

Arzén-meghatározás állati eredetű élelmiszerekben spektrofotometriás módszerrel

VIDÁNÉ POROSZLAY BORBÁLA ÉS SIMONFFY ZOLTÁN DR.
MÉM Állategészségügyi és Élelmiszerellenőrző Szolgálat
Élelmiszerellenőrző intézet

Érkezett: 1987. július 6.

A MÉM Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Szolgálatnak és a megyei állategészségügyi és élelmiszer-ellenőrző állomásoknak egyik feladata a vágóállatok szervei és szövetei, valamint az állati eredetű élelmiszerek arzéntartalmának rendszeres – monitoring program szerinti – vizsgálata.

Célunk olyan spektrofotometriás módszer bevezetése volt, melyet a megyei laboratóriumaink – exportellenőrző vizsgálatok céljára – alkalmazni tudnak. Az eljárást, mint az USA hivatalos módszerét a Chemistry Laboratory Guidebook-ból (1) adaptáltuk.

Arzénből a FAO/WHO ajánlása szerint (2) a naponta felvehető mennyiség testtömeg-kilogrammonként 0,002 mg, ami 60 kg-os felnőttet figyelembe véve napi 0,12 mg-nak felel meg.

Az ide vonatkozó magyar rendelet (3) szerint az állati eredetű élelmiszerekben a még engedélyezett arzénkoncentráció 0,5 mg/kg. A fotometriás módszerrel szemben támasztott követelmény az, hogy ezen mennyiség 1/5-ét, vagyis 0,1 mg/kg arzénkoncentrációt még biztonságosan meg lehessen határozni.

Saját vizsgálatok

Anyag és módszer

A vizsgálati anyag a házi és vadon élő állatok szervei és szövetei.

A vizsgálati módszer elve

A mintát 450 °C-on elhamvasztjuk, majd sósavoldatban feloldjuk. Cink hozzáadása után az oldatban levő arzénionok arzénhidriddé redukálódnak. Az arzénhidrid gáz formájában szabadul fel és ezt jóoldatban nyeletjük el. Ammónium-molibdátot adva az oldathoz heteropoli-molibdénarzenát keletkezik, mely hidrazinszulfáttal melegítve molibdén-kék komplexet eredményez. A kék szín intenzitása az arzénkoncentrációval arányos, amely spektrofotométeren 840 nm hullámhosszon mérhető.

Eszközök és anyagok:

- Kvarc- vagy platinatéglék
- Hőfokszabályozós elektromos blokkroncsoló
- Hőfokszabályozós kemence
- Arzéndesztilláló feltét a hozzátartozó 150 cm³ Erlenmeyer-lombikkal és elnyelető edénnyel
- Mérőlombik, különféle
- Pipetta, különféle
- Spektrofotométer

- Sósav-oldat, $4,5 \text{ mol/dm}^3$: 372 cm^3 cc. sósavat kétszer desztillált vízzel 1000 cm^3 -re jelig töltünk.
- Káliumjodid-oldat, 15%-os vizes oldata, sötét üvegben kell tárolni és ha már elszíneződött, nem használható fel.
- Ón-/II/-klorid-oldat, 40% -os, $4,5 \text{ mol/dm}^3$. sósavban oldva, az üveg aljára fémönt kell helyezni.
- Cink, arzénmentes, kb. $0,5 \text{ g-os}$ szemcsék. Használat előtt petroléterrel mossuk, majd $95 \text{ }^\circ\text{C-on}$ szárítsuk.
- Ólom-acetát oldat, telített: hetente frissen kell készíteni, ha opalizál, el kell önteni,
- Jód-oldat, $0,02 \text{ mol/dm}^3$: 8 g káliumjodidot és $2,54 \text{ g}$ jódot kevés vízben oldunk, majd mérőlombikban 1000 cm^3 -re töltjük desztillált vízzel. Sötét üvegben tároljuk!
- Jód-oldat, $0,001 \text{ mol/dm}^3$: a $0,02 \text{ mol/lit-es}$ jódoldatból 5 cm^3 -t mérőlombikba pipettázunk és 100 cm^3 -re töltjük. Naponta frissen kell készíteni!
- Ammónium-molibdát-oldat: $7,0 \text{ g}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ot melegítés közben 70 cm^3 cc. kénsavban oldunk, hozzáadunk 300 cm^3 desztillált vizet, hűtjük és 500 cm^3 -es mérőlombikban jelig töltjük.
- Hidrazin-szulfát-oldat: $0,3 \text{ g}$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -et desztillált vízben oldunk és 200 cm^3 -es mérőlombikban jelig töltjük.
- Pamut vatta, fémmentes.
- Magnézium-nitrát-hexahidrát 50% -os vizes oldat: 500 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t vízben oldunk és 1000 cm^3 -es mérőlombikban jelig töltjük.
- Salétromsav, 50% -os.
- Arzén standard-oldat: 1 mg/cm^3 .
- A vegyszerek a. lt. minőségűek legyenek.

