

# Gyors eljárás fémek meghatározása élelmiszerekben komplexképző anyagokkal. V. Arzéntartalom meghatározása

SPANYÁR PÁL, KEVEI JÁNOSNÉ ÉS KUTZ VASZILIJNÉ

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. március 11.

Az arzén élelmiszereinkben mérgező fémnek tekintendő. Megtűrhető mennyiségének határértékét tartósított élelmiszerekben a magyar szabvány 2,5 mg/kg-ban állapítja meg (1). Ennek csökkentése 1 mg/kg-ra folyamatban van (2). Ellenőrzésére a közelmúltban mégis ritkán került sor. Az arzénfertőzés főforrásai ugyanis régebben a nagy arzéntartalmú szervesetlen gyümölcspermetező készítmények voltak. Ezek használata visszaszorult. Az újabb, viszonylag kevés arzént tartalmazó szerves készítmények nyomait a korszerű mosó berendezések megnyugtatóan eltávolítják a felhasználásra kerülő növényi nyersanyagok felületéről. Élelmiszeriparunk jelenlegi felkészültsége mellett egyébként alig van mód arra, hogy az élelmiszer akár a feldolgozás alatt, akár a csomagolás révén arzénnel szennyeződjék.

A fentieknek tulajdonítható, hogy az élelmiszerekben levő arzén meghatározására szabványelőírás hazánkban mindeddig nem is készült. Van ugyan egy meglehetősen rövidre fogott, néhány soros előírás, ez azonban csupán az arzénhatárérték megállapítását foglalja magába (1). Néhány ellenőrző vizsgálat révén azonban kiderült, hogy ennek az előírásnak alapján megbízható vizsgálatot végezni nem lehet. Az előírás, amely különben az eddig legjobbnak bizonyult *Gutzeit*- próbának egyik változata, túlságosan leegyszerűsíti a módszer keresztülvitelét, s így az esetleg keletkező kénhidrogén zavaró hatásának elhárításáról nem gondoskodik. Minthogy az élelmiszerek vizsgálatánál kénhidrogén képződésre csaknem minden esetben van lehetőség, a vizsgáló legtöbb esetben a várt fehér (negatív eredmény), vagy sárga (pozitív eredmény) folt helyett egy többé-kevésbé erős vörösbarna foltot kap, amely már a kvalitatív eredmény megállapítását is lehetetlenné, de legalábbis bizonytalanná teszi.

A módszer alaposabb vizsgálata során kiderültek az eljárás egyéb hibái is. Ez kényszerít arra, hogy az élelmiszervizsgálatokra alkalmasnak talált, illetőleg általunk alkalmasnak vélt arzén meghatározását felülvizsgáljuk. A felülvizsgálat eredményeit máshol (3) részletesen közöltük. A kísérletekből kiderült, hogy a számbajöhető módszerek olyan kis mennyiségű arzén meghatározására, amennyi az élelmiszerekben előírásaink szerint eltűrhető, csak korlátolt pontossággal alkalmasak. Különösen engedmenyt kell tennünk abban az esetben, ha az arzén mennyiségét viszonylag gyorsan és egyszerű eszközökkel kell meghatározni. Vizsgálatainkat megerősítik az amerikai AOAC (4) és az angol Analytical Methods Committee (5) illetékes albizottságainak közlései, amelyek a mi felülvizsgálati munkánk megkezdése után jelentek meg. Mindez arra indított, hogy az élelmiszerben foglalt arzén meghatározására a *Gutzeit*- próbának egy általunk kidolgozott változatát javasoljuk, amely elég gyors, egyszerű eszközökkel kivihető, és — ha korlátolt pontossággal is — megbízhatóan adja meg a keresett arzén mennyiségét.

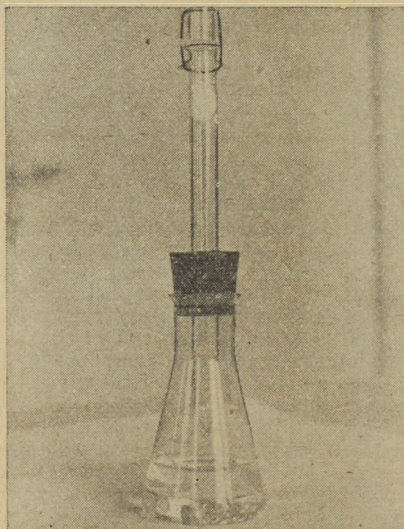
A módszer leírását a következőkben adjuk.

## 1. A módszer elve

A roncsolási törzsoldatban levő arzén-sót arzénhidrogénné redukáljuk, és megfelelő készülék segítségével ammóniás ezüstnitrát oldattal átitatott papirosra vezetjük. A papiroson képződött fekete folt mértéke a vizsgált oldatban levő arzéntartalomnak.

