

Gyors eljárás fémek meghatározására élelmiszerekben komplex- képző anyagokkal. VI. Ón meghatározása

SPANYÁR PÁL ÉS KEVEI JÁNOSNÉ*

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. április 19.

Az élelmiszerekben előforduló ón mérgező hatását viszonylag csekélynek tartják. Ennek tulajdonítható, hogy az egyes hivatalos előírások élelmiszerekben aránylag nagy óntartalmat engednek meg. Így a Commission d'étude des substances étrangères dans les aliments 1951-ben 300 mg/kg-ban állapította meg az ón megtűrhető mennyiségét (1). Néhány évvel később a Société des Experts-Chimistes de France (2) ugyanezt az értéket 250 mg/kg-ban határozta meg. A magyar szabvány 200 mg/kg határértéket engedélyez. (3) E számok igen nagyoknak látszanak, a gyakorlatban azonban — irodalmi adatok szerint — még nagyobb óntartalmak is mérhetőek egyes dobozba csomagolt élelmiszerekben. Különösen érdekesek Howard (4) adatai, aki több szerző vizsgálatainak eredményét közli. Ezek szerint különösen a lakkozatlan dobozba zárt gyümölcs- és főzelék konzervekben nem ritka a 200 mg/kg-on felüli érték sem, sőt egyes esetekben ez a szám a 400 mg/kg-ot is meghaladhatja.

Mindezek ellenére az élelmiszerek óntartalmának gyakori ellenőrzésére nem került sor, ami aztán a vizsgálati módszerek fejlődését is elorvasztotta. Számos államban ma is csaknem azonos vizsgálati előírás alapján kell az óntartalmat vizsgálni (3., 5., 6., 7.). Eszerint a roncsolási törzsoldatban sósavas közegben alumíniummal fejlesztett hidrogénnel redukálják az ónt és a redukálódott sztannosót — szénsavas közegben — jodometriás titrálással mérik. A módszer legnagyobb hibája az, hogy nem elég érzékeny: a hivatalos előírások szerint is egy vizsgálatához 30–50 g-os minta elroncsolása szükséges. Keresztülvitele is elég körülményes. Pontosságára, az értékek reprodukálhatóságára — különösen élelmiszerekben — irodalmi közléseket nem találtunk.

Kevés az adatunk az élelmiszerekben foglalt ón meghatározására használt vagy erre esetleg felhasználható egyéb módszerekre is.

Itt elsősorban a polarográfiai eljárás jön figyelembe, mely egyes esetekben az élelmiszerek sósavas szuszpenzióiban, tehát roncsolás, vagy égetés nélkül is elvégezhető (8), és amelyet hamvasztás után nyert oldatokban a szovjet szabvány (9) is javasol.

Van néhány fotometriás módszer is, amelyekről — nagyobb érzékenységiük folytán — első pillanatra úgy látszott, hogy felhasználásukkal előre vihetjük az élelmiszerekben foglalt ón meghatározását. Ezek közül a sziliko-molibdén-savas (10), a ditiolos (11) és a pirokatechinibolyás (12) eljárás érdemel említést. A módszerek közül a molibdén-savas eljárás használatáról már eleve lemondunk. Korábbi tapasztalataink (13., 14.) azt mutatták, hogy a molibdénkékes eljárások ugyan igen érzékenyek, de nem elég specifikusak, rendkívül pH-érzékenyek és ezért az azokkal kapott eredmények gyakran hibásak és nehezen reprodukálhatók. Emellett az eljárás nagyon körülményes, a reakció csak szénsavas atmoszférában végezhető el. Megfigyeléseinket számos szerző közlése alátámasztja (15., 16.). A ditiolos eljárásban a meghatározást a réz jelenléte zavarja, ezt tehát előzőleg el kell távolítani, ami a módszert hosszadalmassá teszi. Emellett a ditiol-reagens

* A vizsgálatokban részt vettek: Demel Ervinné és Kutz Vaszilijné

rendkívül bomlékony, ami az eredmények megbízhatóságát veszélyezteti (16).