A módszer leírása

A minták előkészítését és mérését az eredeti eljárás (1) szerint végezzük, de az elhamvasztás hőfokát $600 \text{ }^\circ\text{C-ról}$ $450 \text{ }^\circ\text{C-ra}$ változtatjuk.

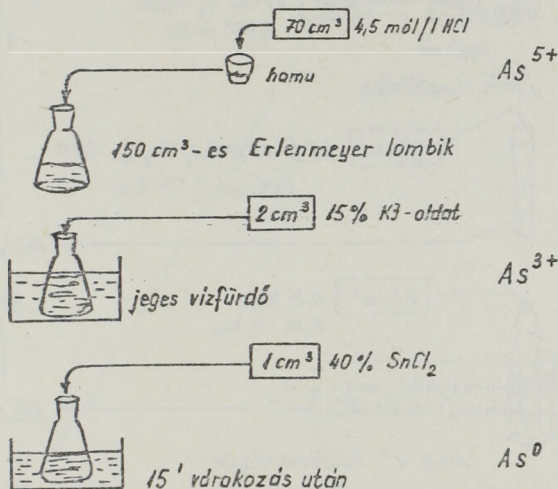
Így a hőkezelés időtartama 6 órától 10 órára módosul.

A jól homogenizált átlagmintából kvarctégelybe $10,00 \text{ g-ot}$ 2 tizedes pontossággal mérünk be. Hozzáadunk 8 cm^3 magnéziumnitrát-oldatot és szárítószekrényben $105 \text{ }^\circ\text{C-on}$ kb. 2 órán át tartjuk a mintákat, amíg beszáradnak. Ezt követően hőfokszabályozós blokkroncsolón $450 \text{ }^\circ\text{C-on}$ kezeljük a mintákat a füstölés megszűnéséig. A tégelyeket ezután hideg kemencébe helyezzük, majd fokozatosan $450 \text{ }^\circ\text{C-ra}$ emeljük a kemence hőmérsékletét. Ezen a hőfokon kb. 10 órát tartjuk a mintákat, egészen addig míg fehér vagy enyhén szürkés hamut nyerünk. A kihűlt mintákhoz 2 cm^3 50% -os salétromsavat adagolunk, blokkroncsolón a nitrózus gőzöket elűzzük és újra visszahelyezzük a hideg kemencébe a tégelyeket, és 1 órán keresztül újra $450 \text{ }^\circ\text{C-on}$ kezeljük azokat.

Az arzén meghatározáshoz speciális arzéndesztilláló feltétet készítettünk üvegtechnikussal, melynek képét és a hamvasztás utáni műveletek vázlatos folyamatát az 1. és 2. ábrán mutatjuk be.

