

Nyomelemek vizsgálata a hazai élelmiszersóban

**Dr. Kormos Fiammetta², Ábrahám Béla¹, Doina Prodan²,
Pávai Mária², Incze Annamária¹**

¹Kolozsvári Analitikai Műszergyártó Intézet (ICIA)

²Kolozsvári Kémiai Kutató Intézet (ICRR)

Abstract

This article presents the verification methods of rock salt (halite) quality. We studied the presence of some trace metals: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn. The investigation procedure is in accordance with the latest Romanian standards. If the rock salt is utilized as foodsalt, the values of investigated trace metals do not affect the consumer health.

Kivonat

A dolgozat beutatja a kősó (halit) minőségét meghatározó laboratóriumi módszereket. A következő fémnyomelemeket vizsgáltuk: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn. A meghatározási módszerek megfelelnek az érvényben levő román szabványoknak. Abban az esetben, ha a vizsgált kősót asztali sóként használjuk, a nyomelemek mennyisége nincs káros hatással az egészségre.

Bevezetés

Az élelmiszersót, vagy más elnevezéssel konyhasót, asztalisót (NaCl) természetes forrásokból nyerjük: sós vizekből és legtöbbször kősóból (halit). A konyhasó minőségének szigorú ellenőrzése szükséges, mivel a konyhasó minősége függ a kitermelés és a feldolgozás körülményeitől, s ezekben a folyamatokban szennyező, egészséget veszélyeztető elemek is megjelenhetnek.

A NaCl az emberi szervezetbe legfőbbképpen az élelmiszersóval jut be. Az ember napi NaCl szükséglete ~ 5g. Ennél nagyobb mennyiség a vérnyomás növekedését, kalciumhiányt, gyomorfekélyt okozhat. Túl kevés mennyiség szívritmus csökkenéshez, néha halálhoz is vezethet.

1985-ben elfogadták a **CODEX ALIMENTARIUS**-t, amely tartalmazza az Európában forgalmazott só minőségi sajátosságait. Ezeket az **ESPA** (Európai Sókitermelők Szövetsége) által kidolgozott ISO szabványok alapján ellenőrzik [1].

A konyhasóban lehetséges, egészségre káros nyomelemek a következők: Cd, Pb, As, Cu, Hg (magában a kősóban), Al, Zn, Cr, Fe (a feldolgozásból származnak). Ezeknek a hatása az emberi szervezetre a következő [2]:

- A Hg, Cd és Pb a legjobban környezetszennyező nehézfémek. A talajban vagy vizekben előforduló Hg a mikroorganizmusok hatására metil higannyá CH_3Hg^+ alakul, amely bekerül az élő szervezetbe, ebből a megengedett érték 0,0033 mg/kg testsúly, Hg-ra átszámítva 0,005 mg (ennek lebontását elősegíti a szelénvegyületek jelenléte). Mérgező hatásának következményei a szövetek elhalása, a foghús gyulladás (majd végső esetben halál).
- A Cd nagyobb mennyiségben vérnyomásnövekedést okoz, rákkeltő, hiánya azonban oszteoporózishoz vezet.
- Az Pb főleg a kipufogógáz, rovarirtószerek és cigarettafüst segítségével kerül a környezetbe. Hetenkénti elfogadható értéke 0,005 mg/kg.
- A Cr hiánya cukorbetegséget okozhat, ebből az elemből a napi szükséglet naponta 200–500 µg
- A Cu-ból a napi szükséglet 24 mg. Ezt az elemet a halhús, máj, agyvelő, dió és kakaó tartalmazza. Veszélyt csak 80 µg felett okozhat (Wilson-kór, reumatikus arthritisz, cirózis).
- Az Al a környezetbe az alumínium edényekből kerül. Ez az elem rahitizmust, és az Alzheimerkórt okozza.
- Az As-ból a normális szervezet ~ 0,2–0,3 ppm-ét tartalmaz. A 0,1–0,3 g már halálos adagnak számít.
- A Zn az állati és növényi eredetű élelmiszerekkel kerül a szervezetbe (tej, disznó- és bárányhús, liszt). A megengedett érték 5–22 mg/nap, s csak 200 mg felett okozhat rendellenességeket (vérszegénység, oszteoporózis, növekedési zavar).
- A Fe hiánya vérszegénységet és szívrohamot okoz. A szervezet normális vasigénye 1–2,5 mg/nap.