Mindezek alapján úgy határoztunk, hogy egy új, korszerű önmeghatározásra vonatkozó szabványelőírás javaslatának elkészítése érdekében egyrészt a régi titrimetriás módszer lehetőségeit és pontosságát állapítjuk meg, másrészt a polarográfiás eljárás használhatóságának területét — inkább egy későbbi bevezetés érdekében — kijelöljük, továbbá a pirokatechinibolyás eljárást vizsgáljuk meg, és ha azt megfelelőnek találjuk, céljainkra átalakítjuk.

I. Vizsgálati módszerek

1., A *titrimetriás* (jodometriás) eljárást a magyar szabványelőírás szerint alkalmaztuk (17).

2., A *polarográfiás* eljárásban ott, ahol a meghatározás közvetlenül volt keresztülvihető (pl. almalé, paradicsompüré), *Cieleszky* és *Lindner* (8) előírását követtük azzal a különbséggel, hogy *Markland* és *Shenton* (16) megjegyzéseinek figyelembevételével a vizsgálandó oldathoz zselatint adunk. Ily módon pontosabban kiértékelhető polarogramokat kaptunk.

Legtöbb esetben azonban az élelmiszereket a polarográfiás meghatározás céljára is roncsolni kell. Itt saját nedves roncsolási eljárásunkat (18., 19.) használtuk fel, de a perklórsav és salétomsav utolsó nyomainak eltüntetésére két ízben 10—10 ml deszt. vízzel és egy ízben 20 ml ammonoxalát oldattal főztük a törzsoldatot a kénsavgőzök megjelenéséig. E törzsoldatból végezve a polarografálást *Cieleszky* és *Lindner* (8), a szovjet szabvány (9), továbbá *Markland* és *Shenton* (16) javaslatait vettük figyelembe és ezek felhasználásával eljárásunkat a következő módon végeztük:

2.1. *A módszer elve.* Öntartalmú-oldat sósavas + kénsavas közegben polarografálva jellemző polarográfiás lépcsőt ad, melynek magassága az öntartalommal arányos.

2.2. *Kémszerek*

cc. HCl p. a., fs. 1,14

cc. H₂SO₄ p. a., fs. 1,84

12%-os HCl p. a., a tömény sósavat kb. háromszorosra hígítjuk

1%-os zselatin oldat:

1 g étkezési zselatint 100 ml kétszer deszt. vízben feloldunk. 2—3 naponként frissen készítenendő. Hideg helyen tartandó.

Higany p. a.

Ön törzsoldat, tömény. 0,5000 g 99,8% tisztaságú fém önt kb. 200 ml

cc. HCl-ben feloldunk és utána deszt. vízzel 500 ml-re feltöltjük.

Az oldat 1 mg/ml önt tartalmaz.

Ön törzsoldat, hígított. 5 ml tömény ön törzsoldatot 50 ml-es mérő-lombikba pipettázunk, 4 ml cc. H₂SO₄-val elegyítjük, 1 ml 1%-os zselatin oldatot adunk hozzá és 12%-os HCl-el jelig töltjük. Az oldat ml-enként 100 γ Sn-t tartalmaz.

2.3. *Meghatározás a roncsolási törzsoldatból.* Legalább 2 g, de célszerűen 5—10 g-élelmiszerminta nedves roncsolása által nyert oldatot 12%-os sósavval 50 ml-es mérőlombikba mosunk, 1 ml 1%-os zselatin oldatot adunk hozzá és 12%-os sósavval jelig feltöltjük. Az így nyert oldatból 1—10 ml-t Heyrovsky-féle polarografáló edénybe mérünk és annak térfogatát 12%-os HCl-lel 10 ml-re kiegészítjük, majd nitrogén árammal történő oxigénmentesítés után 2,0 V összefeszültség és $\frac{1}{30}$ érzékenység mellett 0,3 és 0,6 V között polarografáljuk. Ezután ugyanannyi (1—10 ml) vizsgált oldathoz 1 ml hígított ön törzsoldatot adunk és azt ugyancsak 12%-os sósavval 10 ml-re feltöltve és nitrogén árammal oxigénmentessé téve hasonló körülmények

között polarografáljuk. A két polarogram lépcső magasságából az óntartalom meghatározható a következő képlet alapján.