A hamut $4,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavval mossuk át 150 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba 10 cm^3 -es részletekben úgy, hogy végtérfogat 70 cm^3 legyen. A mintákat jeges vízfürdőben hűtjük. Hozzáadunk 2 cm^3 15% -os káliumjodid-oldatot keverés mellett, majd 1 cm^3 ónklorid-oldatot és alapos keverés után a ledugaszolt lombikokat jeges vízfürdőbe helyezzük 15 percre , ami legfeljebb 30 perces időtartam lehet. Ezen idő alatt előkészítjük a desztilláló feltétet: desztillált vízzel megnedvesítjük a csiszolatokat, a közti darab szűrőjére kis vattagolyót helyezünk, melyet előzőleg telített ólom-acetát oldattal itattunk át, az elnyelető edény-

A spektrofotometriás módszer vázlata

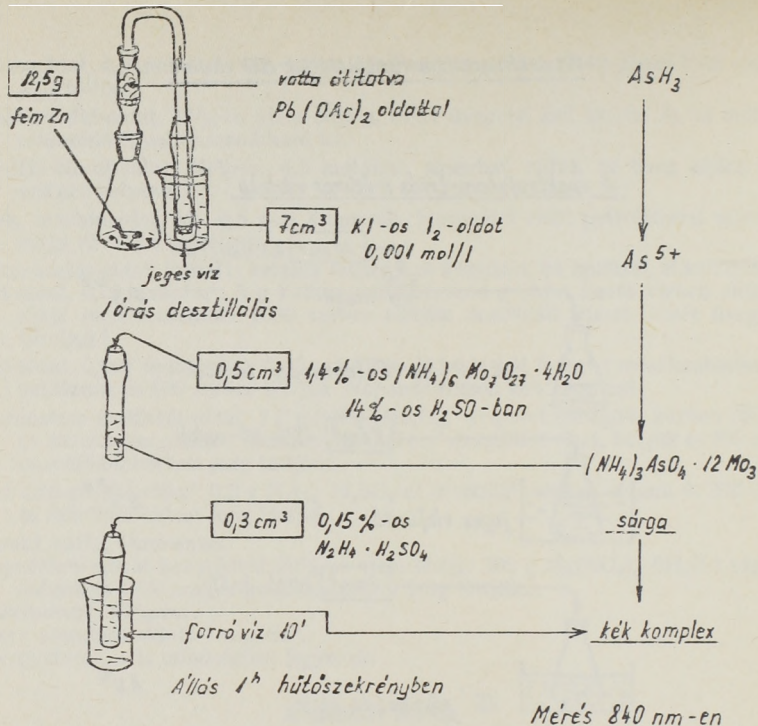


Desztillálás

1. ábra

be 7 cm³ 0,001 mól/liter koncentrációjú jóddoldatot mérünk be és jeges vízfürdőbe állítjuk. Amikor a 15 perc várakozási idő letelt, az Erlenmeyer-lombikba 12,5 g cinket dobunk és ráhelyezzük a desztilláló feltétet olyan gyorsan, ahogy lehetséges! A desztillálást 1 órán keresztül folytatjuk. Ezt követően az elnyelető csövet kiemeljük az elnyelető edényből és 1–2 perc várakozás után 0,5 cm³ ammónium-molibdát-oldatot adunk hozzá és erőlyesen rázogatójuk. Ezután 0,3 cm³ hidrazin-szulfát-oldatot pipettázunk az edénybe, rázzuk, dugóval zárjuk az edényt és 10 percre forrásban levő vízbe helyezzük a mintákat. Innen jeges vízfürdőbe kerülnek az edények, de előbb a dugókat meg kell lazítani. Mérés előtt a mintákat egy órán keresztül hűtőszekrényben tartjuk. A spektrofotometriás mérést 840 nm-es végezük, vak-oldattal szemben.

