

Gyors eljárások fémek meghatározására élelmiszerekben komplexképző anyagokkal. IV. Cink-tartalom meghatározása

SPANYÁR PÁL, TIMÁR JUDIT ÉS DEMEL ERVINNÉ

Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet, Budapest

Érkezett: 1961. február 6.

A magyar szabvány (MSz 3611) a cinket élelmiszerekben mérgező anyagnak tekinti és megtűrt mennyiségét 50 mg/kg-ban határozza meg. A cink-tartalom megállapítására ennek ellenére a legritkább esetben került sor. Ellentétben ugyanis a korábbi helyzettel, az utolsó időben az élelmiszer mind a technológiai folyamat során, mind a csomagolás révén cinkkel ritkán szennyeződhetik és így ennek ellenőrzése csak kivételes esetben vált szükségessé. Hasonló a helyzet a külföldi országokban is. Ez lehet ugyanis az oka annak, hogy az élelmiszerekben foglalt cink meghatározására a viszonylag régi és körülményes előírások (1, 2, 3,) vannak érvényben, holott egyéb fémtartalom (pl. Cu, Pb) meghatározása az utolsó években jelentékeny fejlődést mutat.

A magyar szabvány-előírás (MSz 3611, 3612), az angol (1) és amerikai (2) — szerintük is elavult (4) — előírásokkal közel egykorú és azonos értékű. Hátránya, hogy hamvasztással készíti elő a cink meghatározást, ami az egész eljárást nagyon meghosszabbítja. A cink meghatározását ditizonnal titrimetriáson végzik. Ennek előnye, hogy műszer nélkül, tehát minden ellenőrző laboratóriumban végezhető. Kár, hogy a ditizonos titrálással általában a szubjektív tévedésre nagyobb a lehetőség. Emellett a ditizonos titrálás általában hosszadalmas, mert minden reagens részlet hozzáadását erős rázásnak kell követnie. Kísérletünkből kiderült, hogy a cink-ditizonos titrálásnál különösen hosszabb és érellyesebb rázás szükséges, melynek elmulasztása félrevezethető eredményeket adhat.

Mindezek a körülmények arra indítottak, hogy az élelmiszerben levő fém-nyomok meghatározására szolgáló vizsgálatok felülvizsgálata során a cink-tartalom egyszerű és gyors meghatározásával is foglalkozzunk.

Az erre vonatkozó vizsgálatok eredményeit máshol (5) közzöltük. E vizsgálatokból kiderült, hogy az erre vonatkozó kutatások rendkívül gyérek, az előírások céljainkra nem megfelelőek. Ezért a korábbi irodalmi tapasztalatok (6, 7, 8) felhasználásával új vizsgálati módszert dolgoztunk ki, melynek leírását a következőkben adjuk.

1. *Roncsolás.* A roncsolás nedves úton salétromsav, kénsav és perklorosavas oldattal történik, utána a roncsolási törzsoldat vizes, majd sósavas kiforralása nem mellőzhető. (9, 10)

2. *Meghatározás.*

2.1. *Kémszerek.*

25 %-os kénsav.

Fenolvörös indikátor, 0,1 g fenolszulfotalein

2,85 ml n/10 NaOH-ban oldva és desztillált vízzel 100 ml-re feltöltve.

Nátriumacetát pss. 10%-os oldat

Nátriumtioszulfát sicc. p. a. 25%-os oldat

5 n ammóniumhidroxid

Kloroform p. a. (tömény ditizon oldat készítéséhez)

Kloroform pss; a reakció keresztülvitelére a következő módon tisztítandó:

100 ml pss. kloroformhoz választótölcsérbe 10 ml kétszer desztillált vizet, 0,5 ml 5 n ammóniát és 1 ml 25%-os nátriumtioszulfátot adunk. Alapos összerázás és állás után a kloroformot tiszta választótölcsérbe vizszük, 10 ml kétszer desztillált vízzel átmoszuk és a legkeményebb kvantitatív szűrőpapíron szűrjük.

Helyette kloroform p.a. is használható, ebben az esetben a tisztítás elmarad.

„Tömény” ditizon oldat. 1 g ditizont 1000 ml p.a. kloroformban oldunk, sötét üvegdugós üvegben hűtőszekrényben tartjuk. Két hónapig állandó.

„Híg” ditizon oldat. 10 ml tömény ditizont 9 ml kétszer desztillált vízzel és 1 ml 5 n ammóniumhidroxiddal választótölcsérben összerázunk. Az alsó kloroformos részt elöntjük, a vizes részből a kloroform nyomokat kicentrifugáljuk, az így kapott vöröses-barna ditizon oldat 4 óráig használható. Az oldatot közvetlen fénytől védeni kell.