$$X = a \frac{h_1}{h_2 - h_1}$$

ahol X = a polarografált oldat óntartalma (γ)
 a = az addicióra használt ónmennyiség (γ)
 h_1 = polarogram lépcső magasság addició előtt (mm)
 h_2 = polarogram lépcső magasság addició után (mm)

$$\text{Sn tartalom mg/kg} = \frac{X \cdot 50}{v \cdot g}$$

ahol X = a polarografálásra került oldat óntartalma (γ)
 v = a polarografálásra használt oldat mennyisége (ml)
 g = a bemért élelmiszer minta súlya (g)

3., *Szagakova és Lubivaja* fotometriás ónmeghatározási eljárását (12) mindenkor az élelmiszer hamvasztása előzi meg. Mi a vizsgálat gyorsasága és pontossága érdekében ebben az esetben is nedves roncsolást alkalmaztunk. Emiatt az eredeti eljárás alapos átdolgozásra szorult. Leírását a következőkben adjuk.

3.1. *A módszer elve.* A roncsolási törzsoldatban levő ón IV — megfelelő körülmények között — pirokatechinibolyával zöld színeződést ad, melynek erőssége az óntartalommal arányos.

3.2. *Kémszerek*

Telített ammonoxalát oldat, p. a.

5%-os nátriumhidroxid oldat p. a.

0,3%-os zselatin oldat, 2—3 naponként frissen készítendő és jégsekrényben tartandó.

20%-os nátriumklorid oldat P. a.

Telített vizes aszkorbinsav oldat, naponta frissen készítendő.

0,1%-os alkoholos pirokatechinibolya oldat; 0,100 g pirokatechinibolyát 100 ml 96%-os alkoholban oldunk, az oldat 1—2 hétig használható.

Hűvös helyen tartandó.

1 n nátriumacetát oldat, p. a.

3.3. *Meghatározás keresztülvitele.*

2—10 (leveknél esetleg 20) g vizsgálandó anyagból a nedves roncsolással nyert oldatot két ízben 10—10 ml deszt. vízzel, majd 20 ml telített ammonoxalát oldattal addig főzzük, míg a kénsavgőzök meg nem jelennek. Ezután az oldatot lehűtve 100 ml-es mérőlombikba átmoszuk és a jelig feltöltjük. Ez lesz a roncsolási törzsoldat.

A főkísérlet előtt 1 ml roncsolási törzsoldatot 15 ml-es beosztott üveg dugós kémcsőbe öntünk s ahhoz cseppenként annyi 5%-os nátriumhidroxidot adunk, amennyivel annak pH-ját indikátor papírral 2—3 közé beállíthatjuk Erre kb. 0,4—0,8 ml nátriumhidroxid szükséges.

Ezután egy 15 ml-es beosztott üveg dugós kémcsőbe a következő oldatokat adjuk:

1 ml roncsolási törzsoldat

2,5 ml 20%-os nátriumklorid oldat

az előkísérletben meghatározott mennyiségű 5%-os nátronlúg, az egészet desztillált vízzel 9,1 ml-re kiegészítjük.

1—2 csepp telített aszkorbinsav

az egészet jól összerázzuk.

0,5 ml zselatinoldat

0,4 ml pirokatechinibolya oldat

1,0 ml nátriumacetát oldat

Az egészet még egyszer jól összerázzuk, pH-ját indikátorpapirossal ellenőrizzük, a pH értéknek 3—4 között kell lenni. Az oldat lassan zöldülni kezd, a szín intenzitása 20 perc múlva éri el a maximumot. Az oldatot fotométerben S 61-es szűrővel 1 cm ill. 0,5 cm vastag küvettaiban mérjük. Összehasonlító oldat is készíthető, amely az összes kémszereket tartalmazza, csak a pH-t — lug helyett — n sósavval állítjuk be (1. tábl. 1. sora szerint). A végső kémhatásnak itt is pH 3 és 4 közé kell esnie. A színerősség még 3—4 óráig állandó. A megadott feltételek mellett 3—40 γ ón mérhető. Ha a várható óntartalom ennél nagyobb, ill. kisebb, a roncsolási törzsoldatból 1 ml helyett 0,5, ill. 2 ml-t is fel lehet használni.

$$\text{Sn mg/kg} = \frac{35,7 \cdot E \cdot V}{d \cdot v \cdot s}$$

ahol V = a roncsolási törzsoldat mennyisége (ml)
 v = a felhasznált törzsoldat mennyisége (ml)
 d = küvetta vastagsága (cm)
 s = a bemért minta mennyisége (g)