A kalibrációs egyenest arzént nem tartalmazó szarvasmarhamájhoz történt hozzáadással készítjük. Legalább 3 párhuzamos bemérést kell készíteni. 10 g máj-mintához 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 és 10,0 µg-nak megfelelő arzén standard-oldatot pipettázunk és végigvezetjük az előkészítési és a meghatározási műveleteken, majd leolvassuk az abszorbanciákat. A kalibrációs egyenes egyenletét a legkisebb négyzetek módszerével számoljuk ki.



2. ábra

A módszer értékelése

Az előkészítési művelet során a magnézium-nitrát adagolásával akadályozzuk meg az arzénvesztést. A módszer megbízhatóságáról visszanyerési kísérletekkel győződünk meg. 5 g ismert arzénkoncentrációjú szarvasmarha-májmintához 0,02 és 0,10 mg/kg koncentrációban arzén standard-oldatot adagoltunk és a mintákat a fentiek szerint készítettük elő. Ezt követően folyamatos hidridképzésen alapuló atomabszorpciós spektrofotometriás mérésrel határozzuk meg a minták arzéntartalmát. Öt-öt párhuzamos mérést végeztünk és a visszanyerési százalékokat, azok szórását, valamint a terjedelmet az 1. táblázatban foglaltuk össze.

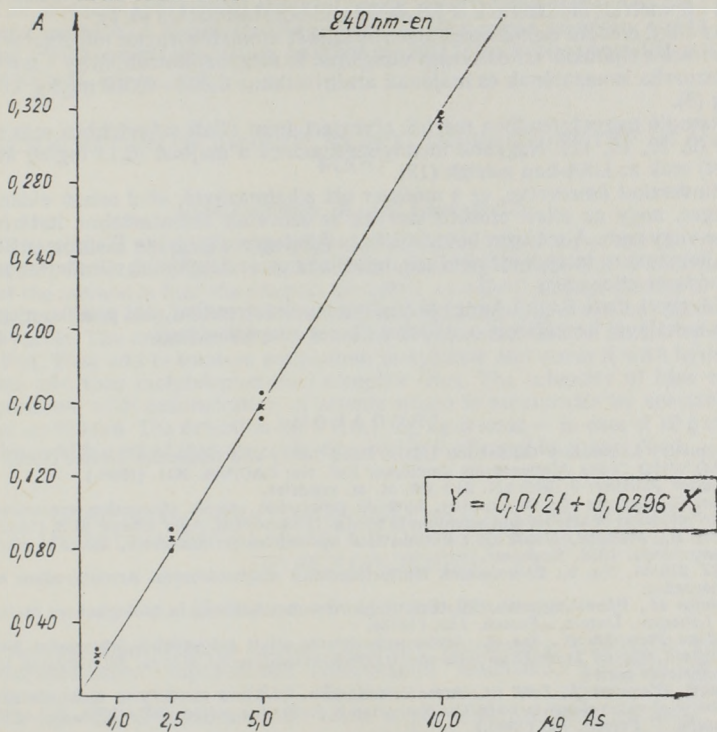
1. táblázat

Arzén-visszanyerési kísérletek szarvasmarhamáj esetén AAS módszerrel

As hozzáadás $\mu g/g$	Visszanyerés %-a	Terjedelem
0,020	106,8 \pm 7,8*	90,9 – 127,3
0,100	99,6 \pm 2,5*	95,7 – 106,5

Megjegyzés: * 5 mérés átlaga és a középérték hibája.

Kalibrációs egyenes a spektrofotometriás módszerhez



3. ábra

A visszanyerési százalékok jónak mondhatók, gyakorlatilag veszteség nem lép fel az előkészítés folyamán. A 0,02 mg/kg-os hozzáadásnál a szórásérték háromszor nagyobb, mint a 0,10 mg/kg-os szinten. Tam és Lacroix (4) 1 g porított szarvasmarhamájhoz 200 ng arzént adott és $105,8 \pm 3,1\%$ -os volt a visszanyerése szárazhamvasztásos minta-előkészítést alkalmazva.

