

Gyors eljárások fémek meghatározására élelmiszerekben komplex-képző anyagokkal. VIII. Kobalt meghatározása

SPANYÁR PÁL és KEVEI JÁNOSNÉ*

Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet, Budapest

Érkezett: 1961. szeptember 6.

Az élelmiszerekben foglalt kobalt nyomok meghatározására a multban igen ritkán került sor. Ez érthető is. A kobalt szennyezésképpen általában nem került az élelmiszerekbe s így jelenlétének, ill. mennyiségének megállapítására ellenőrzési szempontokból szükség nincsen. Az élelmiszerekben foglalt kobalt mennyisége élettani szempontból pedig valószínűleg azért nem került gyakrabban vizsgálat alá, mert ezek az értékek igen csekélyek (többségükben 0,01—0,5 mg/kg között mozognak), s ezért meghatározásuk komoly feladat elé állítja a kutatókat. Ennek tulajdonítható, hogy az igen gyéren közölt adatok (1, 2) mellett részletesebben leírt vizsgálati eljárásokat nem találtunk, s ugyancsak nem sikerült felfedeznünk olyan önálló közleményeket sem, amelyek az élelmiszerek kobalt tartalmának meghatározására vonatkoznak.

Mindezek alapján egyrészt kérdéses volt számunkra, hogy az élelmiszerekben foglalt kobalt *elválasztására* a hamvasztás vagy a nedves roncólás lesz-e megfelelő, másrészt az is, hogy a szerves anyagok eltávolítása után maga a *meghatározás* milyen módon vihető a legcélszerűbben keresztül. E két kérdés eldöntésére először *vizsgálati módszert* kellett választani, amely a hamuoldat, ill. a roncólási törzsoldat adottságai mellett alkalmas a kobalt tartalom meghatározására.

A módszer használhatóságát természetesen elsősorban *érzékenysége* szabja meg. Ez ebben az esetben különösen lényegbe vágó szempont, mert az élelmiszervizsgálatokban is szokatlanul csekély mennyiségű kobalt meghatározása a feladat. Mint említettük, az esetek zömében 0,01—0,5 mg/kg kobalt tartalmat kell meghatározni. Ideális az lenne, ha ez a meghatározás már 10 g mintából sikerülne. Ebben az esetben 0,1—5 γ kobaltnak legalább 10%-os pontossággal való meghatározása a feladat Minthogy azonban hamvasztással közvetlenül 50 g-os minta még az esetek zömében feldolgozható, 0,5—15 γ kobalt meghatározására alkalmas módszer az élelmiszervizsgálatok céljaira is megfelelő lenne.

Kísérleteinket mi a maximális követelményeket is kielégítő módszerek kipróbálásával kezdtük meg. Ismeretes (3), hogy számos szerves vegyület (pl. pirokatechin, orcin, tiron, apomorfin stb.) hidrogénperoxid jelenlétében, lúgos közegben ismeretlen szerkezetű vörös színű komplex vegyületet alkot, amely a reakciókeverékben oldódik, s így annak színintenzitása mérhető. E reakció sebessége rendkívül lassú, de azt a kobalt igen kis mennyisége erősen katalizálja. A reakció meggyorsulása — a leírások szerint — a kobalt tartalomtól függ és ez már igen kis (0,001—1 γ) kobalt jelenlétének megállapítására alkalmas lehet.

Vizsgálatainkat mi a különösen ajánlott tiron-orscin reakcióval végeztük. A vizsgálatokból az derült ki, hogy a reakcióval 0,1 γ -nál kisebb kobalt tartalom esetében csupán a kobalt *jelenléte* igazolható, míg 0,1—1,0 γ kobalt jelenléte mellett a kobalt *nagyságrendi kimutatása* lehetséges ugyan, de a mennyiségeknek még közel pontos meghatározása sem vihető keresztül. Nem sikerült a reakciót úgy reprodukálni, hogy az egy bizonyos, meghatá-

*A kísérletek keresztülvitelében Demel Ervinné és Kutz Vasziljinné segítkeztek.

rozott idő után mindenkor azonos színérősséget adjon, amellet a színérősség a reakció előrehaladtával állandóan, de nem egyenletes sebességgel (kezdetben jóval erősebben) változik.