3. 4. *Kalibrációs görbe beállítás.* A képletben szereplő 35,7 extinkciós faktor értéke nem függ a zselatin minőségétől. Erre vonatkozóan 3 különböző származású és minőségű (de mindenkor tiszta) zselatinnal kísérleteket végeztünk. Függhet azonban ez a szám esetleg a pirokatechinibolya minőségétől. Ezt ellenőrizni nem tudtuk, minthogy csak egyféle származású pirokatechinibolya állott rendelkezésünkre. A kérdés eldöntéséig szükségesnek látszik, hogy új festék felhasználása esetén a kalibrációs görbét elkészítsük és ebből az extinkciós faktor értékét megállapítsuk. Ez a következő módon történhetik:

A kalibrációs görbe megállapításához a már ismertett kémszereken kívül még a következők szükségesek:

brómos víz

5%-os fenol oldat

kb. 1 : 3 arányban hígított sósav

1 n HCl, p. a.

Sn törzsoldat, tömény, 0,1901 g $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -t (p. a.) vagy 0,1000 g 99,8%-os fémónt kb. 30—40 ml hígított sósavban feloldunk, forrásig melegítjük és utána cseppenként adunk hozzá brómos vizet, amíg a halvány-sárga szín megmarad. A brómfelesleget 1—2 csepp 5%-os fenol oldattal kötjük le. Ezt az oldatot ugyancsak hígított sósavval 100 ml-re töltjük fel. Az oldat 1 mg/ml Sn^{IV} -t tartalmaz.

Sn törzsoldat, hígított, 100 ml-es mérőlombikba 25 ml 20%-os nátriumkloridot, 5 ml desztillált vizet, 4 ml cc. H_2SO_4 -et és 1 ml tömény Sn oldatot adunk és vízzel jelig feltöltjük. Az oldat 10 γ /ml Sn^{IV} -t tartalmaz. Naponta frissen készíthető.

A kalibrációs görbe elkészítése a következőképpen történik:

8 db 1—8 sorszámú, 15 ml-es beosztott, becsizolt dugós kémcsőbe sorban az első táblázat 3—7 oszlopában foglalt oldatokat a megjelölt sorrendben és mennyiségben bemérjük. Ezután a csöveket egyenként jól összerázzuk, néhány percig várunk és folytatjuk a 8—11 oszlopban foglalt reagensok hozzáadását. Ennek befejezésével a csöveket ismételten összerázzuk. 20 percig várunk és a keletkezett színt Pulfrich-fotométerben S 61-es szűrővel, 1 cm-es vastagságú küvettaiban mérjük. Az egyes ónmennyiségeknek megfelelő extinkció értékét mm papirosra visszük és a nyert pontok összekötése által kalibrációs görbét kapunk, mely követi a Lambert-Beer törvényt: Az extinkciós faktor kiszámítása a következő képlet alapján történik.

$$F = \left(\frac{Sn_1}{E_1} + \frac{Sn_2}{E_2} + \dots + \frac{Sn_s}{E_s} \right) 0,125$$

ahol F = extinkciós faktor

Sn = az oldat óntartalma γ -ban (lásd 1. táblázat 2. oszlop)

E = a mért extinkciói.

Az oldatok elkészítéséhez szükséges értékeket az 1. táblázatban adjuk.

1. táblázat

Kémső sorszám	Kémsőben foglalt óntartalom	Sn törzsoldat ml	20%-os NaCl old. ml	5%-os NaOH old. ml	H ₂ O ml	Telített aszorbinsab old. csepp	0,3%-os zselatin ml	0,1%-os festék old. ml	1 m Na-acetát old. ml	1 n HCl old. ml
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0	0	2,5	—	5,80	2	0,5	0,4	1	0,80
2	2	0,20	2,45	—	6,45	2	0,5	0,4	1	—
3	5	0,50	2,40	0,10	6,10	2	0,5	0,4	1	—
4	10	1,00	2,25	0,45	5,40	2	0,5	0,4	1	—
5	15	1,50	2,15	0,95	4,50	2	0,5	0,4	1	—
6	20	2,00	2,00	1,40	3,70	2	0,5	0,4	1	—
7	30	3,00	1,75	2,70	1,65	2	0,5	0,4	1	—
8	40	4,00	1,40	3,70	—	2	0,5	0,4	1	—

