczny, pozostający przez pewien czas po spożyciu produktu. Według T. Arneusa²⁷) estry (*nipakombin*) w postaci soli sodowych w roztworze wodnym dadzą się wyraźnie wyczuć smakowo już w stężeniu 0,02%, podczas gdy benzoosan dopiero w 0,037%, w soku owocowym estry są wyczuwalne przy 0,053%, natomiast kwas benzoowy przy 0,084%. Poza tym posmak estru jest nieprzyjemniejszy i trwalszy niż przy kwasie benzoowym.

Zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym.

Nadmienić jeszcze należy, że Sabalitschka⁷) proponuje stosować estry nie tylko w przemyśle spożywczym, ale i w zastosowaniu do wszelkich leczniczych syropów, nalewek, wywarów itp. Zaleca nawet dodawanie ich do roztworów nie będących pożywką dla mikroorganizmów, raczej uważanych za środki bakteriobójcze, jak np. roztwory kwasu bornego, chloranu potasowego itp. Stwierdzono, że 4% roztwór chloranu potasowego został w ciągu roku zredukowany do chlorku, od czego w zupełności chroni dodatek estru. Sabalitschka słusznie zwraca uwagę, że jeżeli dla wody do picia określa się ilość drobno-

ustrojów w 1 cm^3 , to w wodzie, używanej do sporządzania lekarstw, powinno się stawiać znacznie wyższe wymagania, aż do zupełnej nieobecności drobnoustrojów. Do tego celu znowu doskonale nadają się estry, które w niewielkich ilościach po kilku dniach lub godzinach całkowicie sterylizują wodę. Wreszcie autor ten zaleca używanie estrów do wszelkiego rodzaju zastrzyków, którym zapewnić mają dużą trwałość oraz wysoką jałowość. Także w przemyśle kosmetycznym estry znaleźć mogą duże zastosowanie jako środki utrwalające.

Rozpuszczalność.

Najbardziej może ujemną stroną estrów jest ich trudna rozpuszczalność w zimnej wodzie. Łatwiej natomiast rozpuszczają się one w wodzie gorącej i w lipidach. Ten ostatni szczegół jest bardzo ważny, gdyż im lepiej jakiś związek rozpuszcza się w lipidach, tym łatwiej będzie przenikał do wnętrza komórek drobnoustrojów, powodując skuteczniejsze działanie¹⁵). Poza tym jeszcze estry łatwo rozpuszczają się w alkoholu. Najczęściej jednak znajdują zastosowanie sole sodowe, które stosunkowo dobrze rozpuszczają się w wodzie pozwalają na sporządzanie dość stężonych roztworów (40% konserwól w Szwecji), mają jednak tę ujemną stronę, że są silnie alkaliczne z powodu daleko posuniętej hydrolizy soli.

Badanie siły konserwującej.

Ponieważ w Polsce zainteresowanie estrami stale wzrasta i istnieją możliwości produkowania tych związków w kraju, Laboratorium Przemysłu Żywnościowego Związku Izby P. H. przeprowadziło badania nad siłą konserwującą estrów kwasu p-oksobenzoowego, wyprodukowanych przez wytwórnę krajową²⁸) w porównaniu z kwasem benzoowym. W doświadczeniach stosowano tak wolne związki, jak i sole sodowe, używając ich w trzech różnych stężeniach, mianowicie w ilościach określanych ustawowo, poza tym w ilościach mniejszych i większych od ustawowych. Konserwowaniu poddano:

- 1) sok malinowy produkcji Pudliszki, który rozcieńczono do 10° Blg,
- 2) sok pomidorowy niezagęszczany, pasteryzowany, produkcji Pudliszki o zawartości 5,5% suchej substancji (refraktometrycznie),
- 3) zalewę z konserw ogórkowych, wykonanych specjalnie w Laboratorium Przemysłu Żywnościowego,
- 4) piwo jasne butelkowe, handlowe,

²²) J. Neuberg, Biochem. Z. 145, 249 (1924).

²³) Konserv-Ind. 16, 94, 491 (1929).

²⁴) Z. ges. Krankenhausw. 26, 153 (1930).

²⁵) Deut. Nahrungsm. Rdschau. 111 (1931).

²⁶) Obst- u. Gemüse Verwertungsind. 22, 383 (1935).

²⁷) Obst- u. Gemüse Verwertungsind 33, 514 (1935).

²⁸) Przem. Handl. Zakłady Chem. L. Spiess i Syn S. A. Warszawa. Produkcja r. 1936

5) piwo słodowe butelkowe, handlowe—oba z tego samego browaru,

6) wyciąg mięsny, otrzymany przez wygotowanie pod ciśnieniem mięsa wołowego,

7) wyciąg rybny, otrzymany przez wygotowanie pod ciśnieniem ryby (lin),

8) Sirupus Kalii sulpho-guaiacolic. Zakł. Przem. Handl. L. Spiess i Syn, rozcieńczony do 21^o Blg.

9) Sirupus Senegae Ph. Ross. 6. Zakł. Przem. Handl. L. Spiess i Syn, rozcieńczony do 30^o Blg.

10) Extract. liquiritiae e rad. spiss. Ph. R. 6. Zakł. Przem. Handl. L. Spiess i Syn, rozcieńczony do 6^o Blg.

Powyższe produkty obejmują koncentrację jonów wodorowych w granicach P_H 3,5—7,4.

Sposób przeprowadzenia doświadczeń.

W próbkach, do 10 cm³ tych pożywek, wprowadzono estrów 5 mg, 9 mg i 12 mg, czyli na 100 g produktu wypada 50 mg, 90 mg i 120 mg. Ilość 90 mg na 100 g produktu jest w odnośnej literaturze niemieckiej najczęściej przyjęta, jako ilość wystarczająca. Sól sodową estru stosowano w tych samych ilościach w przeliczeniu na wolny ester. Kwas benzoesowy użyto w stężeniach 100 mg, 150 mg i 180 mg na 100 g. produktu. Tych samych ilości w przeliczeniu na wolny kwas użyto w doświadczeniach z benzoesanem sodowym.

Następnie po wyjałowieniu próbek w autoklawie, z wyjątkiem próbek z piwem, jedną ich część w warunkach sterylnych zaszczepiono pleśnią, inną drożdżami, trzecią zaś bakteriami. Jako szczepionki pleśniowej użyto pewnego bardzo silnego gatunku *Aspergillus niger* i *Penicillium glaucum*, jako szczepionki drożdżowej—handlowych drożdży piekarskich i dzikich drożdży winnych, a do zaszczepienia bakteriami posłużono się mieszaniną bakterii kwaszących ogórki, z zepsutych soków owocowych, z konserw jarzynowych itp. Wyciąg mięsny i rybny zaszczepiono bakteriami z zepsutego mięsa wołowego i rybnego. Próbkę zabezpieczoną od zakażenia zewnętrznego i przechowywane w termostacie w 30^o C były codziennie przeglądane dla stwierdzenia rozwoju drobnoustrojów. We wszystkich doświadczeniach zastosowano poza tym dla celów kontrolnych próbki bez środków konserwujących. Wyniki doświadczeń są zestawione w tablicy 4.

Zakażenie samorzutne

Produkty zaopatrzone tymi samymi środkami konserwującymi, oraz w tym samym stężeniu jak wymieniono wyżej poddano ponadto zakażeniu samorzutnemu. W tym ce-

lu próbki trzymano w temperaturze pokojowej w naczyniach otwartych. Wyniki zestawione są w tablicy 5.

Wpływ odczynu chemicznego konserwowanego produktu.

Jak już wspomniano, sól sodowa kwasu benzoesowego pozbawiona jest siły konserwującej, o ile w produkcie nie ulega rozszczepieniu na wolny kwas, podczas gdy sól estru zachowuje się prawie bez zmiany. Zgodnie z tym w powyższych tablicach różnica w wynikach otrzymanych dla estru i jego soli jest niewielka. Sól jest tylko nieco słabsza w działaniu niż wolny związek. Natomiast benzoesan sodowy zachowuje się tak samo jak wolny kwas benzoesowy tylko w produktach kwaśnych, tzn. tam, gdzie może ulec rozłożeniu na wolny kwas. W roztworach obojętnych lub bardzo mało kwaśnych, jak w wyciągu mięsny i rybnym oraz w syropach, jest zupełnie bez wpływu na trwałość produktu.

Stężenie skuteczne środków konserwujących.

Na podstawie wyników, podanych w tablicach 4 i 5, można znaleźć dla omówionych środków konserwujących takie stężenia, które w warunkach nawet bardzo sprzyjających rozwojowi drobnoustrojów dają gwarancję trwałości konserwowanego produktu. Z tych rozważań wyeliminowaliśmy jedynie wyniki otrzymane z piwem, które przedstawiają odrębny wypadek i wymagają osobnego omówienia. Skuteczne stężenia dla badanych środków konserwujących, wyprowadzone z tablic 4 i 5, zestawione są w tablicy 6.

Omówienie wyników badań nad siłą konserwującą estrów.

Porównując siłę konserwującą poszczególnych estrów trzeba stwierdzić, że im wyższy alkohol posiada w swoim składzie, tym działanie jego jest skuteczniejsze.

Ester metylowy kwasu p-oksybenzoesowego.

Najmniejszą wartość przedstawia ester metylowy, który silnie jeszcze stosunkowo hamuje rozwój pleśni, a najmniej chroni przed bakteriami. Najwyższe stosowane stężenie 0,12% przedłuża trwałość produktów tylko o dwa do trzech dni. Sól tego estru działa jeszcze gorzej, nie chroniąc dostatecznie w stężeniu 0,12% nawet przed pleśniami i drożdżami. Skuteczne działanie kwasu benzoesowego występuje w stężeniu 0,15%. Jeżeli więc porównamy siłę konserwującą estru metylowego z kwasem benzoesowym, nieznajdziemy większej różnicy. Benzoesan sodowy zawodzi zupełnie nawet w stężeniu 0,18%,

TABLICA 4.

Wpływ estrów kwasu p-oksybenzoesowego i kwasu benzoowego na rozwój mikroorganizmów. — Ilość dni do chwili wyraźnego psucia się produktu.

