

Élelmiszerek biológiailag felvehető króm(III) és króm(VI) tartalmának modellezése

Modeling of Uptake of Biologically Available Cr(III) and Cr(VI) in Foodstuffs

Dr. MURÁNYI Zoltán¹, KOZÁK Imre Olivér¹, OLDAL Vince²

¹EGERFOOD Regionális Tudásközpont, Eszterházy Károly Főiskola, 3300 Eger, Leányka u. 6., Magyarország,

Tel: 06 36 520400/4136; Fax: 06 36 520438, <http://www.ektf.hu/ret>,

²Eszterházy Károly Főiskola Kémia Tanszék, 3300 Eger, Leányka u. 4., Magyarország

Tel: 06 36 520400/4118, Fax: 06 36 520447, <http://kemia.ektf.hu/>

ABSTRACT

Proportions of different chromium forms of the total chromium concentration in foodstuffs are vital. While Cr(III) is essential for human livings, Cr(VI) is toxic and carcinogenic. We model the uptake of biologically available chromium concentrations with the proper choice of sample preparation steps. During extraction, we simulate ion-concentrations, pH, enzymatic environment and reaction time. After an extraction step, Cr(III) and Cr(VI) partition is analysed with atom-absorption in treated samples.

1. BEVEZETÉS

Az elfogyasztott élelmiszerek összkróm-tartalmának megoszlása létfontosságú. A króm(III) forma *esszenciális* az emberi szervezet számára, míg a króm(VI) forma *rákkeltő* hatású [3].

A kutatási cél a Regionális Tudásközpont (RET) ipari partnerei által előállított élelmiszerekben és azok alapanyagaiban a krómtartalom meghatározása.

A vizsgált élelmiszerekben a nagy mértékű *szervesanyag* és *sótartalom* miatt a króm közvetlen mérése nehezen kivitelezhető, ezért minta-előkészítés szükséges. A célkitűzés olyan minta-előkészítés kifejlesztése a meglévő módszerek adaptálásával, amivel egyúttal az élelmiszerekből a króm *biológiai felvehetőségét* is figyelembe vesszük. További követelmények a gyors eljárás, a kis oldószerigény, és meglévő műszerpark adta lehetőségek használata.

Ezért az élelmiszerekből felvehető króm mennyiséget modellezzük a minta-előkészítés körülményeinek megválasztásával. Az extrakció során szimuláljuk a megfelelő ionerősséget, kémhatást, enzimátikus környezetet és reakcióidőt. A króm(III) és a króm(VI) speciációjára (egymás melletti meghatározására) több módszert is dokumentáltak [1]: *folyadék-folyadék extrakció*, szilárd fázisú extrakció, koprecipitáció, ioncserés elválasztás, elektrokémiai eljárások, HPLC, ion-kromatográfia, kapilláris elektroforézis. A *peroxidos ionpárképzés* [2] gyors minta-előkészítést tesz lehetővé környezeti minták esetében, ami várhatóan adaptálható élelmiszerekre. Ezért első megközelítésben a speciációt a króm(VI) tartalom krómium-peroxo komplexbe vitelét követően etil-acetáttal történő extrakcióval végeztük. Az extrakció után a műszeres mérésre általánosan elterjedtek az atomabszorpciós módszerek (AAS) [4], amik közül a *grafit kemencés atomabszorpciós spektroszkópiás (GFAAS)* eljárás az egyik legjobb az érzékenységgel rendelkezik, ezért ezzel vizsgáljuk a króm(III) és króm(VI) megoszlást.

2. ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Készülékek

A méréseket Varian SpectraAA 50B típusú grafit-kemencés atomabszorpciós spektrofotométer készüléken végeztük, ami keresztfűtésű grafit-kemencével rendelkezik. A CPI International gyártmányú króm vajtka-tód lámpát 7,0 mA-en használtuk 0,5 nm-es résszélességgel, minden mérést 357,9 nm-en végeztünk. Az ultratiszta vizet Millipore Milli-Q Academic ioncserés készülékkel állítottuk elő. A pH-t Mettler-Toledo MP120 gyártmányú pH-mérővel állítottuk be. A hűtési lépést Liebherr hűtőben végeztük.