A spektrofotometriás mérés főbb lépéseit az 1. ábrán szemléltetjük, melyen figyelemmel kísérhetjük az arzén oxidációs fokának változásait is. A kalibrációs egyenest a 2. ábrán mutatjuk be.

A kalibrációs egyenes egyenlete

$$y = 0,0121 + 0,0296 x, \text{ ahol}$$

y = A = abszorbancia

x = arzéntartalom µg-ban.

Az abszorbancia-értékek mérésnél a vakoldat az arzént nem tartalmazó máj-minta volt. A kalibrációs egyenesről leolvasható, hogy az 1,0 µg arzéntartalomhoz kb. 0,04 A érték tartozik, mely érték alatt biztonságos leolvást nem lehet elérni (5, 6).

10 g anyag bemérésénél ez 0,1 mg/kg arzéntartalomnak felel meg, tehát ez az érték egyben a kimutathatósági határ is. Gyakorlatilag az ezüst-dietil-ditiokarbamátos fotometriás módszernek is 1,0 μg As a kimutatási határa (6, 7).

Az állati eredetű élelmiszerek arzéntartalmát atomabszorpciós folyamatos hidridgenerációs eljárással rendszeresen vizsgáljuk és megállapítottuk, hogy a sertés és szarvasmarha izomzatának és májának arzéntartalma 0,003–0,010 mg/kg között mozog (8).

Hasonló nagyságrendben mértek arzéntartalmat állati szövetekben más szerzők is (9, 10, 11, 12). Nagyobb mennyiségű arzént a májban (0,19 mg/kg átlagértéket) csak az USA-ban mértek (13).

Mindezeket összevetve, ez a módszer ott alkalmazható, ahol annak eldöntése szükséges, hogy az állati eredetű szervek és szövetek arzéntartalma határérték alatti-e vagy nem. A módszer bevezetését az Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomásokon tartjuk időszerűnek, mivel az exportvizsgálatok ellenőrzése során ez a módszer elfogadott.

Köszönet illeti Banka Ágnes technikus munkatársunkat, aki pontos, megbízható munkájával hozzájárult a módszer sikeres adaptálásához.

I R O D A L O M

- (1) Chemistry Laboratory Guidebook USDA Food Safety and Inspection Service (1983).
- (2) FAO/WHO Codex Alimentarius Commission Ref. No: CAC/Vol. XII. (1986.)
- (3) *Magyar Közlöny*: 8/1985. (X. 21.) Eü. M. sz. rendelet.
- (4) Tam G., Lacroix G.: Dry ashing, hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium in foods, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65 3, (1982.)
- (5) Upor E., Mohalné, Novák Gy.: Fotometriás nyomelemzési módszerek, Műszaki Könyv Kiadó, 1978. Budapest.
- (6) MSZ 279/84. No. 9.: Élelmiszerek fémtartalmának meghatározása. Arzéntartalom meghatározása.
- (7) Woidich H., Pfannhauser W.: Photometrische Arsenbestimmung in biologischem Material, Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 159, (1975).
- (8) Vidáné Poroszlav B., Sas B.: Arzénmeghatározás állati szövetekből folyamatos hidridképzésen alapuló atomabszorpciós spektrometriás módszerrel. Magyar Állatorvosok Lapja (Megjelenés alatt.)
- (9) Vos G., Teeuwen J., Delft W.: Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of swine slaughtered in The Netherlands during the period 1980–1985, Z. Lebensm. Unters. – Forsch. 183 (1986.)
- (10) Förschner, E., Wolf H.: Feststellung des Gehalters an Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber in Lebensmitteln tierischer Herkunft, insbesondere Innereien, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 1977, Bonn.
- (11) Holm J.: Vereinfachte Aufschlussmethode und Messtechnik zur Bestimmung von Blei, Cadmium und Arsen in tierischen Geweben mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Fleischwirtschaft. 58 (1978).
- (12) Grössmann G.: Arsengehalte in Lebern, Nieren und Fleisch von Mastschweinen bei normaler Fütterungsweise, Arch. Lebensmittelhyg. 32 (1981.)
- (13) Doyle J., Spaulding J.: J. Anim. Sci. 47 (1978).