Mikroorganizm	Produkt	Ester metylowy				Ester metylowy sól sodowa ²⁾				Ester etylowy				Ester etylowy sól sodowa				Ester propilowy				Ester propilowy sól sodowa				Kwas benzoowy				Benzoetan sodowy											
		0	50 ¹⁾	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	100	150	180	0	100	150	180								
Pleśnie	sok malinowy	1	3	t ³⁾	t	1	3	10	22	2	t	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t				
	sok pomidorowy	1	t	t	t	1	19	t	t	2	5	t	t	2	3	10	t	2	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t				
	wyciąg mięsny	1	3	t	t	2	16	t	t	2	3	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	3	t	t	2	2	2	2	2	2	2	2				
	wyciąg rybny	1	3	t	t	1	2	t	t	3	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	1	3	t	t	1	2	2	3	1	2	2	3				
	zalewa ogórkowa	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	3	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t				
	sirupus Senegae					2	5	t	t	3	5	t	t	2	8	t	t	2	t	t	t	1	3	t	t	1	3	t	t	1	3	t	t	1	t	t	t				
	sir. kalii sulphg.					2	4	4	10	2	5	t	t	2	8	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	3	5	3	2	3	5	3				
	extract. liquir													2	5	4																						2	2	t	t
	piwo jasne	1	2	3	4	1	3	3	5	1	3	5	t	2	4	7	7	3	t	t	t	2	t	t	t	2	5	5	12	2	5	5	12	1	2	2	3	1	2	2	3
	piwo słodowe	1	2	3	5	1	3	3	5	1	2	4	t	1	2	3	4	1	8	t	t	1	10	12	t	2	3	t	t	2	3	t	t	1	3	2	3	1	3	2	3
Drożdże	sok malinowy	1	1	3	t	1	2	4	10	2	t	t	t	1	2	t	t	1	6	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t				
	sok pomidorowy	1	1	5	t	1	2	4	t	2	4	t	t	1	2	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t				
	zalewa ogórkowa	2	5	t	t	2	6	t	t	2	4	t	t	2	5	t	t	1	8	t	t	2	t	t	t	1	7	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t				
	sirupus Senegae					2	3	t	t	2	4	t	t	2	5	t	t	1	8	t	t	2	t	t	t	3	t	t	t	1	2	3	3	1	2	3	3				
	sir. kalii sulphg.					2	2	4	4	1	3	t	t	3	6	t	t	1	5	t	t	3	t	t	t					5	4			5	4						
	extract liquir.													3	4	5																									
	piwo jasne	2	2	3	3	1	2	4	4	1	3	t	t	2	3	5	t	2	t	t	t	2	7	t	t	2	4	5	12	1	2	3	3	1	2	3	3				
piwo słodowe	1	1	2	3	1	3	3	5	1	2	4	t	1	2	3	3	1	10	20	t	1	7	t	t	1	5	5	17	1	2	2	1	1	2	2	1					
Bakterie	sok malinowy	1	2	2	3	1	1	1	2	2	4	8	t	1	2	4	10	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t	1	3	4	t				
	sok pomidorowy	1	1	4	t	1	1	5	t	2	4	t	t	1	2	6	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t				
	zalewa ogórkowa	1	3	t	t	1	1	t	t	1	1	t	t	1	2	5	7	1	t	t	t	2	t	t	t	1	12	t	t	1	t	t	t	1	t	t	t				
	wyciąg mięsny	1	3	4	4	1	1	1	2	1	2	t	t	1	2	5	7	1	t	t	t	2	t	t	t	1	9	t	t	1	1	1	1	1	1	1	1				
	wyciąg rybny	1	2	5	12	1	1	1	2	2	2	t	t	2	3	3	6	2	t	t	t	2	t	t	t	2	10	t	t	1	1	t	t	1	1	1	1				
	sirupus Senegae					2	2	4	6	1	2	6	t	2	5	7	t	2	t	t	t	2	10	t	t	2	10	t	t	2	t	t	t	1	2	2	3				
	sir. kalii sulphg.					2	2	4	5	2	3	t	t	2	4	5	12	2	10	t	t	2	t	t	t	2	t	t	t	2	3	5	5	2	3	5	5				
	extract liquir.													4	6	t																		3	3						
	piwo jasne	1	1	2	2	1	1	3	3	1	3	3	6	1	2	3	5	2	t	t	t	1	2	t	t	1	2	5	7	1	1	1	1	1	1	1	1				
	piwo słodowe	1	1	1	2	1	1	1	2	1	2	7	10	1	1	2	4	1	8	20	t	1	2	t	t	1	2	7	12	1	1	2	2	1	1	2	2				

TABLICA 5.

Wpływ esterów kwasu p-oksybenzoesowego i kwasu benzoowego na trwałość różnych produktów. — Ilość dni do chwili wyraźnego psucia się produktu.

Produkt	Ester metylowy				Ester metylowy sól sodowa ²⁾				Ester etylowy				Ester etylowy sól sodowa				Ester propilowy				Ester propilowy sól sodowa				Kwas benzoowy				Benzoetan sodowy											
	0	50 ¹⁾	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	50	90	120	0	100	150	180	0	100	150	180								
Sok malinowy	3	12	t ³⁾	t	2	8	10	12	2	3	t	t	2	4	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	2	t	t	t	3	12	19	t				
Sok pomidorowy	2	10	t	t	2	5	8	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t				
Zalewa ogórkowa	3	t	t	t	2	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	4	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	2	t	t	t				
Wyciąg mięsny					2	2	4	16	3	t	t	t	3	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	3	6	10	12	3	6	10	12				
Wyciąg rybny					4	6	t		3	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	4	t	t	t	8	8	14					
Sirupus Senegae					3	6	10	t	2	t	t	t	2	8	t	t	3	t	t	t	4	t	t	t	3	t	t	t	3	5	5	4	3	5	5	4				
Sir. kalii sulphg.					4	5	7	t	4	10	t	t	5	12	t	t	4	t	t	t	3	t	t	t	3	t	t	t	5	4	8	5	5	4	8	5				
Extract. liquir.					6	12			5	11	t		4	10	12		15	t			10	t																		
Piwo jasne	1	1	2	5	1	1	2	7	2	6	7	15	2	5	6	12	2	6	t	t	2	6	t	t	2	6	t	t	1	2	2	5	1	2	2	2				
Piwo słodowe	1	2	3	4	1	2	2	6	1	1	2	8	1	1	2	5	1	8	20	t	1	2	t	t	1	2	t	t	1	5	7	7	1	4	5	5				

1) Ilość mg na 100 g produktu. 2) Stężenie soli sodowej przeliczono na wolny ester. 3) t — trwały — produkt po upływie 4 tygodni niepsuty.

TABLICA 6.

Stężenia skuteczne dla estrów kwasu p-oksybenzoesowego i kwasu benzoesowego.

Środek konserwujący	Skuteczne stężenie chroniące przed rozwojem		
	pleśni	drożdży	bakterii
Ester metylowy	0,09%	0,12%	powyżej 0,12%
Ester metylowy sól sod.	powyżej 0,12%	powyżej 0,12%	powyżej 0,12%
Ester etylowy	0,09%	0,12%	0,12%
Ester etylowy sól sod.	0,12%	0,12%	powyżej 0,12%
Ester propilowy	0,05%	0,09%	0,09%
Ester propil. sól sod.	0,09%	0,05%	0,09%
Kwas benzoesowy	0,15%	0,15%	0,15%
Benzoesan sodowy	jeszcze zupełnie bez wpływu 0,18%		

jeżeli produkt nie jest kwaśny t. zn. nie jest zdolny rozłożyć soli na wolny kwas (np. wyciągi mięsne i rybne, syropy, większa część środków leczniczych itp.). Ponieważ w praktyce stosuje się przeważnie sole sodowe z powodu ich znacznie lepszej rozpuszczalności. więc ester metylowy przewyższa nieco kwas benzoesowy swoim bardziej wszechstronnym działaniem.

Ester etylowy kwasu p-oksybenzoesowego.

Ester etylowy jest dużo silniejszy od metylowego. Przed rozwojem pleśni i drożdży chroni już zupełnie w stężeniu 0,09%, a przed rozwojem bardziej odpornych bakterii w stężeniu 0,12%. Sól sodowa jest również nieco słabsza od wolnego estru i dopiero w stężeniu 0,12% chroni zupełnie przed rozwojem pleśni i drożdży a częściowo przed bakteriami, które rozwijają się jeszcze, chociaż słabo i ze znacznym opóźnieniem. Ester etylowy przewyższa już bardzo znacznie siłą konserwującą kwasu benzoesowego.

Ester propilowy kwasu p-oksybenzoesowego.

Najsilniejszym z badanych środków konserwujących okazał się ester propilowy. Przed pleśnieniem chroni już zupełnie w stężeniu 0,05%, a przed fermentacją drożdżową i bakterijną w stężeniu 0,09%, przy czym już w niższych stężeniach rozwój mikroorganizmów jest bardzo opóźniony i silnie zahamowany. Wyraźniejszej różnicy między solą sodową tego estru a wolnym związkiem nie zaobserwowano.

Próby z piwem.

Specjalny wypadek przedstawiają próby z piwem. Niezwykle silne bakterie zawarte w piwie opóźniają swój rozwój pod wpływem estru metylowego czy kwasu benzoesowego zaledwie o kilka dni. Hamujący wpływ na ich rozwój wywiera dopiero ester etylo-

wy w stężeniu 0,12%, pod którego działaniem bakterie rozwijają się z trudem i ze znacznym opóźnieniem. Sól sodowa estru etylowego w słabszym stopniu, lecz wyraźnie utrudnia i opóźnia rozwój. Ester propilowy już w stężeniu 0,05% chroni od zepsucia piwo jasne, a piwo słodowe dopiero w stężeniu 0,09%. Silne zakażenie, występujące jednakowo w obu gatunkach piwa, musiało nastąpić już w browarze, a tylko wysycenie bezwodnikiem węglowym oraz przechowywanie w niskich temperaturach chronią piwa przez ograniczony czas od zepsucia.

Preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne.

Przerobiliśmy także doświadczenia z preparatami farmaceutycznymi jak syropy i wyciąg (ekstrakt) roślinny. Te i tym podobne produkty są dobrą pożywką dla wszelkiego rodzaju mikroorganizmów, do tego stopnia, że nawet dość duża gęstość zastosowana w doświadczeniach (21° Blg i 30° Blg) nie chroniła ich od zepsucia dłużej, niż dwa do czterech dni. Z powodu prawie obojętnego odczynu tych preparatów benzoesan sodowy był bez wpływu na ich trwałość, natomiast bardzo skutecznymi okazały się estry, zwłaszcza etylowy i propilowy. W praktyce syropy i ekstrakty produkuje się w znacznie większych stężeniach, zwykle 60—80° Blg, lub nawet wyższych, co chroni je na dłuższy okres czasu od zepsucia, nie zabezpieczając jednak całkowicie zwłaszcza przed rozwojem pleśni w niezupełnie pełnych naczyniach. Z tego powodu przemysł farmaceutyczny ma nieraz duży kłopot z magazynowaniem swych produktów. Zastosowanie estrów nie tylko usunęłoby te kłopoty, ale poza tym znacznie by ułatwiło i uprościło wyrób i obrót handlowy tymi środkami.

Z podobnym problemem ma do czynienia przemysł kosmetyczny, który nieraz jest również zmuszony do utrwalania swych preparatów jakimś chemicznym środkiem konserwu-

jącym. Przeważnie stosuje się dotychczas w takich wypadkach zagraniczne środki konserwujące, nie zawsze odpowiednie i dostatecznie skuteczne. Zastosowanie estrów kwasu p-oksyzbenzoesowego i w tej dziedzinie wytwórczości, wpłynęłoby dodatnio na jakość niektórych preparatów i niewątpliwie ułatwiłoby i uprościło ich wyrób i zbyt.

Praktyczne stężenia skuteczne estrów.

W badaniach naszych trzeba uwzględnić specjalnie dogodne warunki dla rozwoju mikroorganizmów, jak korzystna temperatura i silne szczepionki. Przy normalnym sposobie przechowywania środków spożywczych, farmaceutycznych i kosmetycznych warunki są o wiele mniej sprzyjające rozwojowi drobnoustrojów tak, że nawet mniejsze stężenia aniżeli te, które stosowano w naszych doświadczeniach, dadzą wyniki zupełnie zadowalające. Można przyjąć dla estru metylowego i jego soli sodowej stężenie 0,12% za dostatecznie chroniące produkty przed zepsuciem, dla estru etylowego i jego soli sodowej stężenie 0,09%, a dla estru propilowego i jego soli sodowej już stężenie 0,05%. Dla kwasu benzooesowego wystarczy dopuszczalne stężenie 0,1%, natomiast dla benzoesanu sodowego, a częściowo nawet dla kwasu benzooesowego w roztworach niedostatecznie kwaśnych (o $P_H=6$ i wyżej), nawet bardzo duże ilości będą bez skutku. Obserwowaliśmy rozwój mikroorganizmów, samorzutnie zaszczipionych na jedno-procentowym czystym roztworze benzoesanu sodowego. Świadczy to wymownie, że benzoesan sodowy nie tylko nie utrudnia rozwoju drobnoustrojów, ale może nawet służyć jako pożywka.

Badanie wpływu na własności smakowe produktów.

W badaniach naszych uwzględniliśmy również wpływ estrów kwasu p-oksyzbenzoesowego i kwasu benzooesowego na własności smakowe produktów. Doświadczenie odbywało się w ten sposób, że 3—4 osoby rozporządzające odpowiednim doświadczeniem smakowym przeprowadzały ekspertyzę próbek produktów konserwowanych różnymi środkami i dawkami, między którymi znajdowały się również próbki bez środków konserwujących. Próbki zaopatrzone tylko w numery i żadna z osób biorących udział w badaniu smakowym nie była poinformowana, do którego z produktów i w jakiej ilości dodany został jakiś środek konserwujący. Wyniki ekspertyzy smakowej protokółowano i dopiero po ukończeniu doświadczenia przy pomocy odpowiedniego klucza dopisywano do każdego numeru rodzaj i ilość dodanego środka konserwującego. Wyniki są zestawione w tablicy 7 i 8.

