
MŰSZAKI FEJLESZTÉS — GYAKORLATI KÖZLEMÉNYEK

Élelmiszerek természetes ólomtartalmának és ólomszennyezettségének meghatározása

SÁNDI EMIL

Technikai munkatársak: Sz. PINTÉR MARGIT és L. HUSZÁR VERONIKA

Országos Élelmezés és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1957. május 23.

Az ólom, mai tudásunk szerint nem tartozik a „bioelemek” közé, az élőlények szervezetében, bár kis mennyiségben rendszeresen megtalálható, hasznos funkcióját nem, de káros hatását ismerjük. Az emberi szervezethez a különböző utakon bejutó ólom csak kis mértékben ürül ki, nagyobb része a csontokban tartósan lerakódik. Ez a méregtelenítési folyamat azonban csak akkor eredményes, ha lépést tud tartani a bejutó ólom mennyiségével. A legutóbbi évtizedekben az az élettani megfontolásokon és toxikológiai kísérleteken alapuló nézet alakult ki, hogy napi *egy milligramm* a felső határa annak az ólom mennyiségnek, amely egészséges felnőtt ember szervezetébe kerülve még ártalmatlannak tekinthető (*Issekutz* (1), *Moeschlin* (2)). Ez a körülmény súlyos feladatokat ró az élelmiszeriparra és nemkülönben az ellenőrző szervekre, különösen ha tekintetbe vesszük, hogy az ólom nemcsak élelmiszerekből, ivóvízből az emésztőrendszeren keresztül, hanem belégzés útján a levegő porával is számottevő mennyiségben kerülhet a szervezetbe. (Érdekes megemlíteni ezzel kapcsolatban, hogy *Jecklin* (3) szerint egyedül a kis Svájcban évente *165 000 kg ólom* kerül a levegőbe ólomtetraetil-tartalmú motorbenzin használata következtében).

A különböző országok hivatalos előírásai egyre inkább tekintetbe veszik ezeket a tényeket és ma már jóval kisebb mennyiségű ólomszennyezést tartanak megengedhetőnek az élelmiszerekben, mint néhány évvel ezelőtt. A rendelkezésünkre

álló legújabb irodalmi adatok alapján az I. táblázatban kivonatosan közöljük az 1950. évi francia (4) és 1954. évi angol (5) előírásokat, illetve javaslatokat.

A magyar szabványok (6, 7) amelyek csak tartósított élelmiszerekre vonatkozóan intézkednek, felső határként általában érvényrel 1 mg/kg ólmot tartanak megtehetőnek. Ez az előírás az élelmiszerek mindegyikére nem terjeszthető ki, sőt a tartósított élelmiszerek egy részénél a természetes ólomtartalom várható nagysága miatt, be sem tartható. A külföldi példákhoz hasonlóan az egyes élelmiszerekre és járulékos anyagokra, tekintetbe véve fogyasztásuk mértékét, természetes ólomtartalmukat és — bizonyos esetekben és csakis fenntartással — technológiai adottságainkat, nálunk is külön-külön határértékek előírására van szükség.

I. táblázat

Élelmiszerek eltérhető legnagyobb ólomtartalma

	francia	angol
	mg/kg ill. mg/l.	
Élelmiszerek általában	2,5	2,0
Ivásra kész italok (pl. narancslé)	0,3	0,2
Tömény italok (pl. szörp, pálinka)	0,3	0,5
Bor, sör	0,3	0,5
Étolaj, zsír	2,0	0,5
Tej	0,5	x)
Cukor finomított	1,0	0,5
Hús és halkonzerv	x)	5,0
Száritott főzelék	x)	5,0
Gabona és termékei	8,0	2,0
Kakaó, zsírintes	x)	5,0
Tea, fűszerek, szintetikumok	x)	10,0
Cukorka, édesség	1,0	2,0

x) Külön határértéket egyelőre nem közöltek.

Egészségügyünk és egyben élelmiszerexportunk érdeke azt kívánja, hogy a magyar élelmiszeripar is képes legyen betartani az ólomtartalomra vonatkozó nemzetközileg javasolt és előírt

felső határértékeket. Ellenőrző Intézeteink nagyban hozzájárulhatnak ennek a célnak eléréséhez — ehhez azonban igen sok vizsgálat elvégzése szükséges és olyan ólommeghatározási módszer, amely bármilyen élelmiszerre alkalmazható.

Ellenőrző Intézeteinkben ma általában, élelmiszerek vizsgálata esetén, az ólommeghatározás két típusa van elterjedve: az Intézetünkben *Cieleszky* által kidolgozott és szabványokban lefektetett (6, 7) ditizonos határértékmódszer, illetve keverék-szintitrálás és az ugyancsak *Cieleszky* — *Sz. Pintér*-féle polarográfiás eljárás (8). Mindkét módszer a legtöbb esetben alkalmas élelmiszerek természetes ólomtartalmának és így természetesen ólomszennyezettségének meghatározására, kis mennyiségű minta felhasználásával. A régebben szinte kizárólag alkalmazott és még ma is használatos ólomszulfidos eljárás, kis érzékenysége miatt, a mai követelményeknek már nemigen felel meg. Az emissziós spektrografiás módszer, bár rendkívül érzékeny, csak megfelelő felszerelés és nagy felkészültség mellett, az élelmiszerek esetében a szokásosaknál bonyolultabb előkészítő műveletek után alkalmazható.