## 2. Roncsolás

A roncsolás korábbi közléseink (6, 7, 8) alapján történik azzal a megszorítással, hogy a nedves úton nyert roncsolási törzsoldatból a perklórsav nyomait nem sósavas főzéssel távolítjuk el. Ehelyett a roncsolási törzsoldathoz kétszer 10 ml deszt. vizet adunk, s a kénavgőzők megjelenéséig főzzük.



1. ábra

## 3. Eszközök

A vizsgálat céljára használatos készülék képét az 1. ábrán közöljük. A vizsgálandó oldat egy 150 ml-es széles szájú Erlenmeyer-lombikba kerül, amely gumidugóval van lezárva. Az átfúrt gumidugón keresztül a lombikba egy 21 cm hosszú, 13 mm belső  $\varnothing$ -jú üvegcső nyúlik. Az üvegcsőnek a lombikba benyúló fele ki van húzva, itt a legkisebb belső átmérő 2 mm. Az üvegcső másik felén kb 2 mm-es, lehetőleg csiszolt perem van. Erre a peremre kerül az arzénhidrogént felfogó szűrőpapír, melyet egy 3 cm hosszú és ugyancsak 13 mm belső  $\varnothing$ -jú peremezett üvegcső zár le. A két üvegcövet gumiszalaggal erősítjük össze oly módon, hogy a gumiszalagot az alsó csövön levő fülekre és a felső cső szélén levő bemélyedésre helyezzük. Annak biztosítására, hogy a felhasznált szűrőpapíron egyenletes színű és azonos alakú foltot kapjunk, a szűrőpapirost elő kell készíteni. E célból *Schleicher*—*Schüll*-féle 589 számú kékcsíkos, vagy esetleg más hasonló minőségű kvantitatív szűrőpapírból  $20 \times 35$  mm-es csíkokat vágunk, és ezeknek közepére 11–12 mm-es belső  $\varnothing$ -jú 2–3 mm-es vastag parafingyűrűt létesítünk. E célból a 80–90 °C-ra melegített olvadt parafinba megfelelő nagyságú és falvastagságú üvegcövet mártunk, majd azt a rátapadt parafinnal együtt pillanatra a szűrőpapíresikra nyomjuk. A szűrőpapír beszívja a parafint, és azonnal megszilárdulva szép gyűrűt alkot.

A szűrőpapírt úgy helyezzük a két üvegcső közé, hogy a parafingyűrű az üvegcsővek peremével jól összeessék. A tapadás elősegítése érdekében a felső üvegcsövet közvetlenül használat előtt (szárítószekrényben) 40—50 °C-ra elő kell melegíteni.

#### 4. Kémszerek

Granulált fémcink. Lehetőleg pro usu forensi, de legalább p. a. arzénmentes, egyenletesen granulált. A fémcinket használat előtt aktiválni kell. E célból a közvetlen felhasználásra kerülő lemért granulált cinket annyi — 1 mg/ml töménységű p. a. — rézszulfát oldattal öntjük le, amennyi azt teljesen ellepi. 5—10 pere múlva, midőn a cinkdarabok megfeketednek, az oldatot leöntjük, a cinkdarabokat desztillált vízzel kétszer-háromszor leöblítjük és utána rögtön felhasználjuk.

Káliumjodid-aszkorbinsav oldat. 15 g káliumjodid p. a.-t és 2,5 g aszkorbinsav p. a.-t 100 ml desztillált vízben oldunk. Az oldat naponta frissen készíthető.

Ólomacetátos vatta. Kis vattacsomókat 10%-os ólomacetát oldattal megnedvesítünk és utána megszáritjuk.

Hígított ammónia. Tömény ammóniát (f. s. 0·88 p. a.) desztillált vízzel kétszeres térfogatra felhígítunk.

Ammóniás 1 n ezüstnitrát oldat. 16,89 g p. a. ezüstnitrátot kevés desztillált vízben feloldunk, 20 ml hígított ammóniát adunk hozzá és desztillált vízzel 100 ml-re feltöltjük.

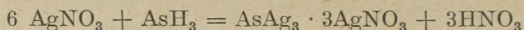
Arzén törzsoldat. 132 mg p. a. arzéntrioxidot kb. 10 ml 20%-os p. a. nátriumhidroxid oldatban feloldunk és desztillált vízzel 100 ml-re feltöltjük. Az oldat As tartalma 1000  $\gamma$ /ml.

Hígított arzén törzsoldat. 1 ml arzén törzsoldatot desztillált vízzel 100 ml-re feltöltjük. As tartalma 10  $\gamma$ /ml. 3—4 naponként frissen készíthető.

