

Aktivációs analízis az élelmiszeralitkában VII.

VANÁDIUMMEGHATÁROZÁS INAA MÓDSZERREL NÖVÉNYI MINTÁKBAN

SZABÓ S. ANDRÁS*, KAJ HEYDORN** ÉS ELSE DAMSGAARD**

*Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Élelmiszerkémiai Tanszéki Csoport, Budapest

**Risø, National Laboratory, Isotope Division, Roskilde, Denmark

Érkezett: 1987. december 23.

Cikksorozatunkat 1977-ben indítottuk azzal a céllal, hogy bemutassuk az aktivációs analitikai (AA) mérés technika élelmiszervizsgálatokra történő felhasználhatóságát. Itt szeretnénk kiemelni, hogy az AA fogalmát a szélesebb értelemben használjuk, azaz nem csupán azokat a módszereket tárgyaljuk itt, amelyek a besugárzás következtében fellépő magreakciókban keletkező radioaktív izotópok sugárzásának, vagy a magreakciókat kísérő prompt sugárzás mérésén alapulnak. Ide soroljuk azokat az eljárásokat is, amikor a részecskével vagy fotonokkal történő besugárzás következtében keletkező, indukált sugárzás nem magreakció, hanem gerjesztés eredménye (1).

Az I. részben (2) az AA elvi alapjait ismertettük, a II. részben (3) egyes mikroelemek neutronaktivációs méréséről közöltünk adatokat. A III. részben (4) a makroelem-összetétel radioaktivációs mérési lehetőségeit tárgyaltuk, a IV. részben (5) pedig a prompt neutronaktivációs technika alkalmazhatóságát mutattuk be a fehérje- és börtartalom meghatározására. Az V. részben (6) a röntgenemissziós, analízis, a VI. részben (7) pedig a töltött részecskével történő aktiválás lehetőségeit ismertettük.

Cikksorozatunk folytatódik, s bemutatásra kerülnek az AA eddig még nem ismertett eljárásai, módszerei is. Jelen dolgozatunkban az INAA (instrumental neutron activation analysis) mérés technikával történő vanádium-meghatározás témakörét tárgyaljuk. Az ismertetésre kerülő roncsolásmentes módszer egyébként nagy érzékenységű vanádium meghatározást tesz lehetővé, s talajminták vanádium-tartalmának mérése is alkalmas (8), (9), (10).

Itt – e dolgozat keretében – nem kívánunk részletesen foglalkozni a vanádium biológiai szerepével s táplálkozásélettani jelentőségével. Azt azonban feltétlenül kihangsúlyozni kívánjuk, hogy 1971 óta a vanádiumot az esszenciális mikroelemek közé soroljuk (11), (12). A mezőgazdasági termékek és élelmiszerek vanádium koncentrációja mérésének fontosságát egyébként a takarmányozás-fiziológiai és táplálkozásbiológiai szempontokon kívül az ökológiai-környezetvédelmi kérdés is indokolja, mivel pl. a hőerőművek légszennyező emissziójából adódóan a vanádium viszonylag nagy mennyiségben jut az atmoszférába, majd onnan a trofikus lánc elemeibe (13).

Anyag és módszer

Vizsgálataink során különböző növényi minták vanádiumtartalmát határoztuk meg légszáraz anyagból. Aprítás és homogenizálás után a mintákat polietilén kapszulákba csomagoltuk. Egy-egy minta tömege 0,2–0,3 g volt. Előzetes kémiai kezelésre nem került sor, mivel az alkalmazott mérés technika roncsolásmentes AA.

A kapszulákat konténerben juttattuk el kb. 15 m/s sebességű csőposta segítségével a mérőhelytől mintegy 300 m-re levő besugárzó helyre, azaz a reaktorba. A felaktiválást a risői Nukleáris Kutatócentrum (National Laboratory) DR–3

elnevezésű reaktora aktív zónájában végeztük, majd a minták γ -spektrometriás mérésére 8 ezer csatornás analizátorral (Nuclear Data) összekapcsolt félvezető Ge(Li) detektor szolgált.