2.2. A meghatározás keresztülvétele.

A cink várható mennyiségétől függően a roncsolási törzsoldattól 1—10 ml-t 200 ml-es jódszámlombikba pipettázunk és kétszer desztillált vízzel 20 ml-re egészítjük ki. 2 csepp fenolvörös indikátor mellett 5 n ammóniumhidroxiddal bíbor-színátesapásig lúgosítjuk (pH 8—8,5), majd utána 0,5 ml 25%-os nátriumtioszulfátot és 15 ml 10%-os nátriumacetátot pipettázunk a lombikba. (Ha a vizsgálandó minta réztartalma valószínűleg nagy, 0,5 ml nátriumtioszulfát helyett 5,0 ml-t használunk.) Ezután az oldathoz hozzámérünk pontosan 15 ml tisztított pss. kloroformot és ugyancsak pontosan 0,5 ml híg ditizon oldatot. A próbával egyidejűleg vakpróbát is készítünk. 20 ml kétszer desztillált vizet jódszámlombikba töltünk, hozzáadunk 1 ml 25%-os kénsavat, két csepp fenolvörös indikátort és 3,5 ml 5 n ammóniát, továbbá ugyanazon vegyszereket, mint a meghatározandó anyaghoz. A lombikokat ezután lezárva egyenként többször erősen összerázzuk (két rázás közben a dugót óvatosan kiemeljük), majd a dugót véglegesen beszorítva, a lombikokat a rázógépre erősítjük. 15 perces rázás után a két folyadékréteget szétválasztjuk, majd a kloroformos réteget kémcsőbe öntjük át. 10—15 perces várakozás után a kloroformos oldatot a kémcső óvatos forgatása közben egy másik száraz kémcsőbe öntjük át, így az első kémcső falára kiülepedett víz utolsó nyomaitól is megszabadulunk. A kloroformos oldat színelnyelésének mérését 0,5 cm-es küvetében Pulfrich fotométerben végezzük S 53-as színszűrő alkalmazása mellett. Összehasonlító oldatként a vakpróbából nyert mindig élénk smaragd színű kloroformos oldatot alkalmazzuk. Az oldat színerőssége 24 óráig állandó.

A vizsgált anyag cinktartalmát mg/kg-ban a következő képlet alapján számítjuk ki:

$$\text{Zn} = \frac{25 \times E \times V}{g \times v}$$

ahol:

E = a leolvasott extinkció

V = a roncsolási törzsoldat mennyisége (ml)

g = a lemért élelmiszer mennyisége (g)

v = a mérésre felhasznált roncsolási törzsoldat mennyisége (ml).

A fenti módszer segítségével számos élelmiszer cinktartalmát meghatároztuk; az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. Táblázat

ÉLELMISZEREK CINK TARTALMA

Sorszám	Anyag	mg/kg	Középtértéktől való eltérés ± %
1.	Almuska	2,8	5,3
2.	Málna ivólé	6,3	3,4
3.	Szeder ivólé	6,5	1,0
4.	Ecet	1,0	—
5.	Paraj	11,0	6,0
6.	Cékla	6,9	3,3
7.	Petrezselyemgyökér	11,8	4,4
8.	Lencse	31,4	1,0
9.	Szárzabab	26,5	0,8
10.	Paradicsomsűrítmény	13,4	2,0
11.	Paradicsomsűrítmény	11,6	1,7
12.	Paradicsomsűrítmény	12,9	1,6
13.	Pritamin	11,7	2,5
14.	Pritamin	14,8	2,7
15.	Zöldborsó konzerv	20,5	1,9
16.	Marhahús	33,1	2,4
17.	Sertéshús	37,2	0,7
18.	Marhamáj	75,1	0,4
19.	Libazsír	7,5	5,0
20.	Téliszalámi	55,8	2,2
21.	Májkrém	23,6	1,5
22.	Tej	3,7	1,0
23.	Ömlesztett sajt	42,6	3,3
24.	Tea	29,3	6,0
25.	Kakaó	74,6	1,3

A táblázatban foglalt eredmények mindegyike úgy adódott, hogy minden élelmiszerből legalább 3 próbából végeztünk roncsolást és minden roncsolási törzsoldatból két mintában határoztuk meg a cinktartalmat. Az így nyert, legalább 6 érték átlagától való eltéréseket a táblázatban ugyancsak feltüntettük. Ezek az értékek 0—6,0% között mozognak.

Annak eldöntésére, hogy módszerünk hű eredményeket ad-e, ismert cinktartalmú élelmiszerekhez ismert cinkmennyiségeket adagoltunk és azoknak így dúsított cinktartalmát meghatároztuk. A hozzáadott és talált cinkmennyiségek és ezek különbségei a 2. táblázatban láthatók.