2.2. Vegyszerek, anyagok

A minta-előkészítés során használt pepszin, só és sósav oldatok analitikai tisztaságúak voltak (Spektrum3D), ugyanígy az extrakció során használt etil-acetát, tömény kénsav (96%) és hidrogén-peroxid (36%). Az extrakció lépését követően minden oldat elkészítéséhez ultratiszta vizet használtunk. Az 1000 mg/l-es króm(III) és króm(VI) standardok a Scharlau által készített oldatok voltak.

2.3. Minta-előkészítés és mérés lépései

Minden élelmiszer mintából 5 g-ot mértünk be, amihez 0,5 g pepszint, 2,925 g sót és 50 cm³ 0,01 M sósavat adagoltunk. Ezután a mintát 6 órán át rázógépen ráztuk, leszűrtük majd a GFAAS készüléken az összkróm-tartalmat meghatároztuk.

A króm(VI) méréshez az előző szűrletből kivettünk 10 cm³-t és hozzáadtunk 2,8 cm³ etil-acetátot, majd 10 percig fagyaszóban hűtöttük, hogy a hőmérséklete 10 °C alá csökkenjen. A hűtőből kivéve azonnal hozzáadtunk 40 µl kénsav (96%):víz 1:1 elegyét a pH beállítására. Ezután 50 µl hidrogén-peroxidot (36%) adtunk hozzá és egy percen át intenzíven ráztuk. A fázisok szétválása után a felső szerves fázisból 1 cm³-t vettünk ki és GFAAS készüléken meghatároztuk a króm-tartalmat.

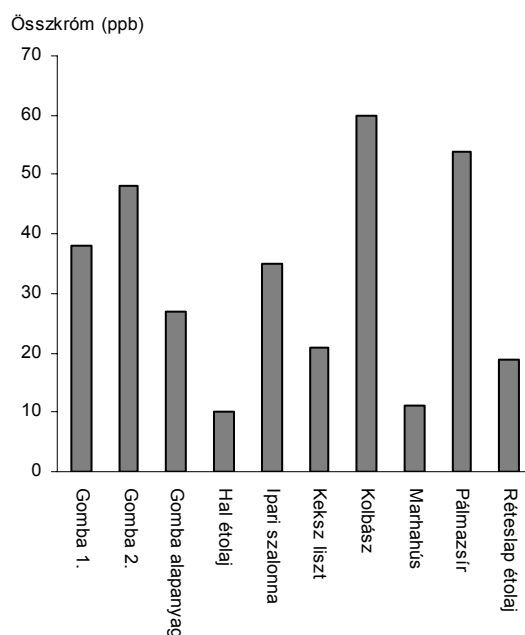
A GFAAS készülék fűtési programja a következő volt: szárítás: 85 °C (5 s), bepárlás 95-120 °C (50 s), hamvasztás 1000 °C (6 s), atomizálás-mérés 2600 °C (1,2 s), kifűtés 2600 °C (4 s). Háttérkorrekciót nem használtunk, az injektált mintamennyiség 10 µl volt és Peak High üzemmódban mértük az abszorbanciát.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

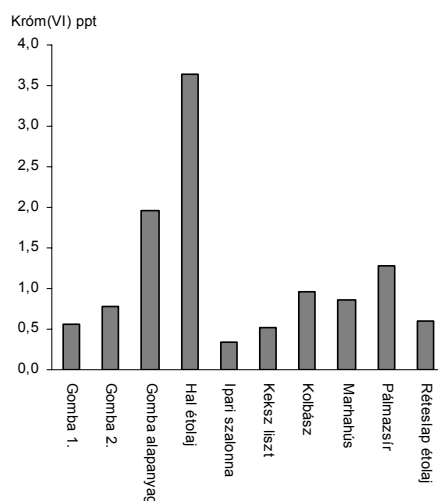
3.1. Mérési eredmények

A [2]-hez hasonlóan a mérés során a következő paraméterek optimális értékének a beállításával foglalkoztunk: hidrogén-peroxid koncentráció, pH, hőmérséklet, reagensek aránya, rázási idő és intenzitás. A hidrogén-peroxid adagolásánál fontos, hogy megfelelő feleslegben legyen jelen, azonban a megfelelő koncentráció elérése után az eredmények nem javulnak tovább. A pH értéke jelentősen befolyásolta a mért koncentrációkat, azonban tizedes pontosságú beállításnál reprodukálhatóak maradtak az eredmények. A minta-előkészítés során fontos volt, hogy a hidrogén-peroxid adagolásánál a minta hőmérséklete 10 °C fok alatt maradjon, ezért a hűtőből kivett mintákat gyorsan kellett kezelni. A nagy mennyiségű szervesanyag tartalom a grafit-kemencés mérést megnehezítette, azonban a hamvasztási idő növelésével a zavarást kompenzálni lehetett.