A vanádiumtartalom meghatározása az $^{51}\text{V}/n$, $\gamma/^{52}\text{V}$ magreakció alapján történt. A reakció főbb jellemzőit, valamint a fontosabb besugárzási és mérési paramétereket az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Az $^{51}\text{V}/n$, $\gamma/^{52}\text{V}$ reakció ill. a mérőrendszer főbb jellemzői

az $^{51}\text{V}/n$, $\gamma/^{52}\text{V}$ reakció befogási hatáskeresztmetszete	4,9 barn
az ^{51}V stabil izotóp előfordulása természetben	99,46 %
az ^{52}V izotóp jellemző γ -energiája	1,4342 MeV
az ^{52}V izotóp felezési ideje	3,76 perc
besugárzó termikus neutronfluxus	$2,510^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
besugárzási idő	10 s
hűtési idő	240 s
mérési idő	300 s
a Ge(Li) detektor ^{60}Co -ra vonatkozó energiafelbontása	1,61 keV
a γ -spektrum energiakalibrációja	0,4 keV/csatorna

Vizsgálati eredmények s az eredmények értékelése

A roncsolásmentes vanádium meghatározást az a tény teszi lehetővé, hogy az $^{51}\text{V}/n$, $\gamma/^{52}\text{V}$ reakciónak viszonylag nagy a hatáskeresztmetszete, a keletkező ^{52}V izotóp felezési ideje pedig rövid. Így a rövid, mindössze 10 s ideig tartó felaktiválás is jelentős fajlagos vanádium-aktivitást eredményez. A felaktiválási időt egyébként azért választottuk ilyen rövidre, hogy a vanádium meghatározását a hosszú felezési idejű izotópok (pl. ^{23}Na , ^{42}K) ne zavarják. A hűtési időt – azaz a felaktiválás befejezése s a γ -spektrometriás mérés megkezdése közötti időt – a távolság, a csőposta sebessége, valamint a konténer bontásának ill. a minta mérőrendszerbe való helyezésének időszükséglete határozta meg.

A felvett γ -spektrumokat számítógéppel értékeltük ki a Covell módszer szerint, az azonos ideig aktivált V-standarddal történő összehasonlítás alapján. A kvantitatív vanádium meghatározás határa kb. 10 ng-nak adódott.

A különböző szennyezettsgű területekről származó légszáras növényi minták közül a legkisebb mért vanádium koncentráció $0,60 \pm 0,16 \text{ mg/kg}$ volt, a maximális érték pedig $11,7 \pm 1,2 \text{ mg/kg}$. Általában elmondható, hogy a növények száraz- anyagra vonatkozóan nagyságrendileg többnyire 1 mg/kg körüli koncentrációban tartalmaznak vanádiumot, mint ezt a 2. táblázat adatai is bizonyítják (14). A táblázatban az AA-ben standard referencia-anyagként használatos minták vanádium koncentrációja látható.

2. táblázat

Növényi referencia-anyagok vanádiumtartalma (légszáras állapotban)

Minta	a minta jele	Deklarált vanádiumtartalom $\mu\text{g/kg}$
Paraj	SRM 1570	1060 ± 170
Kelkáposzta	IBS Bowen's kale..	341 ± 25
Gyümölcsfalevél	SRM 1571	598 ± 32
Paradicsomlevél	SRM 1573	1300 ± 200

Az mindenesetre tény, hogy ha a takarmány- és élelmiszer-növények V-koncentrációja jelentősen több, mint 1 mg/kg sz. a., úgy külső kontamináció valószínű. Vaccarino és mtsai (15) pl. megállapították, hogy egy széntüzelésű hőerőmű környékén az erőműből származó hamu magas V-tartalma toxikus hatású volt a közelben termesztett szőlőre, citromra, zöldségfélékre. A nekrotikus levél-szövetek V-tartalma elérte a 200 mg/kg értéket is. MacNicol és Beckett közlése (16) szerint pedig a káposzta esetében 50%-os terméscsökkenés figyelhető meg, ha a levélzet V-koncentrációja meghaladja a 6 mg/kg-ot.

Élelmiszerek vanádiumtartalma

Bár a vanádium élettani szerepe s a szükségleti érték is meglehetősen vitatott, az bizonyosnak tűnik, hogy fontos szerepe van a lipid-anyagcserében, gátolja a koleszterin bioszintézisét s jelenléte csökkenti a fogszuvasodás előfordulását. Valószínűleg szerepe van a csontozat s a fogak Ca-ellátottságának biztosításában is.

Néhány élelmiszer vanádium koncentrációjáról a 3. táblázat tájékoztat (17). Bár az állati testszövetek V-koncentrációja – a vanádium rossz felszívódása miatt – általában jelentősen alacsonyabb, mint a növényeké, megemlítendő, hogy a tengeri puhatestűek sok vanádiumot tartalmaznak. A kagylókban pl. a tengervízhez képest 1000–5000-szeresére dúsul a vanádium (18).