Porównanie wyników degustacyjnych (smakowych).

Przeoglądając tablicę 8-mą, w której ułożono środki konserwujące kolejno według ich własności smakowych w ten sposób, że od góry znajdują się środki o małym wpływie, znajdziemy przy stężeniu środka konserwującego 0,05% zaraz pod czystym sokiem bez środków konserwujących sok z estrem propilowym, następnie z solą sodową tego estru. Po estrze propilowym znajduje się benzoesan, następnie ester etylowy, a na końcu dopiero metylowy. Ocena ta przemawia bardzo na korzyść estru propilowego, który charakteryzuje się kwaskowatym, lekko szczypiącym przedsmakiem i smakiem. Kwas benzooesowy daje smak bardziej ostry. Ester etylowy posiada jeszcze bardziej piekący smak i słaby, nieprzyjemny posmak. Ester metylowy jest w pierwszej chwili dość dobry, lecz później daje nieprzyjemny, apteczny, trwały posmak. Zapach wszystkich próbek był normalny.

W podobny mniejwięcej sposób ułożyły się wyniki ekspertyzy smakowej soku, zawierającego 0,09% środka konserwującego. Ciekawie przedstawiają się różne próbki estru metylowego. Znacznie lepsze wyniki smakowe daje ester metylowy dwukrotnie przekryształizowany od normalnego technicznego preparatu. Estry pochodzenia niemieckiego jak *solbrol M* i *nipagin* dają znacznie gorsze rezultaty od estru krajowej produkcji. Próbki z estrem izoamilowym odznaczały się bardzo przykrym zapachem alkoholu izoamilowego, co zupełnie uniemożliwia stosowanie tego estru jako środka konserwującego.

Wyniki, otrzymane na próbkach o zawartości 0,12% środków konserwujących pokrywają się z poprzednimi. Biorąc pod uwagę siłę konserwującą i własności organoleptyczne—na pierwszym miejscu ze wszystkich badanych środków konserwujących postawić należy ester propilowy, który pod względem smakowym, a zwłaszcza siły konserwującej i wszechstronnego działania znacznie przewyższa kwas benzooesowy. Małe stężenie skuteczne obniża i tak niewielki ujemny wpływ na smak produktu.

Ester etylowy pod względem wpływu na smak produktu stoi prawie na równi z kwasem benzooesowym. Ponieważ jednak większa jego siła konserwująca nie wymaga tak dużych stężeń jakie są niezbędne dla kwasu benzooesowego, zatem użycie estru wpłynie w odpowiednio mniejszym stopniu na zmianę własności smakowych produktu.

Ester metylowy mimo nawet starannego oczyszczenia, przewyższającego preparaty zagraniczne, nadaje bardzo silny, nieprzyjemny posmak produktowi, tym większy, że sto-

TABLICA 7

Wpływ estru metylowego kwasu p-oksybenzoesowego i kwasu benzoesowego na właściwości degustacyjne produktów.

Środek konserwujący	Stężenie	sok malinowy		sok pomidorowy	piwo jasne	piwo słodowe
		1 seria	2 seria			
Ester metylowy wolny	0	zapach czysty, smak normalny	zapach czysty, smak zupełnie czysty	zapach lekko obcy, smak dobry	smak i zapach czysty	—
	50 mg	słaby obcy zapach, smak nieprzyjemny apteczny	zapach obcy, słaby smak apteczny	smak niedobry, apteczny	—	—
	90 mg	obcy zapach, smak bardzo nieprzyjemny	zapach obcy, smak nieprzyjemny	słaby obcy zapach, smak niedobry	zapach słaby obcy, smak niedobry	—
	120 mg	silny obcy zapach, smak bardzo nieprzyjemny	zapach wyraźnie obcy, smak bardzo przykry, apteczny	smak gorzkawy, nieprzyjemny	—	—
Ester metylowy sól sodowa	0	—	zapach i smak czysty	—	—	zapach i smak właściwy, dobry
	50 mg	—	zapach nieco obcy, smak apteczny	smak prawie dobry, lekko apteczny	—	—
	90 mg	—	zapach obcy, smak apteczny	smak i zapach niedobry, jakby nieświeży	—	zapach obcy, smak mdły, nieprzyjemny
	120 mg	—	aromat apteczny, smak bardzo nieprzyjemny	smak i zapach zupełnie apteczny	smak obcy nieprzyjemny	—
Kwas benzoesowy	0	aromat czysty, smak dobry	zapach i smak czysty	—	—	—
	100 mg	bardzo słaby, obcy zapach, smak nieco gryzący	aromat nieco obcy, smak kwaskowy, drapiący	smak prawie dobry	smak prawie dobry	—
	150 mg	nieco obcy zapach, smak gryzący, niedobry	lekko obcy zapach, smak nieco ostry	smak prawie dobry, nieco gryzący	słaby, obcy zapach, smak przykry, gryzący	smak niedobry
	180 mg	obcy zapach, smak bardziej jeszcze gryzący	zapach obcy, słaby smak gryzący	smak kwaskowaty, cierpki	smak gorzkawy, niedobry	—
Benzoosan sodu	0 mg	—	—	—	—	—
	100 mg	—	zapach czysty, smak kwaskowaty, nieco obcy	smak dobry	—	—
	150 mg	—	zapach obcy kwaskowaty, smak nieco ostry	smak dobry	—	—
	180 mg	—	zapach słabo obcy, smak ostry, niezbyt silny	smak niedobry, gryzący	smak przykry, niedobry	—

sunkowo mała siła konserwująca wymaga stosowania wyższych stężeń.

Wpływ na barwę produktu.

Wskutek swej dużej alkaliczności estry w postaci soli sodowych mogą spowodować zmianę barwy produktu. Dotyczy to głównie soków owocowych, w których naturalny barwik jest bardzo wrażliwy na zmia-

nę stężenia jonów wodorowych. Natomiast benzoosan sodowy posiada prawie obojętną reakcję i żadnych zmian w barwie nie wywołuje. Zmianę barwy soku malinowego pod wpływem soli sodowej estrów obserwować było można dopiero przy stężeniu 0,09%. Na ogół nie stwierdziliśmy większej różnicy w wpływie poszczególnych estrów na zmianę barwy. W zestawieniu z siłą konserwująca

ujemny wpływ na barwę produktu będzie największy dla estru metylowego z powodu stosowania większych stężeń, a najmniejszy dla estru propilowego.

TABLICA 8a.

Wpływ środków konserwujących na własności organoleptyczne soku malinowego. Barwa i zapach były we wszystkich wypadkach normalne i naturalne.

Stężenie środka konserwującego 50 mg/100g soku		
Środek konserwujący ¹⁾	Wygląd	Smak
Nieobecny	normalny	dobry, naturalny
Ester propilowy	niewielko kryształków	przedsmak kwaskowaty, niewielko ostry, bez obcego posmaku
Ester propilowy sól sodowa	niewielko drobnego osadu	obcy, kwaskowaty przedsmak
Benzoosan sodowy	normalny	niewielko gryzący
Ester etylowy	"	niewielko piekący o obcym posmaku
Ester etylowy sól sodowa	"	obcy, piekący, ze słabym aptecznym posmakiem
Ester metylowy	"	niewielko obcy o nieprzyjemnym aptecznym posmaku
Ester metylowy sól sodowa	"	niewielko obcy o nieprzyjemnym posmaku

1) Ułożone kolejno według wyników degustacji.

Rozpuszczalność.

Rozpuszczalność estrów i ich soli sodowych jest w stosunku odwrotnym do rozpatrywanych dotychczas własności. Mianowicie najłatwiej rozpuszczalny jest ester metylowy, najtrudniej ester propilowy. Podobnie rzecz przedstawia się z solami sodowymi, które są o wiele lepiej rozpuszczalne od wolnych związków. Można sporządzać 10% roztwory soli sodowych, z których jednak po pewnym czasie wypadają kryształy soli. W użyciu najlepiej stosować roztwory alkoholowe wolnych estrów, o ile to jest możliwe. Wodne roztwory soli sporządza się przez rozpuszczenie odważonej ilości estru w odliczonej ilości gorącego roztworu ługu sodowego. Do produktów, przerabianych na gorąco (marmelady, soki, syropy itp.), najlepiej dodać bezpośrednio odważoną ilość wolnego estru.

Ester propilowy krystalizuje z soku już przy stężeniu 0,05% (ester został po dodaniu do soku rozpuszczony przez zagotowanie soku do wrzenia). Nawet sól sodowa tworzy w stężeniu 0,05% niewielko osadu wskutek rozkładu soli w lekko kwaśnym środowisku. Ester etylowy krystalizuje dopiero w stężeniu 0,12%.

Najodpowiedniejszy środek konserwujący z pośród badanych estrów.

Zestawiając wszystkie własności estrów

TABLICA 8b

Wpływ środków konserwujących na własności organoleptyczne soku malinowego.

Stężenie środka konserwującego 90 mg/100g soku				
Środek konserwujący ¹⁾	Wygląd	Barwa	Zapach	Smak
Nieobecny	normalny	normalna	naturalny	dobry, naturalny
Kwas benzoesowy	"	"	"	niewielko gryzący
Ester propilowy	igielkowate kryształki	"	"	kwaskowaty, lekko piekący
Ester propilowy sól sodowa	trochę osadu	niewielko zmieniona	"	trochę obcy, kwaskowaty
Benzoosan sodowy	normalny	normalna	"	lekko piekący
Ester etylowy	"	"	niewielko obcy	lekko gorzkawo piekący
Ester etylowy sól sodowa	"	niewielko zmieniona	"	obcy, niedobry ze słabym nieprzyjemnym posmakiem
Ester metylowy 2 razy przekryst.	"	normalna	naturalny	niewielko apteczny, nieprzyjemny posmak
Ester metylowy sól sodowa	"	niewielko zmieniona	"	smak obcy o dość trwałym posmaku
Ester metylowy normalnie oczyszczony	"	normalna	obcy, apteczny	niedobry, z aptecznym trwałym posmakiem
Solbrol M ²⁾	"	"	"	nieprzyjemny
Nipagin ²⁾	"	"	"	nieprzyjemny z gryzącym posmakiem
Ester izoamilowy	osad	"	bardzo nieprzyjemny alk. izoam.	bardzo niedobry

1) Ułożone kolejno według wyników degustacji.

2) Niemiecka nazwa handlowa na ester metylowy.

T A B L I C A Sc.

Wpływ środków konserwujących na własności organoleptyczne soku malinowego.

Stężenie środka konserwującego 120 mg/100g soku

środek konserwujący ¹⁾	Wygląd	Barwa	Zapach	Smak
Nieobecny	normalny	normalna	naturalny	dobry, naturalny
Ester propilowy sól sodowa . . .	niewiele osadu	zmieniona	„	obcy, kwaśny, niewiele gryzący
Ester propilowy	igielkowate kryształki	normalna	„	kwaśny, gryzący
Ester etylowy sól sodowa	niewiele osadu	niewiele zmieniona	„	piekący, przykry o słabym posmaku
Ester etylowy	blaskowate kryształki	normalna	niewiele obcy	niedobry, piekący z obcym posmakiem
Benzoosan sodowy	normalny	„	naturalny	gryzący
Ester metylowy	„	„	niewiele obcy	obcy, o nieprzyjemnym aptecznym posmaku
Ester metylowy sól sodowa . . .	„	niewiele zmieniona	„	niedobry z bardzo przykrym posmakiem

¹⁾ Ułożone kolejno według wyników degustacji.

dochodzimy do wniosku, że ester metylowy jest najmniej odpowiednim środkiem konserwującym. Dyskwalifikują go: stosunkowo słaba siła konserwująca, znaczny ujemny wpływ na własności smakowe produktu, wreszcie bardziej niż innych estrów ujemny wpływ na wyższe organizmy, jakkolwiek nie w tym stopniu co kwasu benzooesowego.