ARZÉN-MEGHATÁROZÁS ÁLLATI EREDETŰ ÉLELMISZEREKBŐL SPEKTROFOTOMETRIÁS MÓDSZERREL

Vidáné Poroszlav Borbála és Simonffy Zoltán

Szerzők olyan spektrofotometriás arzénvizsgálati módszert adaptáltak a Chemistry Laboratory Guidebook-ból, mely az USA-ban hivatalos. A módszer lényege, hogy a mintát 450 °C-on elhamvasztják és sósavoldatban feloldják. Cink hozzáadása után az oldatban levő arzénionok arzénhidriddé redukálódnak. Az arzénhidrid gáz formájában szabadul fel és ezt jóddoldatban nyeletik el. Ammónium-

molibdátot adva az oldathoz heteropoli-molibdén-arzenát keletkezik, mely hidrazin-szulfáttal melegítve molibdén-kék komplexet eredményez. A kék szín intenzitása az arzénkoncentrációval arányos, amely spektrofotométeren 840 nm hullámhosszon mérhető. A kimutathatósági határ – 10 g minta bemérése esetén – 0,1 mg/kg arzénkoncentráció, amely az állati eredetű termékekben engedélyezett koncentrációnak 1/5-e.

DETERMINATION OF ARSENIC BY SPECTROPHOTOMETRY IN ANIMAL FOOD

Vida-Poroszlai, B. and Simonffy Z.

The authors adopted a spectrophotometry determination of arsenic from the Chemistry Laboratory Guidebook which method is legal in the U.S.A. The main point of the method is that the samples are ashed on 450 °C and are diluted in distilled water. Then they add to solution zinc and the arsenic ions will be reduced arsenic hydride. The arsenic hydride is released as gas and it will be absorb by iodine-solution. They add to solution ammonium molybdate and warm it with hydrazine-sulfate and then molybdenum-blue complex rises. The intensity of blue color is proportional with concentration of arsenic which is measurable by spectrophotometer on 840 nm. The detection-limit is 0,1 mg/kg arsenic – in case of 10 g samples – this is fifth part of that concentration which is allowed in animal food.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В ПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Б. Порослаи Виданэ и З. Шимонфи

Авторы адаптировали метод Chemistry Laboratory Guidebook спектрофотометрического определения содержания мышьяка, который является официальным методом в США. Сущность метода заключается в озолении пробы при 450°C и растворении золы в растворе соляной кислоты. После добавления цинка, имеющиеся в растворе ионы мышьяка редуцируют в гидрид мышьяка. Гидрид мышьяка освобождается в форме газа и поглощается раствором йода. При добавлении к раствору молибдата аммония образуется мышьяковистый гетерополимолибден, который при подогревании с гидразин-сульфатом образует комплекс молибденового голубого. Интенсивность голубой окраски пропорциональна концентрации мышьяка, которая измеряется на спектрофотометре при длине волны : 840 нм. Предел выявления при навеске пробы 10г – равняется концентрации мышьяка : 0,1 мг/кг, что составляет 1/5-ю от предельно-допустимой концентрации в продуктах животного происхождения.

ARSENBESTIMMUNG IN TIERISCHEN LEBENSMITTELN MIT SPEKTROPHOTOMETRISCHEN METHODES

Vidáné Poroszlai, B. und Simonffy, Z.