4. *Komparátoros meghatározás.* Az ipari gyakorlatban csupán az lényeges, hogy a vizsgált élelmiszer óntartalma meghaladja-e a megengedett határértéket vagy annál kisebb. Ezért előnyösen alkalmazható egy olyan gyors, egyszerű, és különleges műszert nem igénylő eljárás, amely az óntartalmat nem méri, hanem csupán a határérték betartását, ill. túllépését állapítja meg. Az előzőekben leírt fotometriás eljárás alapján ilyen komparátoros eljárást dolgoztunk ki. E célból egy összehasonlító oldatot készítettünk. Ennek színe azonos azzal a színnel, melyet 10 γ óntartalmú oldat pirokatechinibolya oldattal a fotometriás módszerben leírt feltételek mellett ad. Ha tehát a kísérletekre mindenkor 5 g-os mintát mérünk le, és az abból készült 100 ml roncsolási törzsoldatból 1 ml-t használunk a pirokatechinibolyás reakcióhoz, az összehasonlító oldat színe olyan élelmiszernek felel meg, amely 200 mg/kg ónt tartalmaz. Az összehasonlító oldat összetételét — a szín fotometriás ellenőrzése által — tapasztalati úton állítottuk össze. Leírását a következőkben adjuk:

4.1. *Kémszerek*

A 3.2.-ben foglalt kémszerek

5%-os rézklorid ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) pss. vizes oldatban

5%-os kobaltklorid ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) pss., vizes oldatban

2%-os káliumkromát oldat 1%-os sósavas oldatban.

Összehasonlító oldat:

5,5 ml rézklorid oldat

2,7 ml kobaltklorid oldat

0,6 ml káliumkromát oldat

1,2 ml deszt. víz.

Az oldat naponta frissen készítendő.

4.2. *A meghatározás menete.* Mindenkor pontosan 5 g élelmiszermintát szokás szerint nedvesen roncsolunk és abból 100 ml törzsoldatot készítünk.

A törzsoldat 1 ml-ével a 3. 3. szerint hajtjuk végre a pirokatechinibolyás reakciót a keletkezett színt 20 perc múlva az ugyancsak 15 ml-es és hasonló átmérőjű kémcsőbe öntött 10 ml-nyi összehasonlító oldat sárgászöld színével összehasonlítjuk. Ha a vizsgált oldat színe zöldebb, mint az összehasonlító oldaté, a vizsgált minta óntartalma a 200 mg/kg-ot meghaladja. Ha a szín az összehasonlító oldat színénél sárgább, az élelmiszerminta óntartalma nem kifogásolható.

II. Eredmények

A I.-ben leírt módszerekkel végzett vizsgálati eredményeinket a 2., 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

HOZZÁADOTT ÉS MÉRT ÓNTARTALOM MODELLOLDATOKBAN KÜLÖNBÖZŐ ELJÁRÁSOKKAL MÉRVE

	Hozzáadott óntartalom mg	Mért óntartalom mg		
		fotométeres	polarográfias	titrimetriás
		eljárással		
1	1,00	0,95 0,97 0,91 0,93	1,05 1,00	*
2	2,00	2,00 2,03 1,85 1,85	2,17 2,11 2,05	*
3	3,00	3,03 3,03	3,15 3,11	*
4	5,00	*	5,12 5,27	4,95 4,93
5	10,00	*	10,55 10,55	10,03 9,98

* Csak pontatlanul mérhető.

3. táblázat

HOZZÁADOTT ÉS MÉRT ÓNTARTALOM ÉLELMISZEREKBE KÜLÖNBÖZŐ ELJÁRÁSOKKAL MÉRVE

Sorszám	Élelmiszer neve	Roncsolt minta g	Hozzáadott ón mg/kg	Mért óntartalom mg/kg		
				fotométeres	polarográfias	titrimetriás
1	Almalé	10	200	198	201	205
2	Paradicsomlé (üvegben)	10	200	188	207	198
3	Málna jam	5	300	284	289	—
		5	2000	—	—	2054
4	Májkrem	5	200	189	215	—
		5	1000	—	—	1067