Ester etylowy daje pod wieloma względami lepsze rezultaty niż kwas benzooesowy. Większa siła konserwująca o działaniu bardziej wszechstronnym, niewielki wpływ na własności smakowe produktu, wreszcie niewiele mała szkodliwość dla wyższych organizmów (mniej jak soli kuchennej) stawiają ten ester przed wszystkimi innymi środkami konserwującymi.

Ester propilowy mimo swych wysokich walorów przewyższających nawet ester etylowy (duża siła konserwująca, nikły wpływ na własności smakowe, nieszkodliwość dla wyższych organizmów) posiada jednak poważniejszą praktyczną stronę ujemną, mianowicie małą rozpuszczalność. Ta ujemna cecha nie tylko utrudnia stosowanie tego estru, ale ponadto — wskutek krystalizowania w produkcie — w wielu wypadkach może go uczynić nieodpowiednim do obrotu handlowego (soki).

Wnioski.

Na podstawie przeprowadzonych badań dochodzimy do następujących wniosków:

1. Mimo, że stosowanie środków konserwujących powinno ulec daleko idącemu ograniczeniu, nie można w wielu wypadkach tak w przemyśle spożywczym, jak i farmaceutycznym i kosmetycznym zupełnie ze stosowania tych środków zrezygnować.

2. Dopuszczalne w kraju środki konserwujące posiadają zastosowanie ograniczone do kilku tylko typów produktów. Odczuwa się natomiast zupełny brak środka, któryby mógł być skutecznie stosowany w różnych gałęziach przemysłu przetwórczego.

3. Najpowszechniej stosowany kwas benzooesowy posiada własności konserwujące tylko w stanie wolnego kwasu. Pod postacią zaś soli sodowej, najczęściej używanej, jeżeli przez kwaśne środowisko nie zostanie rozłożony na wolny kwas, staje się zupełnie nieczynny, mogąc nawet w pewnym stopniu służyć za pożywkę dla mikroorganizmów. Z tego powodu jego zastosowanie jest mocno ograniczone.

4. Rozpowszechniające się zagranicą, a także nielegalnie u nas, estry kwasu p-oksibenzooesowego wykazują dużą różnorodność w swoich własnościach, zależnie od związanej z kwasem grupy alkoholowej. Siła konserwująca wzrasta ze zwiększeniem się cząsteczki alkoholu, a rozpuszczalność wolnego estru jak i ich soli sodowych maleje. Ujemny wpływ na własności smakowe na ogół zmniejsza się ze wzrostem grupy alkoholowej.

5. Z rozpatrywanych estrów najodpowiedniejszym jako środek konserwujący okazał się ester etylowy, posiadający znaczną i wszechstronną siłę konserwującą, niewielki wpływ na własności smakowe produktu, dostateczną rozpuszczalność i bardzo nikły wpływ na wyższe organizmy. Kwas benzooesowy przewyższa ten ester tylko lepszą rozpuszczalnością, natomiast nie dorównuje mu pod względem siły konserwującej, małego wpływu na smak produktu i działania fizjologicznego na wyższe organizmy.

6. Stężenie 0,09% estru etylowego może być uważane za wystarczające dla zahamowania rozwoju drobnoustrojów.

7. Ester metylowy posiada zbyt małą siłę konserwującą i zanadto ujemnie wpływa na właściwości smakowe produktu. Z tego powodu nie będzie mógł znaleźć zastosowania jako środek konserwujący. Ester propylowy jest trudny w użyciu wskutek swej małej rozpuszczalności.

8. Estry mogą być produkowane w kraju, a jak wynika z porównania wpływu preparatów zagranicznych i krajowych na smak produktu, estry krajowe dają lepsze wyniki; świadczyłyby to o ich starannym sporządzeniu.

9. Ester etylowy kwasu p-oksybenzoesowego jako najodpowiedniejszy ze wszystkich dotychczas znanych środków konserwujących mógłby znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Przemysły te ponoszą częstokroć poważne straty wskutek psucia się produktów niekonserwowanych lub konserwowanych niewłaściwym środkiem konserwującym.

10. Oficjalne zezwolenie czynników miarodajnych na produkowanie, obrót handlowy i stosowanie praktyczne dobrego środka konserwującego, zmniejszyłoby szkodliwe dla konsumenta i przemysłu eksperymentowanie różnych wytwórni, które z konieczności sprowadzają z zagranicy niewłaściwe i niedozwolone środki konserwujące ze szkodą dla konsumenta i ogółu przemysłu.

Streszczenie.

Pomimo, iż stosowanie środków konserwujących powinno ulec daleko idącym ograniczeniom, nie można w wielu wypadkach, tak w przemyśle spożywczym, jak farmaceutycznym i kosmetycznym zarzucić zupełnie stosowanie tych środków.

Dobry chemiczny środek konserwujący winien posiadać:

- 1) dużą siłę bakteriobójczą w małych stężeniach,
- 2) zupełną nieszkodliwość w stosunku do ustrojów wyższych,
- 3) trwałość własności bakteriobójczych po zetknięciu się z materiałem konserwowanym,
- 4) nie powinien uszkadzać lub zmieniać środowiska, w którym działa (obcy smak, zapach, zmiana barwy, osad),
- 5) nie powinien wydzielać szkodliwych dla zdrowia substancji,
- 6) powinien być oszczędny i tani w użyciu,
- 7) powinien działać jednakowo silnie na wszelkiego rodzaju gatunki drobnoustrojów.

Żaden ze znanych dotychczas środków konserwujących nie odpowiada wszystkim tym wymaganiom.

Chemiczne środki konserwujące, dozwolone w Polsce, są albo nietrwałe, to znaczy zanikają w produkcji wskutek reakcji chemicznych i biochemicznych, albo też działają tylko w pewnych produktach. W ostatnich czasach zwraca się większą uwagę na para pochodne kwasu benzooesowego, jak kwas p-chlorobenzooesowy, p-oksybenzooesowy, a zwłaszcza na estry tego ostatniego, badane przez Th. Sabalitschkę. Estry kwasu p-oksybenzooesowego zostały już w niektórych państwach ustawowo dozwolone do konserwowania środków spożywczych (Jugosławia, Niemcy, Norwegia, Rumunia, Węgry). Najczęściej używane są estry metylowy, etylowy i propylowy pod szeregiem nazw fantazyjnych, jak: nipagin, nipasol, nipakombin, konserwol, solbrol, agipan.

Szkodliwy wpływ tych estrów na wyższe organizmy jest mniejszy, niż wpływ kwasu benzooesowego. Z pośród trzech używanych estrów najszkodliwszym jest ester metylowy, a estry etylowy i propylowy są mniej szkodliwe od soli kuchennej.

Wobec wzrastającego w Polsce zainteresowania estrami kwasu p-oksybenzooesowego przeprowadziliśmy badania nad siłą konserwującą i właściwościami smakowymi tych estrów w porównaniu z kwasem benzooesowym.

Do konserwowania użyto zarówno środków spożywczych, jak i farmaceutycznych, a mianowicie: sok malinowy, sok pomidorowy, zalewę z konserw ogórkowych, piwo jasne i słodowe, wyciąg mięsny i rybny, sirupus kalii sulphoguaiacolic. i Senegae oraz Extract. liquiritiae e rad. spiss. Środki konserwujące zastosowano w trzech stężeniach, mianowicie estry i ich sole w ilościach 50, 90 i 120 mg/100 g produktu, kwas benzooesowy i jego sól sodowa w ilościach 100, 150 i 180 mg/100 g produktu, przy czym sole sodowe były przeliczane na czysty związek. Dla porównania sporządzono próbki bez środków konserwujących. Estry były pochodzenia polskiego oraz użyto dwóch preparatów dla porównania pochodzenia niemieckiego. Kwas benzooesowy i jego sole pochodziły z firmy E. Merck.

I. Badania nad siłą konserwującą przeprowadzono w sposób dwojaki:

1. Część próbek wyjałowiono i następnie w warunkach sterylnych szczepiono: a) pleśniami, b) drożdżami, c) bakteriami — i przechowywano w temperaturze 30°C.

2. Drugą część próbek poddano samorzutnemu zakażeniu, pozostawiając je w otwartych naczyniach.

II. Badania nad własnościami smakowymi przeprowadzono przede wszystkim z rozcieńczonym sokiem malinowym w ten sposób, że próbki zaopatrzone w numery i oceniano komisyjnie. Żadna z osób, biorących udział w ocenie nie знаła klucza do tych numerów i nie była poinformowana jakim środkiem i jaką jego ilością dana próbka została zakonserwowana.

Powyższe badania doprowadziły nas do następujących wyników i wniosków:

1) Z rozpatrywanych estrów najodpowiedniejszym jako środek konserwujący okazał się ester etylowy, posiadający dość znaczną i w wszechstronną siłę konserwującą, niewielki wpływ na własności smakowe produktu, dostateczną rozpuszczalność i bardzo nikły wpływ na wyższe organizmy. Kwas benzoesowy przewyższa ten ester jedynie lepszą rozpuszczalnością, natomiast nie dorównuje mu pod względem siły konserwującej, małego wpływu na smak produktu i działania fizjologicznego na wyższe organizmy.

2) Stężenie 0,09% estru etylowego może być uważane za wystarczające dla zahamowania rozwoju drobnoustrojów.

3) Ester metylowy posiada zbyt małą siłę konserwującą i zbyt ujemnie wpływa na własności smakowe produktu. Z tego powodu nie będzie mógł znaleźć zastosowania jako środek konserwujący. Ester propylowy jest trudny w użyciu z powodu swej małej rozpuszczalności.

4) Z porównania preparatów zagranicznych z polskimi pod względem własności smakowych wynika, że estry krajowe dają lepsze rezultaty, co świadczy o ich starannym sporządzeniu.

5) Ester etylowy kwasu p-oksibenzoowego, jako najodpowiedniejszy ze wszystkich dotychczas znanych środków konserwujących, mógłby znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Przemysły te ponoszą częstokroć poważne straty wskutek psucia się produktów niekonserwowanych, lub konserwowanych niewłaściwym środkiem konserwującym.

6) Dopuszczenie do obiegu i stosowania dobrego środka konserwującego zmniejszyłoby eksperymentowanie różnych wytwórni niewłaściwymi i niedozwolonymi środkami konserwującymi, sprowadzanymi z zagranicy ze szkodą dla konsumenta i ogółu przemysłu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Konservierungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Ester der Oxybenzoesäure.

Wenn auch grundsätzlich die Anwendung von Konservierungsmitteln tunlichst eingeschränkt werden sollte, so

sind dieselben in vielen Fällen im Nahrungsmittelgewerbe in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie nicht ganz zu missen.

Ein gutes Konservierungsmittel muss folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Hohe bakterienabtötende Wirkung bereits in niedrigen Konzentrationen.
2. Absolute Unschädlichkeit für höhere Organismen.
3. Beständigkeit der keimtötenden Wirkung auch im Kontakt mit dem zu konservierenden Nahrungsmittel.
4. Abwesenheit jeder Beeinflussung und Änderung des Nahrungsmittels (etwa fremdartiger Geschmack, Geruch, Farbe, Niederschlag).
5. Mangel irgendwelcher Abscheidung gesundheits-schädlicher Substanzen.
6. Billigkeit und Sparsamkeit im Gebrauch.
7. Gleich starke Wirkung gegenüber allen Gattungen von Mikroorganismen.

Es muss gesagt werden, dass keines der bekannten Konservierungsmittel allen diesen Anforderungen entspricht.

Die chemischen, in Polen zugelassen Konservierungsmittel sind entweder unbeständig, das heisst sie verschwinden im Lebensmittel infolge von chemischen oder biochemischen Reaktionen, oder sie sind nur gewissen Lebensmitteln gegenüber wirksam. In letzter Zeit wird den para-Abkömmlingen der Benzoësäure grössere Aufmerksamkeit geschenkt, als da sind: p-Chlorbenzoesäure, p-Oxybenzoesäure und besonders die Ester dieser letzteren, welche von Th. Sabalitschka erforscht worden sind. Diese Ester sind bereits in etlichen Ländern gesetzlich zur Konservierung von Lebensmitteln zugelassen worden (z. B. in Deutschland, Jugoslawien, Norwegen, Rumänien, Ungarn). Am häufigsten werden der Methyl-, Aethyl- und Propyl-Ester verwendet und unter Phantasienamen wie: Nipagin, Nipasol, Nipakombin, Konservol, Solbrol, Agipan in den Handel gebracht.