A módszert tízféle élelmiszer mintán teszteltük, növényi és állati eredetű készítményeken egyaránt (két-féle gomba, gomba alapanyag, halkonzerv étolaj, ipari szalonna, keksz liszt, kolbász, marhahús, pálmazsír, réteslap étolaj). Az összkróm tartalom 10 és 70 ppb közötti értéket mutatott (1. ábra), míg a króm(VI) tartalom (2. ábra) a 0,5-5 ppt közötti tartományba esett.



1. ábra
Összkróm-tartalom



2. ábra
Króm(VI)-tartalom

3.2. Módszer értékelése

A minta-előkészítés során a gyomorbéli emésztés szimulálásának segítségével a környezeti mintákra kidolgozott hidrogén-peroxidos króm(VI) kimutatási eljárást sikeresen adaptáltuk az összetett élelmiszer mintákra.

A kidolgozott eljárás előnyei között sorolhatjuk fel, hogy a *biológiailag hozzáférhető* elemtartalomról ad információt; kimutatási határa kiváló, mivel a grafitkemencés atomizáció három nagyságrenddel érzékenyebb az elterjedt lángatomizációhoz képest; az eljárásnak kis és alacsony árú oldószer igénye van; három nagyságrenddel kisebb mennyiségű króm(VI) is kimutatható a króm(III) mellett.

Azonban néhány továbbfejlesztési lehetőség is felmerült, mint a nagyobb dúsítás, a folyamatos elemzés (a hosszú reakcióidő miatt nehezen kivitelezhető), ill. a veszélyes oldószerek kiváltása (tömény kénsav és hidrogén-peroxid). A próbamérések során végzett eredményekről elmondhatjuk, hogy a biológiailag felvehető króm(III) ppb, a króm(VI) mennyisége ppt nagyságrendű, és ez utóbbi a készülék kimutatási határához közelít.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Élelmiszer mintákban vizsgáltuk a felvehető króm mennyiségét, környezeti mintákra alkalmazott extrakciós eljárás adaptálásával. Az élelmiszerekben a króm(III) és króm(VI) mérését a szervesanyag és só tartalom nehezé teszi. A módszert tízféle élelmiszeren próbáltuk ki. A bemutatott hidrogén-peroxidos eljárás érzékenysége kiváló, a króm(III) mellett három nagyságrenddel kisebb króm(VI) tartalmat is ki tudunk mutatni.

Tervezett további kutatási lépéseink a kénsav és a hidrogén-peroxid kiváltására fókuszálnak egy másik elterjedt ionpároképzési módszer adaptálásával a folyadék-folyadék extrakció megtartásával (ammónium-pirrolidinditiokarbamát (APDC), tetra-butyl-ammonium-bromid (TEBA) [1]).

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Az EGERFOOD RET laboratóriumából Lakatos Edinának a minta-előkészítésben és a mérésben nyújtott munkájáért. A Debreceni Egyetem Analitika tanszékéről köszönjük Dr. Posta József egyetemi tanárnak a szakmai hozzájárulását, Béni Áron doktorandusznak a mérésekhez adott útmutatást és Nagy Alida hallgatónak a minta-előkészítésben és mérésben nyújtott segítségét.

IRODALOM

- [1] Gáspár A., Posta J.: On-line multielement preconcentration of chromium(VI) and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 354 (1997) 151-158
- [2] Béni Á., Karosi R., Posta J.: Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination. *Microchemical Journal* (2006) (In press)
- [3] Katz, S. A.; Salem, H.: *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, Chap. 2. VCH, New York, 1994.
- [4] Hu, G., Deming, R. L.: Speciation of bio-available chromium in soils by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 535 (2005) 237-242