ÓNTARTALOM DOBOZOS KONZERVEKBE mg/kg KÜLÖNBÖZŐ
ELJÁRÁSOKKAL MÉRVE

		Óntartalom mg/kg		
		roncsolts oldatból		közvetlenül
		fotometriásan mérve	polarográfiásan mérve	
1	Paradicsomlé	200	230	182
2	Sűrített paradicsom 1955.	1096	1238	1103
3	Sűrített paradicsom 1956.	977	1010	987
4	Sűrített paradicsom 1959.	581	594	630
5	Sűrített paradicsom 1960.	197	211	193
6	Zöldborsó	0	—	—
7	Spárga	122	135	—
8	Sárgabarack befőtt	40	—	—
9	Ananász befőtt (kínai)	61	—	—
10	Málna jam	0	—	—
11	Sűrített tej (szovjet)	0	—	—
12	Marhahús levében	35	44	—
13	Májkrem	0	—	—
14	Paradicsomos hal (szovjet)	92	99	—
15	Olajos hal	33	—	—
16	Szardinia	30	—	—

A 2. táblázatból a mérési módszerek érzékenysége, pontossága, és a mérési határok állapíthatók meg.

Megjegyzendő, hogy a titrimetriás eljárásnál egy meghatározáshoz a roncsolási törzsoldat teljes mennyisége felhasználandó. Ez azt jelenti, hogy a roncsolts minta óntartalma legalább 5 mg kell legyen. Ebből következik, hogy 200 mg/kg óntartalmú élelmiszerből legalább 25 g, 100 mg/kg óntartalmú élelmiszerből pedig legalább 50 g-os minta vizsgálandó, ha pontos eredményt akarunk elérni.

Ugyanakkor a polarográfiás módszernél a tulajdonképpeni mérés 100–400 γ ón jelenlétében kifogástalan. Eszerint az 50 ml-nyi törzsoldatnak legfeljebb 20 mg , de legalább 0,5 mg ónt kell tartalmaznia. A mérésre ugyanis 1–10 ml törzsoldat használható fel. Ebből következik, hogy 5 g-os élelmiszer-minta roncsolása esetében az óntartalom 100–4000 mg/kg határok között állapítható meg. A roncsolandó anyag mennyiségét tehát csak akkor kellene 10, ill. 20 g-ra növelni, ha a várható óntartalom 50 mg/kg , ill. 25 mg/kg alá süllyedne. Ilyen csekély óntartalom mérésének az élelmiszeriparban — jelenlegi rendelkezések szerint — már semmiféle gyakorlati jelentősége nincsen. E számokat a módszer érzékenysége, ill. az eljárás használhatósági határainak ismerete érdekében azonban érdemes megállapítani.

A fotometriás módszer 100 ml roncsolási törzsoldatból 0,5–2,0 ml-t használ fel fotometrállásra és 1 cm-es küvetében 5–25 γ ón mérhető. Eszerint 100 ml törzsoldatnak legalább 0,25 mg ónt kell és legfeljebb 5,0 mg ónt szabad tartalmaznia. 5 g élelmiszer-minta roncsolása esetén 50–1000 mg/kg óntartalom mérhető. Ez a módszer tehát kétszer olyan érzékeny, mint a polarográfiás módszer, és érzékenysége még csaknem megkétszerezhető 2 cm-es küvetta használatával, amikor még 3 γ (a fenti feltételek szerint 30 mg/kg) ón is meghatározható. Emelhető a mérési határ felfelé is 0,5 cm-es küvetta használatával, midőn legfeljebb 40 γ (0,5 ml törzsoldat felhasználásával 1600 mg/kg) ón is megállapítható. Mindezek a számok a munka szempontjából legkedvezőbb esetre vonatkoznak, amidőn 5 g élelmiszer-mintát

roncsolunk el. A roncsolt minta mennyiségének növelésével, ill. csökkentésével a mérési határok még lényegesen változtathatók.

A 2. és 3. táblázatból kitűnik, hogy az ismertetett három kvantitatív módszer pontosságára között lényeges különbség nincs ugyan, azonban a polarográfias eljárás a valóságnál valamivel nagyobb; a fotometriás ennél kisebb eredményeket ad, míg a titrimetriás eljárás eredményei mindkét irányban szórnak.