Die schädliche Wirkung dieser Ester höheren Organismen gegenüber ist kleiner, als die der Oxybenzoesäure. Unter den drei erwähnten Estern ist noch der Methyl-ester der am meisten schädliche. Der Aethyl- und der Propyl-Ester sind weniger schädlich als Kochsalz.

In Anbetracht des steigenden Interesses in Polen für diese Ester wurden von den Verfassern Versuche über den Grad der Konservierenden Wirkung und die Geschmackseigenschaften dieser Ester angestellt.

Zur Konservierung wurden folgende Nahrungsmittel sowie pharmazeutische Präparate genommen: Himbeersaft, Tomatensaft, der Saft von Gurkenkonserven, helles Bier, Malzbier, Extrakte aus Fleisch und Fischen, der Sirupus kalii sulfoguaiacolicum, Sirupus Senegae sowie Extract. liquiritiae e rad. spiss. Die Konservierungsmittel wurden in drei Konzentrationen verwendet und zwar die Ester und ihre Salze in Mengen von 50, 90 und 120 mg/100 g Produkt, die Benzoësäure und ihr Natriumsalz in 100, 150 und 180 mg/100 g Produkt. Dabei wurden die Mengen der Na-Salze auf freie Säure umgerechnet. Zum Vergleich wurden auch Proben ohne Konservierungsmittel herangezogen. Die Ester waren inländischer, polnischer Provenienz. Zum Vergleich wurden auch zwei deutsche Präparate verwendet. Die Benzoësäure und ihre Salze stammten von E. Merck.

I. Die Versuche über die Stärke der konservierenden Wirkung wurden auf zwei Wegen geführt.

1) Ein Teil der Proben wurde entkeimt und dann aseptisch geimpft und zwar mit: a) Schimmelpilzen, b) Heefen, c) Bakterien und so in einer Temperatur von 30⁰ aufbewahrt.

2) Ein zweiter Teil wurde der spontanen Verseuchung anheimgegeben indem diese Proben in offenen Gefäßen stehen gelassen wurden.

II. Die Versuche über die Geschmacksveränderung wurden hauptsächlich mit verdünntem Himbeersaft und zwar so durchgeführt, dass die Proben mit Nummern versehen und kommissionsweise begutachtet wurden. Keine von den beteiligten Personen besaß den Schlüssel zu dieser Nummerierung und keine war darüber in Kenntnis, mit welchem Konservierungsmittel und in welcher Menge die betreffende Probe versetzt worden war.

Die so durchgeführten Versuche bringen die Verfasser zu folgenden Schlüssen:

1) Von den geprüften Estern erwies sich der Aethyl-ester als das beste Konservierungsmittel. Er besitzt eine bedeutende keimtötende Wirkung und einen geringen Einfluss auf den Geschmack des Produktes, eine hinreichende Löslichkeit sowie eine ganz verschwindende Wirkung auf höhere Organismen. Die Benzoesäure ist diesem Ester lediglich in Betreff ihrer höheren Löslichkeit überlegen in den drei anderen Beziehungen steht sie ihm entschieden nach.

2) Eine Konzentration von 0,09% Aethyl-ester kann als hinreichend angesehen werden zur Hemmung der Entwicklung von Mikroorganismen.

3) Der Methylester besitzt eine zu geringe keimtötende Wirkung und wirkt zu stark auf den Geschmack des Produktes ein, und wird deshalb als Konservierungsmittel keine Verwendung finden können. Der Propylester ist in folge seiner geringen Löslichkeit schwer zu handhaben.

4) Beim Vergleich der inländischen Ester mit den ausländischen in Bezug auf ihre den Geschmack störenden Eigenschaften hat es sich ergeben, dass die inländischen Ester bessere Resultate ergeben, was von Sorgfalt bei ihrer Herstellung zeugt.

5) Der Aethyl-p-oxybenzoesäureester, als das beste von allen bisher bekannten Konservierungsmitteln, ist geeignet eine breite Verwendung im Nahrungsmittelgewerbe und in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie zu erlangen. Die genannten Industriezweige sind oftmals ernstesten Verlusten ausgesetzt infolge des Verderbens von Produkten, welche mit unrichtigen Konservierungsmitteln oder überhaupt gar nicht konserviert wurden.

6) Die gesetzliche Zulassung eines guten Konservierungsmittels in Handel und Anwendung würde dem Herumexperimentieren Einhalt gebieten, welches von seiten vieler Erzeuger mit nicht entsprechenden oder auch unzulässigen Konservierungsmitteln, die vom Ausland bezogen werden, zum grossen Schaden der Konsumenten und der Industrie getrieben wird.

Z XV Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie Sekcja Chemii*)

Le XV-e Congrès des Médecins et Naturalistes Polonais à Lwów
Section de Chimie

W dniach od 4 do 7 lipca 1937 odbył się we Lwowie XV Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich, który zgromadził około 2 000 uczestników. Prace Zjazdu skupiały się w 32 Sekcjach, wśród których, jako druga z kolei działała Sekcja Chemii. Zgłoszono na Zjazd 15 referatów chemicznych. Obrady Sekcji odbywały się w Sali wykładowej Chemii Ogólnej na Politechnice Lwowskiej. Gospodarzem Sekcji była Prof. Dr A. Dorabalska, sekretarzem—Doc. Dr W. Trzebiatowski. Przewodniczyli obradom kolejno: JM. Rektor A. Joszt (Lwów), Prof. Dr K. Jabłczyński (Warszawa), Prof. Dr T. Miłobędzki (Warszawa).

Sekcja rozpoczęła swe obrady od wysłuchania dwóch ogólnych referatów o zasadniczym dla życia chemicznego znaczeniu.

Prof. Dr K. Jabłczyński, *Wyższe uczelnie a obrona przeciwgazowa.*

Rokrocznie zastępy chemików, mechaników, lekarzy itd. opuszczają wyższe uczelnie bez znajomości środków obrony przed zabójczym działaniem gazów bojowych. Nie czas będzie w chwili krytycznej zaznajomić ludność, jak się ma zachować i jak się bronić; w tych chwilach groźnym sprzymierzeńcem nalotu powietrznego jest panika, jakiej ludność cywilna spontanicznie ulega wskutek nieprzygotowania za-

wczasu sił instruktorskich, któreby tej panice mogły zapobiec.

Na inteligencji ciąży w tym kierunku duże obowiązki; cała młodzież akademicka musi być wciągnięta do tej działalności. Państwa inne dawno już uznały tę konieczność. W Stanach Zjednoczonych obowiązują akademików studia przedmiotów wojskowych przez cały drugi rok po 3 godz. tygodniowo, czyli w sumie ok. 90 godz. W Niemczech a także i w Politechnice Gdańskiej studenci mają 1 semestr bojowy na drugim roku, obejmujący wiedzę wojskową i obronę przeciwgazową; organizuje to wojskowość, studenci są szkoleni. W Z. S. S. R., o ile skąpe wieści do nas dochodzą, wszyscy studiujący na wyższych uczelniach muszą obznajmić się nie tylko z bierną, ale i z czynną walką gazową, a także i z prowadzeniem samolotów.

W Polsce organizacją instruktorów cywilnych zajmuje się L. O. P. P., nie obejmuje ona jednak wyższych uczelni; sporadycznie urządzone przez L. O. P. P. w Uniwersytecie J. P. kursy instruktorskie kończyły się zazwyczaj niepowodzeniem: na kilkudziesięciu początkowo zapisanych otrzymywało dyplom instruktorski 3-ej klasy zaledwie kilku. Brakło przymusu. Stworzyć go—jest obowiązkiem wyższych uczelni.

Nie wchodząc w szczegółowy program, który dla różnych wydziałów i specjalności musi być oczywiście inny, a także nie dotykając spraw organizacyjnych, pragnę podać wniosek najogólniejszy:

*) Por. XIV Zjazd. Przemysł chem. 17, 279 (1937).

XV-y Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie zwraca się do władz akademickich Wyższych Uczelni w Polsce z życzeniem, aby zechciały zrealizować uchwałę, na mocy której nikt z pośród słuchaczy nie mógłby otrzymać dyplomu, jeśli nie przejdzie odpowiedniego wykszolenia teoretycznego i praktycznego obrony przeciwlotniczo-gazowej.

Wniosek ten został przez Sekcję, a następnie plenum Zjazdu jednomyślnie przyjęty. Ponadto na propozycję p. Rektora Joszta powzięto jednomyślnie uchwałę następującą:

W pełnym zrozumieniu doniosłości akcji, mającej na celu przygotowanie odpowiednich kadr chemików polskich na wypadek wojny, Sekcja Chemii XV Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie prosi Polskie Towarzystwo Chemiczne o zwrócenie się do Ministerstwa Spraw Wojskowych z propozycją utworzenia specjalnego „Korpusu Chemików”.

Prezydium Sekcji skierowało powyższy wniosek bezpośrednio do Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Prof. Dr T. Miłobędzki. *Co powinno wyrażać słownictwo chemiczne?..*

Współczesny stan nauki i nauczania wymaga, aby nazwa związku chemicznego wyrażała wymiar wartościowości bieżącej pierwiastków i wymiar liczbowości koordynacyjnej, gdy chodzi o sfery więcej złożone; również aby wyrażała co stanowi część wartościowo—dodatnią związku a co wartościowo—ujemną.

Względy naukowe i dydaktyczne poza tym wymagają, aby związki organiczne posiadały nazwy podobne do analogicznych z nimi związków nieorganicznych.

Referat, który ze względu na ważność sprawy podajemy obszernie na końcu niniejszego sprawozdania, streszcza się we wniosku następującym:

Opierając się na tradycji dawniejszych Zjazdów Przyrodników i Lekarzy XV-y Zjazd Lekarzy i Przyrodników we Lwowie zwraca się do Polskiej Akademii Umiejętności z życzeniem, aby zechciała przyspieszyć sprawę ponownego opracowania polskiego słownictwa chemicznego.

Wniosek ten został przez Sekcję, a następnie przez plenum Zjazdu jednomyślnie przyjęty.

Następnie wygłosili kolejno referaty z prac badawczych:

1. K. Jabłczyński i H. Jabłczyńska-Jędrzejewska (referuje K. Jabłczyński). *Kinetyka świecenia fosforu białego*. Fosfor biały świeci w powietrzu; o tem wiedzieli pierwsi odkrywcy fosforu (1669 r.). Świecenie nie trwa długo; stopniowo maleje i wreszcie zanika; gdy się potrze taką powierzchnię, świecenie występuje z powrotem, by znów po pewnym czasie zaniknąć; wskazuje to, że na powierzchni fosforu tworzy się tlenek lub kwas, który przykrywa fosfor i nie dopuszcza do dalszego utleniania.

Ten czynnik nie był brany w rachubę w dotychczasowych uśiloowaniach, by kinetykę świecenia fosforu ująć w równanie matematyczne (Ewan, Centnerszwer). Opierając się na założeniu, że szybkość zaniku świecenia proporcjonalna

jest do aktywnej powierzchni fosforu (podobnie do prawa działania mas), otrzymaliśmy równanie 1-rzędu: $k = \frac{1}{t} \lg \frac{Q_0}{Q}$ w którym Q_0 oznacza intensywność świecenia w czasie $t = 0$, zaś Q —po czasie t .

Siłę świecenia mierzyliśmy za pomocą fotoelektrycznej komórki sodowej, napełnionej gazem i elektrometru Lindemanna. Warstwę fosforu otrzymywaliśmy albo, pocierając fosforem stałym płytkę szklaną matową, albo smarując ją 4% roztworem fosforu w dwusiarczku węgla; płytka szklana przykryta była drugą płytką przezroczystą z pozostawieniem wolnej warstwy powietrza o grubości 3 mm.

We wszystkich pomiarach, trwających od 10 do 20 min, okazała się znakomita stałość k , co wskazuje, że równanie postawione wyżej opiera się na słusznych przesłankach.