A táblázatból megállapítható, hogy módszerünk elegendő pontossággal állapítja meg az élelmiszerekben foglalt cinktartalmat.

Az eljárást az élelmiszerekben megtört egyéb fémtartalom sokszorososa sem zavarja. Intézetünkben főként e feltétel biztosítására törekedtünk s ennek elérése alapján vált a módszer élelmiszer-vizsgálatokra alkalmassá. A módszer rendkívül gyors. Egy meghatározás, amelyet két párhuzamossal végzünk, a roncsolás befejezésétől számítva 40 perc alatt elvégezhető. Sorozatvizsgálatokban 16 meghatározást 3 és fél óra alatt könnyen befe-

**HOZZÁADOTT ÉS MEGHATÁROZOTT CINKTARTALOM
ÉLELMISZEREKBE**

Sorszám _g	Anyag neve	Hozzáadott	Meghatározott	Különb _s g
		Zn mg/kg		
1.	Almuska	50	47,8	-2,2
2.	Almuska	100	100,8	+0,8
3.	Szeder ivólé	25	23,2	-1,8
4.	Paradicsom	100	94,9	-5,1
5.	Paradicsom	10	10,2	+0,2
6.	Paradicsom	25	26,4	+1,4
7.	Paradicsom	50	54,4	+4,4
8.	Paradicsom	100	100,0	+0
9.	Marhamáj	50	45,0	-5,0
10.	Marhamáj	100	98,0	-2,0
11.	Tej	5	5,9	+0,9
12.	Tej	10	12,1	+2,1
13.	Sajt	50	54,2	+4,2
14.	Sajt	100	102,2	+2,2

jeztünk. A módszer egyetlen hátránya, hogy keresztülvitelére fotométer szükséges. Minthogy azonban — a tapasztalatok szerint — cinktartalom meghatározására ritkán s akkor is elsősorban kutató és ellenőrző intézetekben kerül sor, e feltétel teljesítése nem ütközik semmi nehézségbe.

IRODALOM

- (1) Analytical Methods Committee: Analyst 73, 304, 1948.
- (2) A O A C: Off Methods of Analysis V. Washington 1955.
- (3) GOSZT 5307—58.
- (4) Ramsey, L. L.: Journ of the A O A C 43, 695, 1960.
- (5) Spanyol, P., Timár J., Demel, E.: KÉKI Közl. 1. f. 15. 1961.
- (6) Iwantscheff, G.: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim, 1958.
- (7) Christie, A. A., Kerr, J. R. W., Knowles, G., Lowden, G. F.: Analyst 82, 337. 1957.
- (8) Sandell, E. B.: Colorimetric Methods of Analysis III. kiadás, New York, 1960.
- (9) Spanyol P., Kevei J-né: ÉVIKE 6, 4, 1960.
- (10) Spanyol P., Kevei J-né: ÉVIKE 7, 2, 1961.

**БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗНЫХ
ВЕЩЕСТВ. IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА**

П. Шпаяр, У. Тимар и И. Демел

Авторы разработали фотометрический метод определения содержания цинка в пищевых продуктах применением дитизона. Методом можно определить содержание цинка в пищевых продуктах также в присутствии металлов в количестве несколько раз превышающем допустимое содержание.

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON METALLEN IN
LEBENSMITTELN MIT KOMPLEXBILDENDEN STOFFEN. IV.
BESTIMMUNG DES ZINKGEHALTES

P. Spanyol, J. Timár, E. Demel

Verfasser arbeiteten ein neues photometrisches Verfahren mit Dithizon aus, welches sich zur Bestimmung des Zinkgehaltes in Lebensmitteln eignet, selbst in Anwesenheit der mehrfachen Menge des in Nahrungsmitteln geduldeten Metallgehaltes.

QUICK METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN
FOODS WITH THE USE OF COMPLEX FORMING AGENTS, IV.
DETERMINATION OF ZINC CONTENT

P. Spanyol, J. Timár and E. Demel

A new photometric method evolved by the authors is presented, involving the use of dithizone. The method is suited for the determination of zinc in foods even in the presence of quantities of metal much exceeding the limits of tolerance.

PROCÉDÉS RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS
LES DENRÉES ALIMENTAIRES AVEC DES SUBSTANCES FORMANT
DES COMPLEXES IV. DOSAGE DU ZINC

P. Spanyol, J. Timár et E. Demel

Les auteurs ont élaboré un nouveau procédé photométrique au dithizone, qui peut servir au dosage de la teneur en zinc des denrées alimentaires même en présence d'une teneur multiple en métal toléré dans les produits alimentaires.