A fenti tapasztalatok után vissza kellett térnünk azokhoz a vizsgálati módszerekhez, amelyeket a kobalt analízis más területein (különösen ötvözetek vizsgálatánál) használnak fel. Vizsgálataink azt mutatták, hogy noha az utolsó időben igen sokan (4, 5, 6, 7) foglalkoztak kis kobalt mennyiségek meghatározásával és ezek a módszerek jó eredményeket is adnak, többségük nem elég érzékeny arra, hogy az élelmiszerekben foglalt kobalt tartalom meghatározására felhasználható lenne.

A jelenleg ismert érzékenyebb reagensek közül a β -nitrozo- α -naftolt találtuk legalkalmasabbnak céljainkra. Ennek reakcióját a kobalttal tiszta oldatokban legutóbb Nielsch (8) vizsgálta részletesen. Leírása szerint e vizsgálati módszer még 1,2 γ kobalt meghatározására is felhasználható. A módszer körülményeit mi is alaposan megvizsgáltuk, és azt találtuk, hogy az élelmiszermintáknál beállítható feltételek mellett legfeljebb 2 γ kobalt határozható meg elegendő biztonsággal és pontossággal. Erre vonatkozó kísérleteink eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

ÉLELMISZEREKHEZ ÉS TAKARMÁNYOKHOZ HOZZÁADOTT KOBALT MEGHATÁROZÁSA

1. táblázat

Sor-szám	Minta	Meghatározások száma	Bemért menny. g	Hozzáadott kobalt γ	Talált kobalt γ	Eltérés %
1	Model oldat	2	10	2	2,3	+15
2	Model oldat	15	10	10	9,6	-4
3	Model oldat	3*	10	10	9,9	-1
4	Model oldat	2	10	20	20,3	+2
5	Sűrített paradicsom	4	10	2	2,0	0
6	Sűrített paradicsom	17	10	10	8,5	-15
7	Sűrített paradicsom	2°	10	10	8,3	-17
8	Sűrített paradicsom	2*	10	10	9,4	-6
9	Sűrített paradicsom	5	10	20	19,9	-0,5
10	Paraj	2*	20	10	9,5	-5
11	Paraj	5	20	10	9,3	-7
12	Paraj	2	40	5	4,9	-2
13	Búzaliszt	2	20	2	2,1	+5
14	Káposzta	2	50	5	5,1	+2
15	Saláta	2	50	5	5,2	+4
16	Baromfitáp	2	10	5	4,9	-2
17	Csibetáp	2	10	5	4,8	-4
18	Dercs kacsatáp	3	10	5	5,0	0

Az 1—11 minták előkészítése nedves roncsolással, a többié hamvasztással történt.

* A roncsolásnál az összes savat egyszerre adtuk hozzá (12) °2 ml kénsavval roncsolva.

A táblázatból kiderül, hogy a modellkísérletekben és az élelmiszerekhez hozzáadott kobalt tartalom vizsgálata esetén a hozzáadott kobalt mennyiségét $\pm 11,1\%$ középhibával kaptuk meg, a legnagyobb hiba $-17,0\%$ volt.

A módszer érzékenységeinek vizsgálata után az tűnik ki, hogy 10g-os minta igénybevétele esetén a vizsgálandó anyagnak legalább 0,2 mg/kg kell legyen a kobalt tartalma, hogy a vizsgálati módszert eredményesen

alkalmazhassuk, viszont 50 g-os minta felhasználása esetén még 0,04 mg/kg kobalt tartalmú élelmiszer is eredményesen vizsgálható. Ezt a lehetőséget összehasonlítva a felmerült igényekkel, kitűnik, hogy 0,04–0,01 mg/kg kobalt tartalmú élelmiszerekre az általunk javasolt vizsgálati módszer *közvetlenül* nem alkalmas. Tekintettel azonban arra, hogy kis kobalt tartalom elsősorban a nagy víztartalmú zöldségekben fordul elő, ezekben a meghatározás közvetett módon, a vizsgálandó anyag előzetes szárításával — ha körülményesebben is — de megoldható. Nehézkes ez az eljárás a húsok igen csekély (kb. 0,01 mg/kg) kobalt tartalmának meghatározására. Ebben az esetben az előzetes szárítás körülményes, a nedves roncsolás, vagy hamvasztás nehézkes és hosszantartó, és ezért jelentős kobalt veszteséggel kell számolni.