2. T. Tucholski. *O łączeniu się tlenu z wodorem na powierzchni palladu*”. Praca została zgłoszona do druku w Rocznikach Chemii.

3. M. Wojciechowski. *Uwagi dotyczące wytwarzania fali ultraakustycznych przy pomocy piezoelektrycznych kwarców i oscylatorów magnetostrykcyjnych*.

Badając działanie sił ponderomotorycznych fali stojącej w powietrzu na zawieszony oscylatory kwarcowe o różnych częstościach i wykreślając krzywe, podające zależność tych sił (przyciągań względnie odpychań) od odległości ekranu od oscylatora, stwierdzono pewne przesuwanie się omawianych krzywych w zależności od częstości oscylatorów. Badając również położenie figur Kundta w małych czworokątnych rurkach, stwierdzono przesuwanie się czołowych ścianek oscylatorów coraz bardziej od strzałki do węzłów stojących fal w powietrzu w miarę wzrostu częstości oscylatorów. Przy dostatecznie zatem wielkiej częstości drgań ścianka czołowa kryształu znajduje się prawie w węźle stojącej fali w powietrzu. Zjawisko to wyjaśnić można, uwzględniając, że amplitudy drgań powietrza w strzałkach stojącej fali są znacznie większe, aniżeli amplitudy pobudzającej czołowej ścianki oscylatora.

Przesuwanie się w kierunku węzła czołowych ścianek drgających płytek kwarcowych w miarę wzrostu ich częstości wyjaśnia przesuwanie się krzywych, o których była mowa na początku.

Następnie referent podaje parę drobniejszych uwag technicznych dotyczących oscylatorów kwarcowych i magnetostrykcyjnych.

4. W. Kemula i M. Michalski. *Ilościowe oznaczanie sodu i potasu metodą polarograficzną*.

Opracowana metoda opiera się na stwierdzonej różnicy wartości prądów granicznych soli sodu i potasu, co jest podstawą do wykreślenia nomogramu.

Nadaje się ona do oznaczania sodu i potasu w roztworach czystych soli, oraz zawierających inne jony, które przedtem muszą być usunięte sposobem opracowanym. Tak samo nadaje się do analizy roztworów fizjologicznych jak moczu, krwi, eksudatów itp.

Po odpowiednim przygotowaniu roztworu, zmiareczkowaniu i rozcieńczeniu, wynik odczytuje się wprost z nomogramu i stąd oblicza się wartości $[Na]$ i $[K]$.

Wpływu współczynnika aktywności f_a na wynik, spodziewać się nie należy, gdyż pracuje się zawsze w jednakowych warunkach, natomiast wydajność kapilary i temperatura muszą być zachowane stałe.

Metoda daje dobre wyniki, jak o tym świadczy następująca tablica:

		Obliczono Znalezione w gramach	
Czysty roztwór KCl+NaCl			
Nr. 1	K	0,0176	0,0176
	Na	0,0115	0,0122
Nr. 2	K	0,0356	0,0354
	Na	0,0041	0,0042
Moc „syntetyczny“ Ilość sodu i potasu w 100 cm ³ roztworu			
	K	0,3130	0,3049
	Na	0,4593	0,4612

Do analizy jest potrzebna mała ilość cieczy, co nadaje tej metodzie cechy metody mikrochemicznej.

Szczegółowy opis sposobu postępowania podany będzie w „Rocznikach Chemii”.

5. W. Trzebiatowski. *Rentgenograficzne studium układu arsen—antymon.*

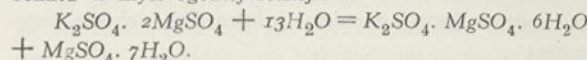
Według dotychczasowych badań termooanalitycznych i mikrograficznych (N. Parravano i P. de Cesaris oraz O. A. Mansuri) stopy As z Sb przedstawiają szereg ciągły roztworów stałych. Niektóre z nich występują w stanie naturalnym jako tzn. allemontyty, przy czym znane są jednakże okazy wykazujące w szlifie więcej niż jeden składnik strukturalny (G. Kalb).

Dla zbadania tych okoliczności podjęto (wspólnie z E. Bryjakiem) badania rentgenograficzne (metodą prozgową oraz metodą fokusacyjną promieni zwrrotnych), przeprowadzone na szeregu próbek otrzymanych przez stopienie składników w próżni względnie na allemontytach naturalnych. Okazało się na próbkach homogenizowanych w 550^o, że stanowią one izomorficzne mieszaniny, przy czym objętość romboedru antymonowego maleje ściśle proporcjonalnie do zawartości arsenu aż do ok. 25% atom. As, poczem następuje załamanie. Natomiast próbka o zawartości 27,6% atom. As uległa przebudowie na nową fazę o budowie regularnej płasko-centrycznej i krawędzi komórki elementarnej $a=5,56 \text{ \AA}$. Również na innych wyżej procentowych próbkach znaleziono przy dłuższym wyżarzaniu w 300^o pewne oznaki (małe zmiany wymiaru krawędzi romboedru) wskazujące na początki dokonujących się niezmiernie wolno przemian fazy stałej.

Allemontyt z Příbram (53,3% atom. As) okazał się jednofazowym roztworem stałym o wymiarach romboedru zgodnych z syntetycznymi produktami tegoż składu ($r=4,29 \text{ \AA}$). Składniki strukturalne dwufazowego allemontytu z Allemond (Francja) (71,4% atom. As) stanowią: praktycznie czysty arsen ($r=4,11 \text{ \AA}$) oraz roztwór stały As z Sb ($r=4,27 \text{ \AA}$) odpowiadający więc niemal allemontytowi z Příbram.

6. A. Dorabialska. *Ciepło uwodnienia langbeinitu.*

Opracowano metodę oznaczania ciepła uwodnienia langbeinitu w myśl ogólnej reakcji:



Dostosowano do tego celu mikrokalorymetr adiabaticzny. Pomiar prowadzony był w ten sposób, że po ustaleniu punktu zerowego wlewano do langbeinitu oznaczoną ilość wody i śledzono efekt cieplny w czasie od 100 do 200 godz. Wykonano 6 serii pomiarów z różnymi ilościami wody, mianowicie: z ilością odpowiadającą równaniu stechiometrycznemu, oraz z ilościami 5, 10, 15, 25 i 30-krotnie większymi. Otrzymane krzywe zmiany efektu cieplnego w czasie wskazują wszystkie w ciągu pierwszych 2÷4 godz. silny efekt dodatni uwodnienia, do którego przy większych rozcieńczeniach przyłącza się następnie, wzrastający z rozcieńczeniem, efekt ujemny rozpuszczania. W przypadku stechiometrycznej ilości wody efekt cieplny, mierzony ok. 150 godz. jest tylko dodatni i rzędu 31 000 kal.

Zestawienie krzywych i szczegółowe wyniki liczbowe będą ogłoszone w Przemysle Chemicznym.

Z powodu nieprzybycia referentów nie zostały ogłoszone następujące referaty zgłoszone w Sekcji Chemicznej:

1. S. Przyłęcki. *Badania nad fizyko-chemicznymi własnościami aminokwasów.*
2. O. Achmatowicz i C. Dybowski. *Druga i trzecia faza wyczerpującego metylowania strychniny i brucyny.*
3. O. Achmatowicz i K. Lindenfeld. *O katalitycznej rozbudowie czwartorzędowych soli amoniowych.*
4. L. Kamieński i E. Słomińska. *O węglowodanach terpeno-aromatycznych.*
5. L. Kamieński. *O działaniu niższych amin alifatycznych na bromoocetany cukrów.*
6. L. Kamieński. *Bezwodniki maltozy, celobiozy i laktozy.*

Tadeusz Miłobędzki

CO POWINNO WYRAŻAĆ SŁOWNICTWO CHEMICZNE?

Sur ce que doit exprimer la nomenclature chimique

Referat ten zgłaszam na XV Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie dla tradycji. Wszak to na IX Zjeździe L. i P. Polskich w Krakowie w roku 1900 była rozważana sprawa ustalenia i ujednostajnienia nomenklatury związków nieorganicznych; po czym w następnym roku nowe zreformowane słownictwo zostało przez Akademię Umiejętności zatwierdzone i dotąd wszystkich polskich chemików obowiązuje. Ówczesnym inicjatorom ustalenia polskiej nomenklatury chemicznej nie tylko chodziło o względy naukowe—aby każdemu pojęciu chemicznemu właściwa

nazwa polska odpowiadała, ale i o względy społeczno oświatowe.

Motywy należyce poważnego traktowania tej sprawy nie straciły na swym znaczeniu i ze wzruszeniem przypominamy sobie motto, wygłoszone na owym IX Zjeździe przez ś. p. Bronisława Znatowicza, redaktora „Wszczęchwata” i późniejszego „Chemika polskiego”, a wyjęte z listu Jana Śniadeckiego do Kollątająz dnia 19 listopada 1809 r.: „Lubo nie jestem zdania Condillaca, który całą mądrość ludzką kończy na dobrze wynalezionych słowach, czuje

atoli, jak wydoskonalenie narodowego języka wiele pomaga do powszechnego oświecenia". Pragniemy i my dziś wszyscy gorąco, aby język oświeconej warstwy narodu polskiego po cudzie odzyskania niepodległości był taki sam—lepiej—ten sam we wszystkich dzielnicach naszej drogiej ojczyzny i aby treść pojęciową w formę właściwą, doskonałą a piękną ubierał.

Treść pojęciowa jednak naszej nauki w ciągu tych ostatnich 36 lat tak się rozrosła i zmieniła, że już nam dawne słownictwo nieorganiczne nie wystarcza i jesteśmy zmuszeni do nowej jego reformy przystąpić, a co się tyczy nomenklatury organicznej, to wogóle ją dopiero po raz pierwszy skodyfikować!

Co się w chemii zmieniło od 1901 roku?

Oto chemia z nauki opisowej stała się w znacznej mierze nauką ścisłą; coraz więcej własności fizycznych służy nam do definicji substancji i przetwarzań chemicznych, a wśród tych pojęć i własności fizycznych zjawyły się zupełnie nowe, przedtem nieznanne, lub jeśli i znane, to dawniej w nauce chemii nie uwzględniane. Ponieważ jednak są to pojęcia (własności) fizyczne, ich polskie nazwy powinny być przez polskich fizyków opracowywane i ustalone, a my, chemicy polscy, przyjdziemy w tym względzie, że się tak wyrażę, do gotowego.

Atoli może się zdarzyć, i już się zdarzało, że nikt z polskich fizyków nie zdążył się jeszcze zainteresować pojęciem, które gdzieś poza Polską już zostało z fizyki do chemii wprowadzone i które chemia polska też już uwzględnia: fizyk polski pojęciu temu nie zdążył dać nazwy, a chemik już się tą nazwą interesuje. Powinniśmy tedy dojść do porozumienia w sprawach językowych z fizykami i ustalić, kto u nich w tych razach wyrokuję, a kto u nas. Mutatis mutandis to samo powiedzieć można o zazębieniu się chemii z fizjologią i technologią i o posługiwaniu się przez chemików polskich słownictwem fizjologicznym lub technologicznym.

Jeśli chodzi o zakres czysto chemiczny, słownictwo nowe koniecznie powinno wyrażać dźwiękowo: 1) wartościowość z jej biegunowością, 2) liczbowość, charakteryzującą dodatkowo związki złożone; 3) powinno również uwzględniać koordynację nazw chemii organicznej z nazwami chemii mineralnej.

Wartościowość. Współczesna chemia odróżnia wartościowość ujemną od wartościowości dodatniej. Pierwszą, jak wiadomo, wyrażamy w związkach prostych formą rzeczownikową z końcówkami *ek* i *ik* (haloidek, tlenek, węgiel, borek itd.); w związkach zaś złożonych formą rzeczownikową z końcówkami: *yn*, *in*, *an* i *ian* zależnie od wymiaru wartościowości dodatniej tego pierwiastka, który jest pierwiastkiem koordynacyjnym w owym złożonym rodniku ujemnym (anionie). Istnieje właśnie osiem stopni (wymiarów) owej wartościowości dodatniej, co odpowiada ośmiu grupom pierwiastków układu periodycznego.