A román szabványok [1,3,4,5] kötelezik a Cd, Pb, Cu, As, Hg meghatározását és tartalmazzák ezen elemek megengedett értékeit a konyhasóban.

Dolgozatunk célja bemutatni a fémnyomelemek (Cd, Pb, Cu, Al, Fe, Cr, Zn) meghatározási módjait a hazai konyhasóban a legújabb európai normákkal egybehangolt szabványok szerint, és egyes esetekben saját mérési módszerek alapján. Ugyanakkor bizonyítani szándékszunk azt a tényt, hogy a hazai konyhasó minősége megfelel a *Codex Alimentarius* előírásainak és nincs egészségre káros hatása.

Kísérleti rész

Készülékek

- analitikai mérleg $\pm 0,0001$ g
- Varian Techtron láng-atomabszorpciós spektrofotométer (AAS), levegő-acetilén láng, vajtkatódos spektrállámpák
- induktív csatolású emissziós plazma spektrométer (ICP-OES)

Mérési módszerek

A mintákat a SR ISO 2479-1995 [6] alapján készítettük elő.

A Cr, Cu, Fe, Zn, Al nyomelemeket a következőképpen határoztuk meg [5]: 100g sót feloldottunk 350 ml vízben, 30 percet főztük, leszűrtük, majd klórmentességig vízzel mostuk (AgNO_3 -al kimutatva). Az AAS és ICP-OES méréseket a szűrletből végeztük el. A kalibrációs görbék felállításához Merck etalonokat használtunk fel. A Cr meghatározásánál az Al és Fe interferencia elkerülése végett LaCl_3 -t adtunk a mintához [7].

A Cd, Pb [3,4] meghatározásánál a nyomelemeket először kivonásos módszerrel dúsítottuk [8]. Első lépésként ammónium-pirolidin-ditiokarbamát (APDC) segítségével komplexáltuk ($\text{pH} = 4,5 - 5$), majd a komplex vegyületet széntetrakloridban vontuk ki. Ezt egy második salétromsavba való kivonás követett. A meghatározások standard addíciós módszerrel történtek. A vakpróba 10 ml (1,4 g/ml sűrűségű) HNO_3 oldatból áll.

A vakpróba kalibrációs görbéjéhez szükséges etalonokat (*I-es sorozat*) a következőképpen nyertük:

- Cd esetében négyszer 0,50 ml salétromsavba 0,00; 0,50; 1,00; 2,00 ml-t adtunk az 5 mg/l Cd tartalmú oldatból;
- Pb esetében a négyszer 0,50 ml salétromsavba 0,00; 2,50; 5,00; 10,00 ml-t adtunk a 10 mg/l Pb tartalmú oldatból.

A minta analíziséhez szükséges etalonokat (*II-es sorozat*) a következőképpen állítottuk elő:

- A négyszer 200 ml mintaoldathoz hozzáadagoltuk az előbb említett Cd vagy Pb oldatokat.

Ezután a vakpróba és a *II-es sorozat* oldataihoz egyenként 20 ml pufferoldatot, 5 ml APDC-t adunk és elválasztótölcsérben 30 sec-t ráztuk, majd 10 ml kloroformmal folytattuk a kivonást, melyet még kétszer 5 ml kloroformmal ismételtünk meg és az extraktumokat egy újabb 1ml HNO_3 -t tartalmazó elválasztótölcsérbe gyűjtöttük. Ehhez még 9,00 ml vizet adagoltunk és erős rázás után a felső vizes oldatot egy Berzélius pohárba fogtuk fel.

Az atomabszorpciós méréseket 228,8 nm (Cd), illetve 283,3 nm (Pb) hullámhosszon a következő sorrendben végeztük el: *I sorozat* oldatai, vakpróba és végül a *II-es sorozat* oldatai. Két külön kalibrációs görbét állítottunk fel.

Eredmények

A nyomelemek meghatározását párhuzamosan a két készüléken végeztük el, figyelembe véve ezek mérési határait (I. táblázat). Kivételt csak az Al és az Pb képez. Az elsőt, annak ellenére, hogy a Varian Techtron készülék kisebb mennyiségek meghatározását teszi lehetővé, csak az ICP-OES-el mértük, mivel nem rendelkezünk a Varian Techtron spektrofotométerhez szükséges hordozógázzal (nitrogénprotoxid). Az másodikat csak a Varian Techtron spektrofotométerrel mértük, mivel csak ezzel lehet 0,001ppm-t kimutatni.