A módszer érzékenységeinek megállapítása mellett vizsgálni kellett az élelmiszerekben előforduló különböző anyagok különösen a zavaró fémek hatását. E vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgálati eljárást 10 mg/kg réz, 50 mg/kg cink, 50 mg/kg vas, 2 mg/kg ólom és 2,5 mg/kg arzén jelenléte (az élelmiszereket 10 g-os mintából vizsgálva) sem külön-külön, sem együttesen nem zavarja. Kalciumfoszfátok, szulfátok aránylag nagyobb mennyisége a mérést a megadott határok között ugyancsak nem zavarják, csak a mérés érzékenységét csökkentik a már említett (2 γ) határig.

Külön vizsgálat alá vettük a β -nitrozo- α -naftolkobalt komplex vegyület kloroformos oldatának extinkciós faktorát. Megállapítottuk, hogy ez a szám (különböző kobalt-sók használata esetén is) a megadott koncentrációk között állandó.

A módszer részletes feldolgozása után foglalkozni kellett a kérdéssel is, hogy az élelmiszer előkészítése a vizsgálatra nedves roncsolással vagy hamvasztással történjek-e. Párhuzamos kísérletek azt mutatták, hogy a hamvasztással kapott eredmények — az irodalmi tapasztalatokkal ellentétben — nem kisebbek. Ezek szerint szükség esetén a hamvasztásos előkészítés ha hosszadalmasabb is, de kellő gondossággal biztonságosan felhasználható.

Mindezek alapján az javasolható, hogy 2–10 g élelmiszerminta felhasználása esetén az előkészítés lehetőleg a gyorsabb nedves roncsolással történjék. Felhasználható ennél nagyobb mintamennyiség is a roncsolásra, ha a vizsgálandó élelmiszer folyadék vagy igen híg pépes anyag, melyből a víz nagy része bepárlás által könnyen eltávolítható. Rendszerint azonban 10 g-nál nagyobb minta csak hamvasztással készíthető elő megnyugtatóan, ahol is annak lassúságával számolni kell. A hamvasztást salétromsav hozzáadásával gyorsítani lehet. Magnéziumsók hozzáadásával rossz tapasztalataink voltak. Ebben az esetben kobalt veszteség mutatkozik, amely gyakran az 50%-ot is meghaladhatja.

A részletesen kidolgozott vizsgálati eljárás leírását az alábbiakban adjuk:

1. *Nedves roncsolás.* Minthogy a roncsolást fokozott gonddal kell végezni s annak elhúzódnása veszteségekhez vezet, csak annyi anyagot szabad egy vizsgálathoz felhasználni, amennyi legfeljebb 5 g, de célszerűen 3 g-nál kevesebb szárazanyagot tartalmaz. Ebben az esetben is a lemért *darabos anyag* mennyisége ne haladja meg az 50 g-ot. 50 g-nál nagyobb mintát csak *folyadékból* vagy *igen híg pépből* szabad bemérni. A nedves roncsolást egyébként a korábbi előírásaink szerint (10, 11) kell elvégezni.

2. *Hamvasztás.* Közvetlen vizsgálatra 10–50 g vizsgálandó minta használható fel, melynek szárazanyagtartalma 3–20 g lehet. Nagy nedvességtartalmú, darabos anyagokat (pl. zöldségeket) előzetesen, ismert

nedvességtartalomig kell szárítan., az így nyert szárított anyagokból lehet legfeljebb 50 g-ot (legfeljebb 20 g szárazanyag-tartalommal) bemérni.

Az aprított anyagot kvarc-csészébe helyezzük, hozzá cseppenként 1–2 ml cc. salétromsavat adunk és jól elkeverjük. Az egészet először — óvatos kevergetés közben — kis lángon melegítjük, majd a habzás befejezése után valamivel nagyobb lánggal elszenesítjük, végül pedig az elszenesedett maradékot 500–550 C°-os kemencében fehérre izzítjuk. A hamut 5 ml 18%-os sósavval 1 csepp cc. salétromsavval és 5 ml vízzel gyengén melegítjük, míg az teljesen fel nem oldódik. Lehűtés után az oldatot 25–30 ml vízzel 100 ml-es jódszámlombikba mossuk át.

3. A kobalt tartalom meghatározása.

3.1. *A módszer elve.* A kobalt β -nitrozó α -naftollal színes komplex vegyületet alkot. A vegyület kloroformos oldatának színintenzitása a kobalt tartalommal arányos és mértéke fotométerrel megállapítható.