Dziś obowiązujące słownictwo chemiczne nie daje sposobu odróżniania dźwiękowego każdego z owych ośmiu stopni (wymiarów) wartościowości dodatniej. Wartościowość tę wyrażamy, jak wiadomo, końcówkami przymiotnikowymi: *awy*, *owy* z dodatkiem w razie potrzeby przedrostków *pod* i *nad*; np. podchlorawy, chlorawy, chlorowy, nadchlorowy. Otóż bywa tak, że jedna i ta sama końcówka wyraża u różnych pierwiastków różne stopnie wartościowości, np.

III	IV	V	VI
-----	----	---	----

kończówka *owy* w bezwodnikach: B_2O_3 , CO_2 , P_2O_5 i SO_3 . Odwrotnie, jeden i ten sam stopień wartościowości wyra-

żamy dziś często różnymi nazwami, np.: Cl_2O —tlenek podchlorawy, Tl_2O —talawy, a Ag_2O —srebrowy.

Nie zawsze też w dzisiejszej nomenklaturze są urabiane konsekwentnie formy rzeczownikowe soli złożonych z form przymiotnikowych związków prostszych. Np. skoro proste pochodne Fe nazywamy związkami żelazawymi, sole urabiane z tych związków powinnyby się nazywać żelazianami. Tymczasem żelazianami nazywamy sole, wywodzące się z Fe , a żelazianami — wywodzące się nie z Fe , jak być powinno, lecz z $Fe...$

Taka dowolność w racjonalnej nomenklaturze nie powinna być tolerowana: wartościowość dodatnia pewnego wymiaru musi być u wszystkich pierwiastków wyrażana w sposób jednakowy—czy przymiotnikowo, czy rzeczownikowo—aby brzmienie odrazu wyrażało stopień utlenienia pierwiastków, wchodzących w skład związku, a więc aby wyobrażało pośrednio wzór tego związku. Domagał się już tego Werner (1903) i dał projekt tego rodzaju słownictwa. Pisałem o tym w r. 1907 w ówczesnym „Chemiku polskim” przed X Zjazdem Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie. Niektóre narody sprawę racjonalnego wyrażania wartościowości już mają załatwioną—jedne liczbowo (np. Niemcy), inne fonetycznie—przyrostkowo (np. Czesi). I my ją powinniśmy załatwić.

Liczbowość. Oprócz wartościowości (niem. *Wertigkeit*) współczesna chemia odróżnia w związkach (solach) złożonych jeszcze inną zależność, którą zwie liczbowością (niem. *Zähligkeit* od *Zahl*), mianowicie, gdy chodzi o wyrażenie liczby elementów, skoordynowanych w pewnej sferze.

Racjonalizacja tej sprawy w słownictwie powinna być oparta na przyjętej w nauce regule, że—wartościowość rodnika (anionu czy kationu), stanowiącego sferę koordynacyjną, równa się algebraicznej sumie wartościowości wchodzących w skład tego rodnika pierwiastków. W związku z tą racjonalizacją zniknąć by powinny oznaczające się dowolnością w zastosowaniu konwensyjne nazwy *meta-*, *piro-* i *ortokwasów* czy soli. Wtedy np. rodnik (anion) metafosforanowy

$[PO_3]^{-I}$ będzie się nazywał rodnikiem trójtlenofosforanowym, a jego jednowartościowość będzie mogła być odrazu obliczona z sumy algebraicznej wartościowości jednego atomu fosforu i trzech atomów tlenu $[+5+3(-2)=-1]$. W ten sam sposób rodnik ortofosforanowy $[PO_4]^{-III}$ będzie się nazywał rodnikiem czterotlenofosforanowym i będzie rodnikiem trójwymiarowym $[+5+4(-2)=-3]$; a rodnik $[PF_6]^{-I}$ — sześciofluorofosforanowy—będzie jednowartościowy $[+5+6(-1)=-1]$ itd.

Gdy chodzi o określenie znaku i oznaczenie wymiaru liczbowości, dużo może w ustaleniu nazw pomóc roentgenometria. Zostało np. stwierdzone na drodze analizy roentgenowskiej, że w spinelach tlen jest skoordynowany około glinu, a więc spinele są glinianami; natomiast w mineralu berylu tlen jest skoordynowany około berylu, a więc beryl jest berylanem glinu itd.

Kodyfikacja słownictwa organicznego i uzgodnienie go ze słownictwem nieorganicznym. Nie chodzi, oczywiście, o to, aby stale operować

w słowie racjonalnymi nazwami wszystkich związków organicznych. To byłoby za trudne nie tylko ze względu na brak nieraz opracowania takich nazw, ale również ze względu na to, że nazwy te, nawet opracowane, bywają często zbyt długie i fonetycznie trudne z powodu złożoności związków organicznych. Chodzi zaś głównie o to, aby przynajmniej analogiczne związki organiczne i nieorganiczne podobnie się nazywały. Więc tu i tam—haloidki, tlenki, wodorotlenki, siarczki, wodorosiarczki, amidki, imidki, azotki, jodozwiązki (pochodne odmiany tautomerycznej kwasu podjodowego z J^{+I}), jodozwiązki (J^{+III}), nitrozo- (N^{+I}) i nitrozwiązki (N^{+III}), kwasy sulfonowe (S^{IV}) itd. Takiego uzgodnienia nomenklatury organicznej z nieorganiczną, lub w niektórych przypadkach—nieorganicznej z organiczną, domagają się względy nie tylko naukowe, ale i dydaktyczne.

Z tego wynika, że kodyfikacja słownictwa organicznego powinna nastąpić dopiero po nowelizacji słownictwa nieorganicznego.

Nakoniec pytanie: jak sprawę słownictwa chemicznego szybko i pomyślnie załatwić?

Tak, jak była ta sprawa załatwiona przed 37 laty: Zjazd zwrócił się o to do Akademii Umiejętności, a ta, po gruntownym rozważeniu i opracowaniu przedmiotu przez znawców, wyda ostateczne postanowienie obowiązujące. Nie należy przewidywać sporów i stąd trudności w uzgodnieniu i ustaleniu nazw. Wszak takie uzgodnienie odbywa się nie drogą naturalną ($\varphi\lambda\sigma\epsilon\tau$), lecz drogą umowy ($\theta\acute{\epsilon}\sigma\epsilon\tau$). Dopiero z przyzwyczajenia wypływają pozory „naturalności” tej czy innej nazwy. Przed 37 laty nam, chemikom z Kongresówki, pewne nazwy we wprowadzonej wtedy nomenklaturze chemicznej wydawały się nienaturalne, przeważnie te, które były znów naturalne dla przyzwyczajonych do nich kolegów z dawnej Galicji i odwrotnie. Dziś żadna z nazw owego uzgodnionego wtedy słownictwa nas fonetycznie nie razi, bośmy się do nich przyzwyczaili. Jeśli zaś niektóre rażą, to tylko dlatego, że nie odpowiadają współczesnemu stanowi pojęć chemicznych i fizycznych.

Ku poprawie tej rozbieżności musi dążyć właśnie tym razem praca nad reformą naszego słownictwa chemicznego

Inż. Kazimierz Sarnecki

NOTATKA HISTORYCZNA W SPRAWIE NOMENKLATURY, GLIN—ALUMINIUM.

Remarques sur l'histoire de la nomenclature polonaise d'aluminium

Na marginesie dyskusji w sprawie nomenklatury glin—aluminium, prowadzonej na łamach „Przemysłu Chemicznego” warto przypomnieć jak kształtowała się nazwa tego pierwiastka w terminologii stosowanej przez polskich autorów w ich pismach. W początkach ubiegłego stulecia, kiedy powstawać zaczęło polskie słownictwo dla potrzeb chemii, tak wspinała wówczas czyniącej postępy, z pośród wielu świeżo odkrytych pierwiastków dla kilku zaledwie jako to *glinu*, *wapnia* i *krzemu* znalazły się od razu polskie nazwy. W ciągu lat zmieniało się nieco ich brzmienie—bywał *wapen*, *wapnian*, *wapn*, również *krzemionek*—*glinian* zmienił się na *glin*.

Jędrzej Śniadecki, będący według nekrologu z r. 1838 „Ojcem nomenklatury chemicznej w języku polskim”, używa nazwy *glinian*, umieszcza glinian w grupie metali „ziem niealkalicznych”. Ziemie niealkaliczne są to glinka, krzemionka, cyrkon, glucyna i itria, otrzymane z nich metale—*glinian*, *krzemionek*, *cyrkonian*, *glucyn* i *itryn*. Dzisiaj z nazw pierwiastków zarówno o brzmieniu łacińskim jak i polskim w niezmienionej formie nie ostała się żadna, z nazw tlenków przetrwała krzemionka i rzadziej stosowana glinka. Kjedy ukazało się trzecie i ostatnie wydanie „Początków chemii dla użycia słuchaczy przy Imperatorskim Wileńskim Uniwersytecie” (Wilno 1816) znano rezultaty doświadczeń Davy’ego (1807) nad rozłożeniem tlenku glinu na drodze chemicznej i elektrochemicznej. Były to pierwsze usiłowania uzyskania Al w laboratorium, próby na skalę techniczną pojawiły się w pół wieku później. Pisze więc Śniadecki, że „dotąd nie udało się otrzymać amalgamatu z glinki za pomocą Voltowej kolumny; ale inne doświadczenia natury iey metalicznej dowodzą”. „Wystawiając rozżarzoną do białości glinkę na parę potassu, największą część metalu zamienia się w potaż, z resztą białej masy

mocno związany w tej massie widział Davy cząstki popielate mające glanc metaliczny”.

W „Chemii” Aleksandra hr. Chodkiewicza obszernym siedmiotomowym dziele obejmującym całokształt ówczesnej wiedzy chemicznej (1816) czytamy o glince: „Ziemia ta lubo przez alchemików oddawna w hałunie znana, wszelako w roku dopiero 1727 przez Geoffroy od wapna rozróżniona została a roku 1754 przez Margraffa za osobną ziemię ogłoszona. Chemicy nadali iey nazwisko *alumina*, Śniadecki zaś nazwał ją *glinką* iako stanowiącą zasadę glin wszelakich” dalej „o naturze tej ziemi nic pewnego nie mamy; a Davy, który ją być niedokwasem kruszcza *aluminium* przez niego nazwanego uważa, nie był w stanie otrzymać takowego dotąd”. Niektóre z „ziem” baryta, wapno, stroncyciana dają amalgamaty „dzielnością baterji galwanicznej”. W zapale dla eksperymentów Davy’ego z glinką przejawia Chodkiewicz znaczną rezerwę i nie kwapi się z szukaniem polskiej nazwy dla owego niepewnego dlań metalu *aluminium*.

Ignacy Fonberg uczeń i następca Śniadeckiego na katedrze chemii w Uniwersytecie Wileńskim w swojej „Chemii z zastosowaniem do sztuki i rzemiosł” wydanej w Wilnie r. 1827 używa nazwy *glinian*, (dla ziemi, tlenku—*glinka*), zalicza glinian do „metali ziemnych” razem z *barytem*, *stroncyanem*, *wapnianem*, *magnezianem*, *glucynem*, *itrynem* i *krzemionkiem*. Dla tlenków ma nazwy *baryta*, *stroncyciana*, *wapno*, *magnezia*, *glucyna*, *itryta*, *cyrkonia* i *krzemionka*. Wspominając doświadczenie z działaniem par potassu na glinkę podaje, że „Humphry Davy w śród pozostałej masy jeszcze niezredukowanej, postrzegal drobne ziarna szarego koloru, mające blask metaliczny które za zasadę glinki uznał i nazwał *glinianem* (*aluminium*)”. Według Bazeliusa „wystawiając *fluorek glinianu* i potassu dobrze osuszony, na

parę potassową, otrzymana masa znaczną w sobie ilość glinianu zamyka". O udanych próbach Oerstedta pisze Fonberg co następuje „Oerstedt tylko zeszłego roku ogłosił opisanie sposobu otrzymania *solnika glinianu*, przepuszczając przez rurę porcelanową, wypełnioną suchą gliną i węglem, i rozegrzaną do czerwoności, osuszoną także chlorynę. Osuszony solnik lotny może być rozłożony za pośrednictwem potassu, a w ten czas pozostały metall, po odłączeniu od reszty obcych mu części przez ciepło, z koloru i świetności do cyny przystępujący od Oerstedta uznany został za metal *glinian*".