Egyes élelmiszerek átlagosnak tekinthető vanádiumtartalma

3. táblázat

Élelmiszer	Vanádiumkoncentráció	
	mg/100 g eredeti anyag	mg/kg szárazanyag
Fejes saláta	0,0104	2,00
Paraj	0,0080	1,18
Sárgarépa	0,0105	0,91
Zöldborsó	0,0036	0,14
Fogyasztói tej	0,00007	0,006
Marhamáj	0,002	0,07

Megemlítjük, hogy a V meghatározására nagyon jól alkalmazható az ún. ICP-technika is. A Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetemen évek óta folytatott stimulációs kísérleteinkhez kapcsolódóan pl. 1987-ben retek, cékla és paradicsom V-tartalmának meghatározására is sor került. A méréseket a Kémia Tanszékről Fodor Péter végezte, a vizsgálatok adatait a 4. táblázat mutatja.

Az élelmiszerekből és ivóvízből naponta felvett vanádium mennyisége 1 mg körüli érték. A béltraktusból a vanádium igen rosszul szívódik fel, a szervezetbe jutó vanádiumnak mintegy 99%-a a bélsárral távozik (19).

A vizsgált retek, cékla és paradicsom minták V-tartalma

4. táblázat

Minta	Vanádiumkoncentráció		
	µg/g hamu	µg/kg eredeti anyag	µg/kg szárazanyag
Retek	3,20–9,13	45,7–130,4	914–2608
Cékla	4,25–8,99	38,6–81,7	424–898
Paradicsom	1,18–3,73	13,1–41,4	208–657

Hiányától – kiegyensúlyozott, változatos táplálkozás esetén – nem kell tartani, a táplálékkal felvett mennyiség biztosan fedezi a 0,2 mg-ra becsülhető átlagos napi szükségletet. A vanádiumnak egyébként meglehetősen alacsony a toxikussági határértéke, s 5 mg/kg koncentráció felett már mérgező a szerkezetre (20). Így küszöbértéke jelentősen alacsonyabb, mint a többi esszenciális nehézfém.

Következtetések

1. Az alkalmazott INAA mérés technika – az adott mérési paraméterek mellett – az élelmiszermintákban nagy érzékenységgű, roncsolásmentes vanádiumtartalom meghatározást tesz lehetővé.
2. Miután a kvantitatív vanádium meghatározás határa az adott vizsgálati módszerrel kb. 10 ng, így még nagyobb kis tömegű mintákban is lehetséges a mg/kg tartománynál jelentősen kisebb V-koncentrációk megbízható mérése.
3. Az újabb kutatási eredmények szerint a vanádium az emberi szervezet számára a létfontosságú elemek közé sorolható, hiánya azonban nem egyoldalú, arányaiiban kiegyensúlyozott táplálkozás esetén nem fordul elő. Esetenként azonban – külső kontamináló hatás következtében – a növényi eredetű élelmiszerek V-tartalma már elérheti a toxikusnak minősíthető szintet.

I R O D A L O M

- (1) Szabó S. A.: Aktivációs analízis az élelmiszer-kémiában. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1986.
- (2) Szabó A., Bogács J., Gundorin A. N., Kovács Z.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. Élelmiszervizsg. Közl., 23(5–6), 224–229, 1977.
- (3) Szabó A., Bogács J., Mihályi É.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. II. Élelmiszervizsg. Közl., 25(3–4), 61–64, 1979.
- (4) Szabó S. A., Gundorin A. N.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. III. Élelmiszervizsg. Közl., 28(4), 184–186, 1982.
- (5) Szabó S. A., Szaszn L. I.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. IV. Élelmiszervizsg. Közl., 28(5), 227–233, 1982.
- (6) Szabó S. A., Kiss B., Liszovinyé Gacsályi M., Török G.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. V. Élelmiszervizsg. Közl., 32(4), 204–214, 1986.
- (7) Szabó S. A., Szaszn L. I.: Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. VI. Élelmiszervizsg. Közl. (megküldve)
- (8) Szabó S. A.: INAA determination of vanadium in soil and plant samples. Proc. „New results in the research of hardly known trace element and the analytical problems of trace element research” Symposium, Budapest, University of Horticulture, June 30–July 2, 1986.
- (9) Szabó S. A., Damsgaard E., Heydorn K.: Vanádium meghatározás INAA mérés technikával talaj- és növénymintákban. Izotóptechnika, 29(4), 279–282, 1986.
- (10) E. Damsgaard, K. Heydorn, A. S. Szabó: Determination of vanadium in soil and plant samples using a nondestructive nuclear technique. Int. Agrophysics, 2(4), 341–343, 1986.
- (11) K. Schwarz: Elements newly identified as essential for animals. Proc. Nucl. Act. Techn. in the Life Sciences, 10–14 Apr., 1972, Bled, Yugoslavia, IAEA, Vienna, p. 3–22, 1972.
- (12) Anke M., Groppe L., Kostka T.: Die biologische Bedeutung des Vanadiums für den Wiederkauer. In: Anke M. et al.: Mengen und Spurenelemente, Karl Marx Univ., Leipzig, p. 451–467, 1984.
- (13) Regiusné Mócsényi Á., Györi D., Szabó S. A.: Mikroelemek a mezőgazdaságban. II. kötet, Stimulatív mikroelemek, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1988.
- (14) K. Heydorn, E. Damsgaard: Evaluation of botanic reference materials for the determination of vanadium in biological samples. J. Radioanal. Chem., 69, 131–146, 1982.
- (15) V. Varcarino, G. Cimino, M. M. Tripodo, G. Laguna, L. Giudice, R. Matarese: Leaf and fruit necroses associated with vanadium rich ash emitted from a power plant burning fossil fuel. Agriculture, Ecosystems and Environment, 10, 275–283, 1983.
- (16) R. D. MacNicol, P. H. T. Beckett: Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. Plant and Soil, 85, 107–129, 1985.
- (17) H. J. M. Bowen: Environmental chemistry. Vol. 2. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1982.
- (18) Körös E.: Bioszervetlen kémia. Gondolat Kiadó, Budapest, 1980.
- (19) K. Heydorn: Neutron activation analysis for clinical trace element research. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.
- (20) Pais I.: A mikrotápanyagok szerepe a mezőgazdaságban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1980.

AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS AZ ÉLELMISZER-ANALITIKÁBAN VII.
VANÁDIUM-MEGHATÁROZÁS INAA MÓDSZERREL NÖVÉNYI
MINTÁKBAN

Szabó S. András – K. Heydorn – E. Damsgaard

A vanádium-meghatározás alapja az $^{51}\text{V}/n, \gamma/^{52}\text{V}$ magreakció. Az ^{52}V izotóp felezési ideje 3,76 perc, jellemző γ -energiája 1,4342 MeV. A mintákat 10 másodpercig $2,5 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ termikus neutronfluxusban aktiválták, mérésre 1,61 keV energiáfelbontású Ge(Li) detektor szolgált. A kvantitatív meghatározási határ kb. 10 ng.

ACTIVATION ANALYSIS IN FOOD ANALYSIS VII.
DETERMINATION OF VANADIUM CONTENT BY INAA
METHOD IN VEGETABLE SAMPLES

Szabó, S. A., Heydorn, K., Damsgraad, E.

The base of determination of vanadium is vanadium – $^{51}\text{V}/n, \gamma$ vanadium – ^{52}V nuclear reaction. The half – period of vanadium – ^{52}V is 3,76 minutes, typical γ – energy is: 1,4342 MeV. The samples were activated in $2,5 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ thermal neutron by 10 sec, and were measured by Ge/Li detector with 1,61 KEV energy-decomposition. The quantity determination limit is 10 ng.

АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В АНАЛИТИКЕ
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ VII.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ INAA В
ПРОБАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. Сабо Ш., К. Хейдорн и Э. Дамшгаард

Основой определения ванадия является ядерная реакция $^{51}\text{V}/n, \gamma/^{52}\text{V}$. Время распада изотопа ^{52}V – 3,76 минут, характерная γ – энергия – 1,4342 MeV. Пробы активировали 10 секунд в термическом нейтронфлюксе $2,5 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, измерение проводили с помощью Ge/Li/ детектора с разложением энергии: 1,61 keV. Граница количественного определения составляла прибл. 10 наногрaмм.

AKTIVATIONSANALYSE IN DER LEBENSMITTELANALYTIK VII.
BESTIMMUNG VON VANADIUM IN PFLANZLICHEN PROBEN MIT
DER INAA-METHODE

Szabó, S. A., K. Heydorn und E. Damsgaard

Die Grundlage für die Vanadiumbestimmung ist die Kernreaktion $^{52}\text{V}/n$ und $\gamma/^{52}\text{V}$. Die ^{52}V -Isotop hat eine Halbwertszeit von 3,76 min und eine charakteristische γ -Energie von 1,4342 MeV. Die Proben wurden 10 sec einem thermischen Neutronfluß von $2,5 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ aktiviert. Der Messung diente ein Ge(Li) Detector mit einer Energieauflösung von 1,61 keV. Die quantitative Bestimmungsgrenze beträgt etwa 10 ng.