3.2. *Kémszerek.* 50%-os ammoniumcitrát p. a. (500 g citromsav p. a.-t 250 ml deszt. vízben feloldunk cc. ammóniával — óvatos adagolás mellett — pH: 7,0-ra beállítjuk és 1000 ml-re töltjük deszt. vízzel).

cc. ammónia p. a. fs.: 0,88–0,90

cc. H_2O_2 p. a.

jégecet p. a.

1%-os β -nitrozó- α -naftol reagens (1 g β -nitrozó- α -naftolt 100 ml jégecetben feloldunk és 1 g aktív szenet adva sötét színű üveg dugós üvegben tároljuk. Használat előtt összerázzuk és szűrjük

kloroform p. a.

2 n HCl p. a.

2 n NaOH pa. a.

cc. H_2SO_4 p. a. fs.: 1,84

3.3. *A módszer keresztülvitele.* A hamu oldatot ill. a nedves roncsolás útján nyert oldatot (melynek kobalt tartalma 2–20 γ) hatszor 5 ml deszt. vízzel 100 ml-es becsíszolt dugós jódszámlombikba mossuk. 3 ml ammóniumcitrát puffert és annyi cc. ammóniát adunk hozzá, hogy az oldat kémhatása pH: 4 és 5 közé essék. Az oldat lehűtése után 1 ml tömény hidrogénperoxidot, majd kis idő múlva 2 ml reagenst adunk az oldathoz. Összerázás után 2 órán át szobahőfokon állni hagyjuk. Ezután az oldatot 100–150 ml-es választótölcsérbe mossuk át, 15 ml kloroformot adunk hozzá, és ezzel 1 percig jó erősen rázzuk. A rétegek szétválása után a alsó, kloroformos réteget egy másik hasonló nagyságú választótölcsérbe engedjük, és azt 20 ml 2 n sósavval, majd először 15 ml, utána 10 ml 2 n nátronlúggal mossuk. Az utolsó mosás után az elkülönült kloroformos réteget keményített szűrőpapíron keresztül kémszűrőbe szűrjük.

A megszárt kloroformos oldat színintenzitását 3, illetve 2 cm-es küvetában fotométerben S 53-as színszűrővel mérjük. Összehasonlító oldatot is készítünk, mely az összes reagenseket tartalmazza, és ugyanúgy kezelendő, mint a vizsgálandó anyag. A keletkezett szín intenzitása 4–5 órán át állandó.

Számítás menete:

$$\text{Kobalt tartalom mg/kg} = \frac{57,6 \times E}{d \times s}$$

ahol

E = a mért extinkció

d = a küvetta vastagsága (cm)

s = bemért anyag mennyisége (g)

A fent leírt módszer segítségével számos élelmiszer kobalt tartalmát meghatároztuk részben nedves roncsolással, részben hamvasztással történt előkészítés után. Tekintettel a takarmányok kobalt-tartalmának fontosságára néhány takarmányvizsgálatot is végeztünk. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

ÉLELMISZEREK ÉS TAKARMÁNYOK KOBALT-TARTALMA mg/kg

2. táblázat

Sor-szám	Név	Kobalt tartalom		Szár- anyag tart. %	Bemért minta g	Vizsgá- latok száma
		eredeti mintá- ban	szár- anyag- ban			
1	Száritott élesztő, német*	5,130	5,64	90,2	2	3
2	Száritott élesztő*	0,980	1,07	90,6	3	5
3	Sütő élesztő*	0,755	2,46	30,6	5	5
4	Győri szeszélesztő*	0,250	5,25	4,8	20	2
5	Fejes káposzta*	0,025	0,33	7,7	50	3
6	Saláta*	0,025	0,51	4,9	50	3
7	Sárgaborsó**	0,092	0,11	86,5	10	2
8	Lencse**	0,170	0,20	84,8	10	2
9	Fehér bab**	0,220	0,26	84,9	10	2
10	Kakao**	0,576	0,62	92,9	10	2
11	Tea (kinai)**	0,360	0,40	90,8	10	2
12	Búzadara**	0,052	0,06	86,7	20	2
13	Árpa dara**	0,029	0,03	86,2	20	2
14	Lucerna**	0,025	0,16	15,7	50	4
15	Marharépaevél*	0,040	0,34	11,8	30	3
16	Csibetáp 202***	0,199	0,23	88,0	10	4
17	Baromfitáp 302**	0,192	0,21	90,5	10	4
18	Dercs kacsapat ** 152	0,434	0,49	88,5	10	4

*Az előkészítés nedves roncsolással történt.