A 4. táblázatban néhány, ónozott dobozba csomagolt, bel- és külföldi élelmiszerkészítmény óntartalmának vizsgálati eredményeit adjuk különböző módszerekkel történt vizsgálatok alapján. A dobozok nem voltak lakkozva, csupán a 6., 9. és 14. készítmény fedő- és fenéklapja volt vernirozva. Megállapítható, hogy mindezek ellenére a készítmények zömében az óntartalom jóval a megengedett tűrési határok alatt van. Kivételt képeznek a paradicsomkészítmények, ahol a már 1 éves készítmény óntartalma is súrolta a tűrési határt, de az óntartalom az évek folyamán növekedett.

A 4. táblázatból az is látható, hogy a különböző eljárásokkal nyert eredmények között lényeges különbség itt sincsen. Ez különösen a paradicsomkészítmények és a gyümölcslevek vizsgálata szempontjából figyelemre méltó, ahol ezek szerint a Cielezky-Lindner-féle közvetlen polarográfias módszert — megfelelő műszer birtokában — feltétlenül előnyben kell részesíteni.

Mindezek alapján az élelmiszerek óntartalmának vizsgálatára javaslatunkat a következőkben foglaljuk össze:

1., *Gyümölcslevek*, továbbá 30%-osnál nem töményebb *paradicsomkészítmények* esetében leggyorsabb és igen megbízható eredményeket ad a roncsolás nélküli végzett polarográfias eljárás.

2., Ott, ahol se polarográf, se fotométer nem áll rendelkezésre, és eleendőnek látszik $\pm 10\%$ pontossággal a határérték megállapítása, *valamennyi élelmiszer számára* jól megfelel az általunk javasolt komparátoros eljárás.

3., Olyan laboratóriumokban, hol polarográf nincsen, de fotométer rendelkezésre áll, (ez a leggyakoribb eset) *valamennyi készítmény számára* javasolható a pirokatechinbolyás, általunk módosított eljárás. — Polarográf birtokában valamennyi készítménynél jól elvégezhető roncsolási oldatokból a polarográfias eljárás is. Ez azonban nem gyorsabb, nem pontosabb, de valamivel kevésbé érzékeny, mint a fotometriás eljárás.

IRODALOM

- (1) Marsay, R.: Rapport general au norm de la Commission des substances etrangeres. Paris 1951.
- (2) Truffet L.: Voeding 16, 738, 1935.
- (3) MSz 3611—52 (magyar)
- (4) Howard, A. J.: Canning Technology. London. 1949, 231 o.
- (5) AOAC: Off. Methods of Analysis. V. Washington 1955. 451 o.
- (6) B. D. Sz. 1554—54 (bolgár)
- (7) P. N. A. 75031/1952, 87054/1954 (lengyel)
- (8) Cielezky, V., Lindner, K.: Magyar Kémiai Folyóirat 57, 102, 1951.
- (9) GOSZT 5370—58 (szovjet)
- (10) Snell, F. D., Snell, C. T.: Colorimetric methods of analysis III. Toronto, New York London 1949, 215 o.
- (11) Sandell, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. III. New York and London 1959, 854. o.
- (12) Szagakova, V. P., Lubijava A. I.: Konzervnaja i Ovoseszeszusilnaja Prom. 15, 37, 1960.
- (13) Spanyol, P., Kevei J., Kiszal, J.: Acta Chimica Hung. 11, 137, 1957.
- (14) Spanyol, P., Kevei, J.: KÉKI Közleményei 2, 12, 1961.
- (15) Sandell, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. III. New York and London 1959, 865. o.
- (16) Markland, J., Shenton, F. C.: Analyst 82, 43, 1957.
- (17) MSz 3613 (magyar)
- (18) Spanyol, P., Kevei, J.: KÉKI Közleményei 4, 11, 1960.
- (19) Spanyol, P., Kevei, J.: ÉVIKE 7, 4, 1961.

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЛОВА

Шпаныр П. и Кевеи Э.

Авторы изучили методы определения содержания олова в пищевых продуктах и установили следующие:

При исследованиях фруктовых соков и томатопродуктов с содержанием сухого вещества не выше 30%-ов, быстро получаются лучшие результаты методом полярографии без минерализации.

Для определения предела содержания олова с точностью $\pm 10\%$ -ов, при исследованиях всех видов пищевых продуктов, успешно можно применять компараторный метод разработанный авторами.

Предлагается также видоизмененный метод с пирокатехинфиолетом разработанный также авторами.