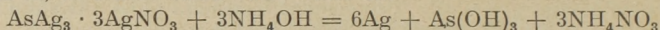
#### Meghatározás

A roncsolási törzsoldatot, vagy annak ismert részét a készülék lombikjába visszük és hatszor 10—10 ml. desztillált vízzel utánamossuk oly módon, hogy az oldat összterfogata 65 ml legyen. Ha az egész törzsoldatot felhasználjuk, ebben 4 ml tömény kénsavnak megfelelő  $H_2SO_4$  van. Ha a törzsoldatnak csak egy hányadát használjuk fel, akkor még annyi tömény kénsavat adunk ahhoz, hogy az átmosott oldatban ebben az esetben is 4 ml tömény kénsavnak megfelelő savmennyiség legyen. Az oldathoz 2 ml káliumjodid-aszkorbinsav oldatot, majd 5 g frissen aktivált granulált fémcinket adunk, ráhelyezzük a lombikra a gumidugóval együtt a hosszabb üvegcsövet, melybe előzetesen az ólomacetátos szárított vattacsomót elhelyeztük. Ezután az üvegcső peremére ráhelyezzük a szűrőpapirost oly módon, hogy a szűrőpapirosnak az az oldala, melyre a parafingyűrűt rányomtuk, felfelé legyen. A szűrőpapiros ellenkező oldalára, a parafingyűrűvel bezárt kör közepére, előzetesen egy csepp ammóniás ezüstnitrát oldatot cseppen-tünk, amely azt egyenletesen átitatja. A szűrőpapirosra ráhelyezzük a rövidebb üvegcső peremét és a fülekre helyezett gumiszalaggal a két csövet összeerősítjük. A lombikban azonnal megindul a hidrogénképződés, amelynek hatására a törzsoldatban levő arzén arzénhidrogénné alakul át. Mint-hogy a roncsolt oldatban az arzén 5 értékű só alakjában van jelen, célszerű azt előzetesen 3 értékűvé alakítani, amelyből az arzénhidrogén könnyebben képződik. Ezt célozza a káliumjodid-aszkorbinsav jelenléte, melyet előzetesen már az oldathoz hozzáadtunk. A keletkezett gáz az ólomacetátos vattán keresztül halad, amely az esetleges kénhidrogén szennyezéseket leköti, majd a szűrőpapirosra kerül, ahol a parafingyűrűvel körülve

területen levő ammóniás ezüstnitráttal reakcióba lép — az ismert reakció szerint. Az arzénhidrogén az ezüstnitráttal sárga színű komplex vegyületet alkot.



Ez a komplex vegyület azonban a jelenlevő ammónia hatására azonnal elbomlik, és fekete színű ezüst válik ki.



A reakció 40 perc alatt nyer befejezést.

A színeződés erőssége mértéke az arzéntartalomnak. Ennek pontosabb megállapítására egyidejűleg ellenőrző oldatokat állítunk be a következő módon.

A vizsgáló lombikokba növekvő mennyiségű (pl. 5, 8, 10, 15  $\gamma$ ) arzént tartalmazó hígított törzsoldatot és 4 ml koncentrált  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -t adunk, s az egyes lombikok tartalmát 65 ml-re felhígítjuk.

A vizsgálatot ugyanúgy végezzük az egyes lombikokban, mint a főkísérlet esetén. A keletkezett foltok és a főkísérletben nyert folt összehasonlítása alapján az arzéntartalom megbecsülhető. A fő ellenőrző kísérleteket párhuzamosan kell végezni, mert a foltok színe a vizsgálat befejezésétől számított 1 óra után megváltozik. Ha az összehasonlítás szerint a vizsgált anyag 15  $\gamma$ -nál több arzént tartalmazott volna, a főkísérletet a roncsolási törzsoldat megfelelően kisebb hányadával meg kell ismételni. Jól megállapítható eredmények ugyanis csak 3—15  $\gamma$  között nyerhetők.

A módszer alkalmas arra, hogy az élelmiszerekben levő arzén mennyiségét biztonságosan, három párhuzamos főkísérlet átlagában mintegy 10%-os hibával megállapítsuk. A valóságnak meg nem felelő kiugró eredmények mindig túl kicsinyek szoktak lenni. A hibák jelentkezésében rendszerességet nem tapasztaltunk. Okai részben nem is a *Gutzeit*-próbából, hanem azt megelőző roncsolás körülményeiből származnak. A nedves roncsolás ugyanis lényegében elég erőszakos művelet, ahol észrevétlenül is előfordulhatnak olyan apró műveleti hibák, melyek néhány  $\gamma$  arzén elillanásához vezetnek. Kétségtelen azonban, hogy a hibákért nem csupán a roncsolás felelős. A roncsolás után a roncsolási törzsoldathoz hozzáadott arzén is néha csak meglepő nagy hibával volt megállapítható. Oka ennek az, hogy a *Gutzeit*-próbában foglalt reakció sem megy kvantitatív módon végbe, továbbá a folt egyenletességét a hidrogén fejlődés sebessége és egyenletes áramlása (a cinkdarabok egyenletes nagysága és egyenletes elhelyezkedése a lombikban) kisebb-nagyobb mértékben befolyásolja.