Józef Bełza adjunkt pierwszej politechniki polskiej, która istniała w Warszawie w latach 1826—1830 w książce „O składzie ciał” czyli „Wiadomościach z chemii” (Część III obszernej „Treści nauki przyrodzenia” wydanej w Warszawie w r. 1850) skraca nazwę *glinian* na *glin*. Zresztą skróceniu ulegają i inne nazwy pierwiastków metalicznych. Powstają *wap*, *mag*, *gluc*, *itr* również *krzem*. Bełza ustala, że „pierwiastki w języku polskim nadane mają takie nazwisko aby się przypadkowość mogły”. Jeśli to prawidło zastosować do dzisiejszej polskiej nomenklatury chemicznej, to okaże

się, że ewentualnie przyjęty termin aluminium przez swoją łacińską końcówkę stałby się wyjątkiem.

W broszurce polemicznej I. Filipowicza i W. Tomaszewicza „O chemicznej polskiej terminologii” wydanej w Wilmie w roku 1856 czytamy. „Nazwiska *krzem* i *glin* tak są szczęśliwie przyjęte w naszym słownictwie i tak dobrze tłómaczą łacińskie *sillicium* i *aluminium*, że śmieszna byłoby chęć wyszczególniania się tworzyć niby lepsze, lub trzymać się dawniejszych: *krzemionek* i *glinian*".

Na zakończenie przytoczę jeszcze wiadomość zawartą w „Kluczu do chemji” I. Bańkowskiego (Wilno 1864) o zastosowaniu jakie znalazł metal Al dwa razy w owym czasie droższy od srebra. „Nie opisywaliśmy metalu wapni, bo rzadko komu zdarzy się go widzieć. To samo dawniej było z *glinem*: dobywano z gliny tego metalu bardzo mało i tylko w pracowniach chemicznych. Było tak z tej przyczyny, że dobywanie glinu kosztowało drogo. Teraz wynaleziono tani sposób dobywania *glinu* z *gliny*, i dlatego dobywają go więcej i wyrabiają z niego damskie bransolety, sprzążki i inne drobne rzeczy”.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

Ujednostajnienie znakowania wielkości fizycznych.

W celu ujednostajnienia znakowania wielkości fizycznych Ministerstwo W. R. i O. P. przeprowadziło wśród wykładowców fizykę na wyższych uczelniach ankietę, której wynik podany do wiadomości autorów podręczników i książek pomocniczych z fizyki jest ważny również i dla autorów prac chemicznych. Prosimy i naszych współpracowników o stosowanie się ile możności do tak ustalonych znaków, które poniżej podajemy:

Symbole wielkości.

Droga	<i>s</i>	Temperatura	<i>t</i>
Długość	<i>l</i>	Temp. bezwzględna . . .	<i>T</i>
Wysokość	<i>h</i>	Wsp. rozsz. liniowej . . .	α
Powierzchnia	<i>S</i>	Wsp. rozsz. objętości . . .	β
Objętość	<i>V</i>	Ilość ciepła	<i>O</i>
Czas	<i>t</i>	Ciepło właściwe	<i>c</i>
Prędkość	<i>v</i>	Sprawność	η
Przyspieszenie	<i>w</i>	Nabój	<i>q</i>
Przyspieszenie swob. sp.	<i>g</i>	Potencjał	<i>V</i>
Siła	<i>F</i>	Napięcie	<i>u</i>
Ciężar	<i>P</i>	Siła el. motor.	<i>E</i>
Masa	<i>m</i>	Natęż. pola elek.	<i>K</i>
Gęstość	<i>d</i>	Stała dielektrycz.	ϵ
Ciężar właściwy	<i>D</i>	Pojemność elektrycz. . . .	<i>C</i>
Praca	<i>L</i>	Natęż. pola magnet. . . .	<i>H</i>
Energia	<i>E</i>	Przenikliwość magnetycz-	
Moc (dzielnosc)	<i>M</i>	na	μ

Amplituda	<i>a</i>	Natężenie prądu	<i>i</i>
Okres drgań	<i>T</i>	Opór	<i>R</i>
Częstość drgań	ν	Opór właściwy	δ
Długość fali	λ	Równoważ. el. chem. . . .	<i>k</i>
Prędkość kątowna	ω	Indukcja własna	<i>L</i>
Moment bezwład.	<i>B</i>	Współcz. załamania	<i>n</i>
Ciśnienie	<i>p</i>	Ogniskowa	<i>f</i>
		Promień krzywizny	<i>r</i>
		Natężenie światła	<i>J</i>

Symbole stałych fizycznych.

Stała gazowa	<i>R</i>	Ładunek elementarny . . .	<i>e</i>
Mech. równoważnik ciepła <i>J</i>		Stała Plancka	<i>h</i>
Prędkość światła	<i>c</i>	Liczba Avogadry	<i>N</i>

Nazwy jednostek.

Wat	Amper
Kaloria	Wolt
Dżul	Om
Kulomb	

Uwaga: Tam, gdzie może zająć możliwość pomieszenia symboli oznaczonych tą samą literą należy celem odróżnienia stosować indeksy (np. T_v okres drgań).

Zarazem przypominamy, że w sprawach analogicznych istnieją już rozporządzenia następujące; Okólnik Min. W. R. i O. P. z 1 XII. 1932 Nr 177. poz. 112;—Dz. U. R. P. 1928, poz. 661, art 2-8;—Dz. U. R. P. 1930, poz. 258.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

X Międzynarodowy Kongres Chemiczny w Rzymie. Polskie Towarzystwo Chemiczne zawiadamia, że termin zgłoszeń oraz wpłacania wpisowego na X Kongres Chemiczny w Rzymie (15–21/V-1938 r.) upływa dnia 31 stycznia 1938 r.

Formularze zgłoszeń znajdują się w Sekretariacie Zarządu Głównego P. T. Ch. oraz w Zarządach Oddziałów Lokalnych (Kraków, Lwów, Poznań, Wilno, Łódź).

Zgłoszenia na formularzach oraz wpisowe należy kierować do Sekretariatu Zarządu Głównego P.T.Ch. (Warszawa, Politechnika, Polna 3, konto P.K.O. 505) nie później niż do dnia 10 stycznia 1938 r.

Polskie Towarzystwo Chemiczne nie bierze na siebie odpowiedzialności za punktualne załatwienie zgłoszeń i przekazywanie wpisowego po tym terminie.

Termin nadsyłania referatów do Rzymu upływa dnia 28 lutego 1938 r. W związku z tym P. T. Ch. zwraca się z prośbą do uczestników Kongresu zgłaszających referaty o nadsyłanie ich do Sekretariatu P. T. Ch. w nieprzekraczalnym terminie 15 lutego 1938 r.

Językami oficjalnymi na X Międzynarodowym Kongresie Chemicznym w Rzymie są języki: włoski, francuski, niemiecki, angielski. Prezydium Kongresu zgodziło się również na drukowanie prac w języku polskim, jednakże z tym warunkiem, że prace te będą zaopatrzone w obszernie streszczenia, zredagowane w jednym z języków oficjalnych.

Organizacją wyjazdu zajmuje się Polskie Biuro Podróży „Orbis”, które wyda odpowiedni komunikat.

III KONKURS Fundacji Stypendialnej im. S. A. „Radocha”. Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej im. S. A. Fabryk Chemicznych „Radocha” przy Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej przyzna nagrodę w sumie zł. 8.000. — (ósmiu tysięcy) za wykonaną samodzielnie pracę z zakresu chemii czystej lub chemii stosowanej. Kandydaci, ubiegający się o nagrodę, wnoszą podania i prace bezpośrednio do Sądu Konkursowego pod adresem przewodniczącego Sądu, dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Kandydaci muszą być obywatelami polskimi. Do nagrody mogą być przedstawione prace lub cykl prac, drukowane w języku polskim w ostatnim pięcioleciu lub jeszcze nie drukowane. Wszystkie prace muszą być przedstawione w trzech egzemplarzach. Prace przedstawione na konkurs winny być zaopatrzone w życiorys autora oraz w zaświadczenie kierownika zakładu, w którym praca była wykonana. Nie mogą być zgłaszane prace już raz gdziekolwiek nagrodzone. Sąd Konkursowy może podzielić sumę na dwie lub większą liczbę nagród.

Termin zgłaszania prac i składania egzemplarzy upływa dnia 28 lutego 1938 r. o godz. 12.

Zarząd Główny Związku Chemików Polskich komunikuje, że prace związane ze zbieraniem ewidencji Chemików z wyższym wykształceniem do mającego się ukazać „Spisu Chemików” są na ukończeniu.

Jeśliby jeszcze któryś z P. P. Chemików chciał być umieszczony w spisie, proszony jest o podanie swego imienia, nazwiska i adresu do Związku Chemików Polskich w Warszawie, ul. Krucza 38 m. 4.

Nawóz z mączki kostno-mięsnej, stosowany w ogrodnictwie a otrzymywany ze zwierząt chorych i padłych mimo wysokiej temperatury w której został wytworzony stanowi podatne podłoże dla wszelkiego rodzaju drobnoustrojów powodujących gnicię. Przy sypaniu owej mączki ręką drobne jej cząsteczki przylepiają się do skóry dostają się do wszelkich zadraśnień i pod paznokcie. Może to wywołać ciężkie i uporczywe zakażenia skóry przypominające zagnitym mięsem. Choroba ta może przybrać formę uporczywą i narazić na inwalidztwo. Stosując mączkę kostno-mięsna do uprawy ziemi nie należy brać jej od rąk a posługiwać się łopatką ręce po pracy starannie umyć ewentualnie zadraśnięcia zajadynować.

Wpływ tempa pracy na liczbę wypadków. Ze sprawozdań niemieckich związków przemysłowych dotyczących stanu bezpieczeństwa pracy w przemyśle metalowym—wynika że liczba wypadków w roku 1934 w cyfrach bezwzględnych jak również ich częstota znacznie wzrosły w porównaniu z rokiem poprzednim. Wzrost ten przypisać należy wzmoczeniu tempa produkcji wywołanemu poprawą koniunktury która rozpoczęła się w Niemczech w r. 1933, zaś w r. 1934 a złwszcza w drugim półroczu stała się zupełnie wyraźna.

W związku ze wzrostem zatrudnienia przemysł wchłonął dość znaczną liczbę robotników którzy wskutek długotrwałego bezrobocia odwykli od pracy w przemyśle oraz robotników młodych słabo obeznanych z pracą warsztatową a tym samym nieświadomych w niebezpieczeństwie pracy.

Podobne zjawisko dało się również zauważyć w Stanach Zjednoczonych i w Anglii jako ściśle zależne od poprawy koniunktury i wzmoczenia tempa pracy.

Niebezpieczeństwo skaleczenia lekkimi metalami. W nowoczesnych konstrukcjach metalowych coraz szersze zastosowanie znajdują metale lekkie jak aluminium, duralumin, elektron i inne których obróbka związana jest z nieznanym dotychczas niebezpieczeństwem.

Obserwacje wykazały że w 1–3 dni po skaleczeniu występowały w miejscu drobnej rany wyraźne procesy zapalne których następstwem były flegmony i procesy ropne. Przebieg ich był na ogół ciężki i stosunkowo drobne skaleczenia powodowały długotrwałą niezdolność do pracy nierzadko nawet stałe kalectwo.

Bliższe badania tego zjawiska wykazały że magnez zawarty w lekkich metalach działa niszcząco na tkankę zaś pokrywająca te metale warstwa tlenków jest doskonałym podłożem dla rozwoju bakterij. Ujemnych tych cech nie mają metale ciężkie jak stal żelazo nikiel itp.

Wydanie ostrych zarządzeń w kierunku niezwłocznego opatrywania skaleczeń znacznie ograniczyło liczbę zakażeń które przysparzały tak wiele niepotrzebnych strat i kłopotów.