При исследованиях минерализованных растворов успешно применяется также полярографический метод, но этот способ не так быстрый и точный, но менее чувствительный, чем фотометрический метод.

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER METALLE IN LEBENSMITTELN MITTELS KOMPLEXBILDENDER STOFFE VI. DIE BESTIMMUNG VON ZINN

P. Spányár und J. Kevei

Die Verfasser studierten die zur Gehaltsbestimmung von in den Lebensmitteln enthaltenen Zinn dienenden Methoden und stellten folgendes fest: In Obstsaften, sowie bei Tomatenprodukten nicht konzentrierter als 30% liefert die ohne Zersetzung durchgeführte polarimetrische Methode die schnellsten und mitunter höchst zuverlässigen Resultate.

Genügt eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ zur Grenzwertbestimmung des Zinngehaltes, ist bei sämtlichen Lebensmitteln das von den Verfassern empfohlene Komparator-Verfahren sehr geeignet.

Auch das von den Verfassern modifizierte Pyrokatechinvioletteverfahren ist empfehlenswert.

Auch die polarographische Methode kann in Zersetzungslösungen gut durchgeführt werden. Diese jedoch geht nicht schneller vonstatten und ist nicht genauer, jedoch etwas weniger empfindlich als das photometrische Verfahren.

QUICK METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN FOODS WITH THE USE OF COMPLEX FORMING AGENTS, VI. DETERMINATION OF TIN.

P. Spányár and J. Kevei

On studying the methods for the determination of tin in foods, the authors found that in the case of fruit juices and tomato purées of a concentration not over 30%, the polarographic method is the quickest, yielding reliable results and requiring no destruction.

When it is satisfactory to determine tin content at an error limit of $\pm 10\%$, the "comparator" method suggested by the authors proved to be suitable for any types of foods.

Also the pyrocatechol violet method as modified by the authors is recommended.

In solutions obtained after destruction, the polarographic method can well be carried out as well. However, this is not quicker and not more accurate, although somewhat less sensitive than the photometric method.

PROCÉDÉS RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS LES DENRÉES ALIMENTAIRES AVEC DES SUBSTANCES FORMANT DES COMPLEXES VI. DOSAGE DE L'ÉTAIN.

P. Spanyol et J. Kevei

Les auteurs ont étudié les méthodes servant à déterminer la teneur en étain dans les denrées alimentaires et ont établi les faits suivants.

Dans les jus de fruits, ainsi que dans les conserves de tomates à concentration n'excédant pas 30%, c'est la méthode polarographique sans traitement destructif préalable qui donne le plus vite des résultats de toute confiance.

S'il suffit de déterminer la valeur limite pour l'étain avec une précision de $\pm 10\%$, la méthode à comparateur préconisée par les auteurs convient bien pour toutes les denrées alimentaires.

La méthode au violet de pirocatéchine modifiée par les auteurs est aussi à recommander.

La méthode polarographique peut aussi servir dans le cas des solutions obtenues par la destruction préalable de la matière organique. Mais ce procédé n'est ni plus rapide, ni plus précis que la méthode photométrique, par contre il est un peu moins sensible.

Megemlékezés Kovács Istvánról

1896—1960.

Kovács István vajmester, műszaki előadó a Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézetben munkatársunk, közel 40 éves szolgálat után, hosszas szenvedés után 1960. december 28-án Szegeden elhunyt.

Hódmezővásárhelyen született a kishéri szakiskolában nyert képesítése után állami szolgálata előtt 1917—1941 között a tejiparban dolgozott.

Egyéniségét lankadatlan ügybuzgalom és munkájában tanúsított mindenkor szigorú lelkiismeretesség, hosszas gyakorlaton alapuló szakértelem és szeretetreméltóság jellemezte. A tej- és tejtermékhamisítások felfedezése és hivatalból üldözése igazi szívügye volt. De az általános élelmiszervizsgálatok laboratóriumi munkája során is mindenkor készségesen segítő munkatársnak bizonyult.

Egyéniségének jellemzésénél nem felejtethjük el melegszívűségét, önzetlen segítségnyújtását bármely munkatársával szemben.

Kovács Istvánra mint kiváló szakmunkásra és szeretetreméltó barátunkra mindenkor szeretettel fogunk visszaemlékezni.

dr. Sarudi Imre