**Az előkészítés hamvasztással történt.

Megállapítottuk, hogy a módszer jól használható s a párhuzamos eredmények közötti eltérések általában 10%-on belül vannak. Minthogy a meghatározandó kobalt tartalom igen csekély, a vizsgálat keresztülvitele természetesen fokozott gondot igényel.

IRODALOM

- (1) Belz, R.: Voeding 21, 236, 1960.
- (2) Tarján, R., Lindner, K.: Tápanyag-táblázat 4. Budapest, 1959.
- (3) Bognár, J., Jellinek, O., Nagy, S.: Kémiai Folyóirat 143, 147, 1961.
- (4) Glick, D.: Methods of biochemical analysis, New-York 1957. V. kötet. 181. o. Saltzman, B. E., Keenan, R. G.: Mikrodet. of cobalt in biological materias.
- (5) Sandell, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. 3. Lindon. 1959. p. 409—436.
- (6) Salgó, É., Simon, M. G., Sarudi, I., Középesy, Gy.: Zeitschr. f. analytische Chemie. 182, 107, 1961.
- (7) Desmukh, G. S., Anant, V. D., Pandey, C. M.: Zeitschr. f. aualytische Chemie, 182, 170, 1961.
- (8) Hartkamp, H.: Zeitschr. f. analytische Chemie, 182, 259, 1961.
- (9) Nielsch, W.: Mikrochimica Acta. 725, 1959.
- (10) Spanyol, P., Kevei J.-né: ÉVIKE 7, 4, 1961.
- (11) Spanyol, P., Kevei J.-né: ÉVIKE 7. 224. 1961.
- (12) Goorsúch, T. T.: Analyst 84, 135, 1959.

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ
ПРОДУКТАХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ. VIII.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

П. Шпаняр и Э. Кевеи

Подробно разработанный метод определения кобальта основывается на том, что α -нитрозо β -нафтол образует комплексное соединение с кобальтом, растворимое в хлороформе. Интенсивность окраски раствора зависит от содержания кобальта. Метод пригодный для определения содержания 2—20 γ кобальта в пищевых продуктах. Пищевые продукты готовятся к определению минерализацией или озолением.

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER METALLE IN
LEBENSMITTELEN MITTELS KOMPLEXBILDENDER STOFFE. VIII.
DIE BESTIMMUNG VON KOBALT

P. Spanyol und J. Kevei

Das ausführlich ausgearbeitete Kobalt-Bestimmungsverfahren beruht darauf, dass das α -nitroso β -Naphthol mit Kobalt eine in Chloroform lösliche, rote komplexe Verbindung liefert. Die Farbintensität der Lösung ist dem Kobaltgehalt proportional. Die Methode eignet sich in Lebensmitteln zur Bestimmung von 2—20 γ Kobalt. Die Vorbereitung des Lebensmittels erfolgt durch nasse Zersetzung oder Veraschung.

RAPID METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN
FOODS WITH THE AID OF COMPLEX FORMING AGENTS, VIII.
DETERMINATION OF COBALT

P. Spanyol and J. Kevei

The method of cobalt determination evolved in detail by the authors is based on the fact that α -nitroso β -naphthol forms with cobalt a red complex compound soluble in chloroform. The colour intensity of this solution proved to be proportional to its cobalt content. The method is suitable for the determination of cobalt contents of foods from 2 to 20 mg. The food sample is prepared for the analysis by moist destruction or by incineration.

MÉTHODES RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS
LES DENRÉES ALIMENTAIRES AVEC DES CORPS FORMANT DES
COMPLEXES VIII.
DOSAGE DU COBALT

P. Spanyol et J. Kevei

La méthode élaborée en détail pour le dosage du cobalt est fondée sur le fait que l' α -nitroso β -naphthol donne avec du cobalt un composé complexe rouge soluble au chloroforme. L'intensité de la coloration de la solution est proportionnelle à la teneur en cobalt. La méthode peut servir pour le dosage de 2 à 20 γ de cobalt dans les denrées alimentaires. La préparation de l'échantillon se fait par dissolution complète ou par incinération.