Laboratóriumi közti méréseket végeztünk ugyanazon mintákon.

A használt mérőeszközöket és a mérések eredményeit az I-es táblázat mutatja be.

A kősó fémnyomelemei mennyiségének kimutatására használt mérőeszközök és mérések eredményei

Nyomelem	Plazma ICP-OES spektrométer		Varian Techtron AAS spektrofotométer		Eltérés a két módszer mért értékei között [mg/l]
	Mérési határ [mg/l]	Mért érték [mg/l]	Mérési határ [mg/l]	Mért érték [mg/l]	
Al	0,0230	0,12	-	-	
Cd	0,0017	0,12	0,007	0,14	± 0,02
Cr	0,0080	0,04	0,02	0,05	± 0,01
Cu	0,0024	0,02	0,004	0,03	± 0,01
Fe	0,0009	-	0,007	-	-
Pb	0,0800	-	0,001	0,05	
Zn	0,0010	-	0,001	-	-

A Plazma ICP-OES spektrométer és a Varian Techtron AAS spektrofotométerek által nyert mérési határok majdnem azonosak. A plazmán végzett meghatározás előnye az, hogy nem szükségesek a spektrállámpák, ellenben az argon drágább hordozógáz, mint az acetilén. A laboratóriumközi mérések közti különbségek nem haladják meg a $\pm 0,02\%$ -t, tehát mindkét módszer kielégítő eredményekhez vezet.

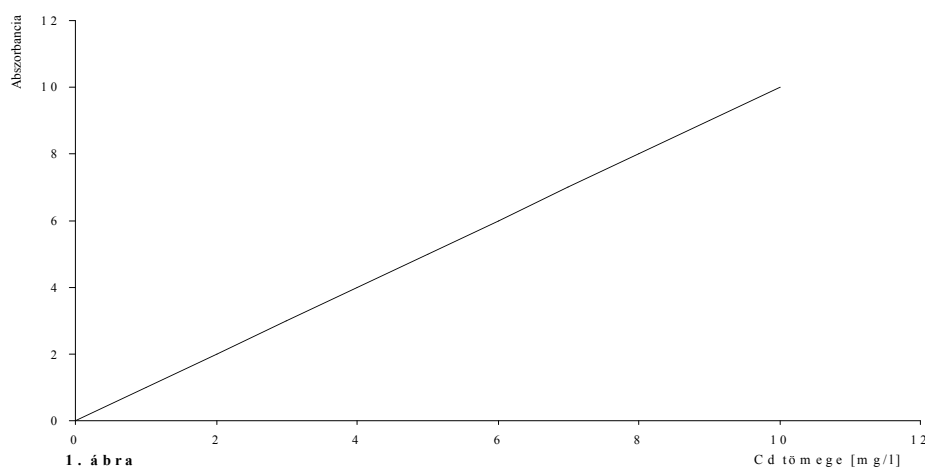
A Cd és Pb meghatározására alkalmazott dúsítási- és kivonási módszer nagyon pontos eredményeket garantál: 0,05 ppm-t is lehet mérni. Ugyanakkor ez egy igényes módszer, mivel a következő feltételek szigorú betartása szükséges:

- csak erre a meghatározásra fenntartott üvegedényeket szabad használni;
- analitikai tisztaságú vegyszereket szabad felhasználni;
- metrológiai tanúsítvánnyal rendelkező készülékek és erre a módszerre speciálisan betanított vegyészek alkalmazása szükséges;

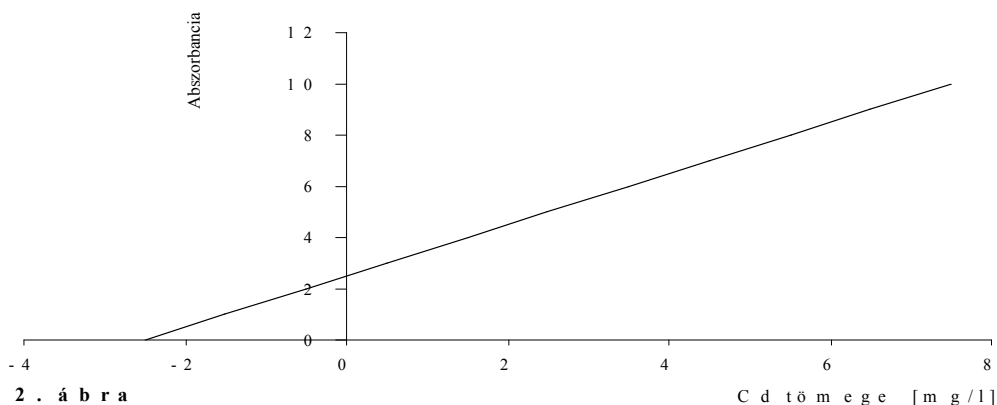
A Cd mennyiségét a két kalibrációs görbe alapján határoztuk meg:

- az A görbét a következőképpen nyerjük (1-es ábra): az *I-es sorozat* nulla-etalonálási oldat abszorbanciáját kivonjuk a másik három oldat abszorbanciájából és grafikusán ábrázoljuk az abszorbanciákat a fém mikrogrammok függvényében
- a B görbét a következőképpen nyerjük (2-es ábra): a *II-es sorozat* abszorbanciáiból kivonjuk a nulla-etalonálási oldat abszorbanciáját, és a fémmikrogrammok függvényében ábrázoljuk.

Egy példát mutatunk be a Cd meghatározását:



1. ábra
A kalibrációs görbe



2. ábra
B kalibrációs görbe

A fémtartalom kiszámítása:

$$\omega_{(\text{fém})} = 5(m_1 - m_0)/m$$

ahol:

$\omega_{(\text{fém})}$ = a fémtartalom mennyiség e [mg/kg só]

m = a minta mennyisége [g]

m_0 = az etalonálási görbéről leolvasott fém mennyisége, mely az extrahált vakminta abszorbanciájának felel meg [μg]

m_1 = az etalonálási görbéről leolvasott fém mennyiségle, mely az extrahált 1-es oldat abszorbanciájának felel meg [μg]

A Cd esetében

m = 250 g

m_1 = 10 μg

m_0 = 2,5 μg

$\omega_{(\text{Cd})}$ = 0,14 mg/kg só

A kősó minőségének bizonyítására felhasználtuk az élelmiszerekben megengedett fémnyomelemek román szabványok alapján elfogadott értékét.

A II. táblázatban összehasonlítottuk a kősóban meghatározott fémnyomelemek mennyiségét egyes élelmiszerekben és az ivóvízben maximálisan megengedett értékeivel.

II. táblázat

A különböző élelmiszerekben elfogadott nyomelemek mennyisége a román szabványok alapján [9, 10]

Nyomelem	Elfogadott érték [mg/l]					Mért érték [mg/l]
	Ívóvíz	Tej	Hús	Kenyér	Só	
Al	0,050	*	*	*	*	0,12
Cd	0,005	0,01	0,10	0,05	0,50	0,15
Cr	0,050	-	*	*	*	0,04
Cu	0,050	0,50	3,00	5,00	2,00	0,02
Fe	0,100	*	*	*	*	-
Pb	0,050	0,10	0,50	0,50	2,00	0,05
Zn	5,000	5,00	50,00	15,00	5,00	-

* nincs megemlítve

Az összehasonlítás eredményeként kijelenthetjük, hogy a vizsgált kősó nem tartalmaz az egészségre káros nyomelemekből többet, mint az élelmiszerekben általában engedélyezett értékek.

Következtetés

A kősó minőségének meghatározására felhasznált laboratóriumi módszerek igényesek; a vizsgálatok elvégzésére modern készülékek és import anyagok szükségesek. Az alkalmazott módszerek megfelelnek a nemzetközi előírásoknak és igen kis fém mennyiség (0,1 ppm alatt is) mérését is biztosítják.

A nyert laboratóriumi eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált kősó megfelel a *Codex Alimentarius* előírásainak és nincs egészségre káros hatása.

Irodalom

- [1] SR 13360 – 1996
- [2] I. Grecu, M. Neamțu, L. Enescu: ”Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice”, Ed. Junimea, Iași, 1982
- [3] SR 13367 – 1996
- [4] SR 13368 – 1996
- [5] SR 8934/27 – 1997
- [6] SR ISO 2479 – 1995
- [7] SR ISO 11047 – 1999
- [8] Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, 19th Edition, 1995
- [9] Ordinul nr. 552/29 iulie 2002
- [10] Monitorul Oficial nr. 268/VI. 1999