A módszer nagy előnye, hogy biztonsággal megállapíthatjuk az élelmiszerekben foglalt arzén jelenlétét és (a megadott hibahatárokon belül) mennyiségét is. A módszer egyszerű és semmiféle műszert nem igényel. Minthogy vizsgálatainkból kiderült, hogy más, körülményesebb módszerek sem adnak az élelmiszerek arzéntartalmának vizsgálatánál pontosabb eredményt, illetve pontosabb eredmények lényegesen körülményesebb, az élelmiszeripari ellenőrzés céljára kivihetetlen eljárásokkal lennének nyerhetők, szabvány módszerként a leírt eljárást javasoljuk.

#### IRODALOM:

- (1) MSZ 3611.
- (2) OÉTI Közlése.
- (3) *Spányár P., Kevei J-né, Kutz V-né*: KÉKI Közleményei. 2. f, 12. 1961.
- (4) *Ramsey, L. L.*: Journ. of the AOAC 43, 695, 1960.
- (5) Analytical Methods Committee: Analyst 85, 629, 1960.
- (6) *Spányár P., Kevei J-né*: ÉVIKE 6, 4, 1960.
- (7) *Spányár P., Kevei J-né*: KÉKI Közleményei. 4 f, 11, 1960.
- (8) *Spányár P., Kevei J-né*: ÉVIKE 7, 2., 1961.

## БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ. V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА.

*П. Шпаняр, Э. Кевеи и Т. Куц,*

Метод обоснованный на пробу Гутзеита применением нового видоизмененного прибора. Мышьяковистый водород, образующийся в приборе реагирует с реагентом пропитанным фильтровальной бумагой, находящейся между двух стеклянных трубок. Окраска появляется в середине бумаги окруженной с парафиновым кольцом. Реагентом является I, н. аммиачный раствор азотнокислого серебра и поэтому образуется легко воспринимаемое черное пятно серебра. Методом возможно приблизительно определить 3—15  $\gamma$  мышьяка.

## SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON METALLEN IN LEBENSMITTELEN VERMITTELS KOMPLEXBILDENDER STOFFE V. BESTIMMUNG DES ARSENGEHALTES

*P. Spanyol, J. Kevei und V. Kutz*

Das Verfahren beruht auf der Gutzeit-Probe mit einem neuem, modifizierten Apparat. Das in dem Apparat gebildete Arsenhydrogen gelangt auf ein zwischen zwei Glasröhren placiertes Filtrierpapier, und die als Grundlage der Messung dienende Färbung entsteht in dessen Mittelpunkt, auf der Fläche eines mit einem Paraffinring abgegrenzten Kreises. Als Reagens wird eine ammoniakalische Silbernitratlösung verwendet, deshalb entsteht ein besser auswertbarer schwarzer silberner Fleck. Die Methode eignet sich zur Bewertung von 3—15  $\gamma$  Arsen.

## QUICK METHOD FOR THE DETERMINATION OF METALS IN FOODS WITH THE USE OF COMPLEX FORMING AGENTS V. DETERMINATION OF ARSENIC

*P. Spanyol, J. Kevei and V. Kutz*

The method is based on the Gutzeit test, using a modified apparatus. Arsenous hydride formed in the apparatus is led through a sheet of filter paper located between two glass tubes. The colouration serving as a basis of the measurement appears within a circle of the paper bordered by a paraffine ring. A 1 N ammoniacal solution of silver nitrate is applied as a reagent, developing in the presence of arsenic a black spot of silver, readily evaluable. The method lends itself to the estimation of arsenic amounts from 3 to 15  $\gamma$ .

## PROCÉDÉS RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS LES DENRÉES ALIMENTAIRES AVEC DES SUBSTANCES FORMANT DES COMPLEXES V. DOSAGE DE L'ARSÉNIC

*P. Spanyol, J. Kevei et V. Kutz*

Le procédé est basé sut l'essai de Gutzeit avec l'emploi d'un nouvel appareil modifié. L'arséniure d'hydrogène formé dans l'appareil est conduit sur du papier filtre placé entre deux tubes de verre, la coloration qui sort de base pour le dosage se produit sur l'aire d'un cercle entouré d'un anneau paraffiné, situé au milieu du papier. Comme réactif les auteurs se servent d'une solution normale de nitrate d'argent ammoniacal, qui permet la formation d'une tache d'argent noire bien appréciable.

Le méthode peut servir à apprécier 3 a 15 gammas d'arsenic.