Verfasser haben die in den USA amtliche spektrophotometrische Arsen-Bestimmungsmethode aus dem Chemisty Laboratory Guidebook adaptiert. Die Methode ist so konzipiert, daß die Probe bei 450 °C verascht und danach in Salz-

säurelösung aufgelöst wird. Beim Zusatz von Zink werden die sich in Lösung befindenden Arsenionen zum Arsenhydrid reduziert. Das Arsenhydrid wird in Gasform freigesetzt, das in einer Jodlösung absorbiert wird. Unter Zusatz von Ammoniummolybdat entsteht Heteropolimolybdenarsenat in der Lösung, das bei Erwärmung mit Hydrazinsulfat zu Molybden-Blau-Komplex führt. Die Intensität der Blaufarbe ist mit der Arsenkonzentration proportional, die bei 840 nm spektrometrisch gemessen werden kann. Die Nachweisgrenze ist bei 10 g Einwaage 0,1 mg Arsenkonzentration, die 1/5 der in tierischen Produkten zulässigen Konzentration beträgt.

HAZAI LAPSZEMLE

Összeállította: Molnár Pál

- Hoffmann I. és Princz P.:* Automatikus vízminőség-ellenőrző készülék alkalmazása a környezetvédelemben. Magyar Kémikusok Lapja 42 (1987) 3, 326 – 330
- Paál T.:* Automatizált analitikai módszer alkalmazása az előírt minőség-ellenőrző eljárás helyett. Magyar Kémikusok Lapja 42 (1987) 9, 337 – 340
- Lékó L-né:* Minőségszabályozás az Egri Dohánygyárban. Dohányipar (1987) 4, 148 – 150
- Sohár P-né, Domoki J. és Borszéki B.:* Néhány gondolat az adalékanyag-szabvánnyal kapcsolatban. Élelmészeti Ipar 41 (1987) 11, 407 – 408
- Kismarton K.:* Az élelmiszerek nemzetközi szabványosításának helyzete, Élelmészeti Ipar 41 (1987) 11, 409 – 115
- Fábrí I.:* Mikrobiológiai ökológia: az élelmiszer-mikrobiológiai minőség-ellenőrzés alapja, Élelmészeti Ipar 41 (1987) 12, 461 – 464
- Böröczné Szabó M. és munkatársai:* Az atomabszorpciós spektrofotometria szerepe és jelentősége az élelmiszerek fémtartalmának meghatározásában, Élelmészeti Ipar 41 (1987) 12, 465 – 407
- Erős I., Ugriné Hunyadvári É. és Selmezi B.:* Gyógyszerformák minősítése reológiai mérés technikával I. A diszperz rendszerek reológiai vizsgálata, Magyar Kémikusok Lapja 42 (1987) 10, 367 – 373
- Erős I., Ugriné Hunyadvári É. és Selmezi B.:* Gyógyszerformák minősítése reológiai mérés technikával II. Koherens rendszerek (kenőcsök, krémek, paszták) reológiai vizsgálata. Magyar Kémikusok Lapja, 42 (1987) 11, 401 – 409
- Erős I., Ugriné Hunyadvári É. és Selmezi B.:* Gyógyszerformák minősítése reológiai mérés technikával III. Gyógyszerformák reológiai tulajdonságainak normalizálása, Magyar Kémikusok Lapja 42 (1987) 12, 448 – 452
- Boros L., Györi I. és Vargáné Gerencsér E.:* Gyártmányfejlesztés II. Hazai helyzet, felmérése, Dohányipar (1987) 4, 124 – 131
- Szűcs E. és munkatársai:* Növendék hízóbikák izmainak húsminőségi tulajdonságai Húsipar 36 (1987) 4, 161 – 167
- Váncsa J.:* Az agrártermelés minőségi programja, Magyar Mezőgazdaság 43 (1988) 1, 2–4
- Lehoczkiné Tarnai J.:* Fertőtlenítőszer hatóságának vizsgálata, Konzerv- és Paprikaipar (1987) 4, 139 – 143
- Buglyó T. és munkatársai:* Almafeldolgozás technológiája és minőségi kérdései a „Nyírség” Konzervipari Vállalatnál, Konzerv- és Paprikaipar (1987) 4, 1955 – 160