A fentemlített két módszer — a ditizonos és a polarográfiás — van elterjedve külföldön is. Mindkettőt az élelmiszerekben előforduló több anyag zavarja, úgy hogy e módszerek továbbfejlesztése elsősorban a minta előkészítésének és a zavaró anyagok kiküszöbölésének tökéletesítésére irányul. A jelen közlemény is ezen a területen kíván Magyarországon eddig nem alkalmazott eljárást bevezetni.

A ditizonos ólommeghatározást zavaró legtöbb anyagot jól bevált és ismert módon lehet kiküszöbölni. A nehézfémek, a bizmut kivételével, cianiddal „fedhetők” el, az oxidáló anyagok, elsősorban a ferrisav zavaró hatása hidroxilammal, vagy más redukálószerrel küszöbölhető ki, míg a foszfát jelenlétében kicsapódó alkáli földfémek és alumínium, melyek az eljárást szintén zavarják, citráttal vagy tartaráttal tarthatók oldatban.

Élelmiszereink jelentős részénél azonban a zavaró anyagok — Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , PO_4^{---} és esetleg a SiO_2 — mennyisége oly nagy, hogy a fentleírt módon nem lehet hatásukat kiküszöbölni és jelenlétükben az ólommeghatározást nem lehet a kívánt pontossággal elvégezni, sőt egyes esetekben a meghatározás lehetetlenné is válik. A legutóbbi évek szigorú előírásai sok helyütt intenzív kutatómunkát váltottak ki és több olyan javaslat jelent meg, amelynek célja e nehézségek megkerülése volt.

A hivatalos *U.S. A. módszerkönyv* (9) sok foszfát jelen-

létében (pl. kakaó, halkonzerv és tea esetében) a közvetlen ditizonos módszer helyett visszatér az ólom-szulfidos elválasztásra, amelyet miután ez savas közegben történik, a foszfát jelenléte nem zavar. Hasonlóképpen jár el a *szovjet szabvány-eljárás* (10) is. *Johnson és Polhill* (11) nátrium hexametáfoszfát segítségével tartja oldatban az alkáliföldfémeket és ezt a megoldást vette át legújabban *Neumann* (12) is. Az angol *Analitikai Módszerbizottság* (13) 1950-ben több vizsgálóintézet bevonásával kritika tárgyává tette az addig rendelkezésre álló eljárásokat és négy év munkája nyomán egy olyan módszert tett közzé, amely gyakorlatilag bármely élelmiszerre, vagy egyéb biológiai anyagra alkalmazható.

Egy adott esettel kapcsolatosan ez utóbbi eljárást Intézetünk Fizikai-Kémiai osztályán is beállítottuk. Hazai viszonyokra való alkalmazása során azonban egy sor nehézséget kellett leküzdenünk, aminek folyamán sikerült az eljárást oly módon megváltoztatnunk, hogy most Vizsgáló Intézeteink rendelkezésére bocsáthatjuk. Az angol Analitikai Módszerbizottság ugyanis, sok eredménytelen kísérletezés után, finom vegyszereket szállító cégeket is bevont az eljárás kidolgozásába és ezek olyan vegyszereket készítettek erre a speciális célra, amelyek kg-ként csak 10 mikrogramm ólmot tartalmaztak. Ilyen vegyszerek hiányában eljárásunkba be kellett építenünk a vegyszerek tisztítását is, amely műveletet az esetek egy részében *in situ*, vagyis felhasználás közben végezhetünk el.

Az eljárás vázlatos leírása

A módszerünk alapját képező közismert ditizonos ólom-meghatározás, valamint a ditiokarbamátos elválasztás elméleti részére itt nem térünk ki. A bonyolultnak látszó munkamenet könnyebb áttekinthetőségét azonban a következő vázlatos leírással és a közlemény végéhez mellékelt ábrával kívánjuk elősegíteni.

Az élelmiszermintát oxidálószerrel elősegített elhamvasztása után a sósavas törzsoldatból az ólmot dietilammonium-dietilditiokarbamát kloroformos oldatával rázzuk ki. A foszfátoktól, alkáliföldfémektől, alumíniumtól és a vas zömétől így elválasztott, az összes ólmot tartalmazó kloroformos oldatot kénsav + perklórsav segítségével elroncsoljuk. A roncsolási törzsoldatból az ólmot ammóniás, „fedőanyagos” közegből ditizon-komplex formájában kloroformos oldatba vesszük. A kloroformból a főlös ditizont híg kálumcianid-oldattal való összerázással

eltávolítjuk és a rózsaszínű ólomditizonát-oldat színének intenzitását fotométerrel mérjük, illetve ismert ólomtartalmú oldattal vizuálisan összehasonlítjuk.

Eredmények

Az alább részletesen közölt új eljárással eddig elért eredményeket a II. táblázatban állítottuk össze. Minden vizsgálatot egy vagy két olyan párhuzamos meghatározással egészítettünk ki, amelyeknél ismert mennyiségű ólmot adtunk a mintához a hamvasztás elkezdése előtt. Az ismert mennyiségű ólom visszanyerése alapján számított hiba, amint láthatjuk, nem haladja meg a 30 %-ot. A ditizonos nehézfém meghatározások tudvalevően általában 5—6%-os hibával végezhetőek de tekintetbe véve, hogy eljárásunkat a zavaró anyagok hosszadalmas kiküszöbölésével kellett kiegészítenünk és valamint vizsgálataink célját is, a legfeljebb 30 %-os de az esetek nagy részénél ennél kisebb nagyságrendű hiba az eljárás használhatóságát nem befolyásolja. Megjegyezni kívánjuk, hogy az angol *Analitikai Módszerbiztonság* (13) által több intézetben elvégzetett 30 párhuzamos ólomvizsgálat kakaóban több mint 50 %-os szórást mutat, míg a szintén általuk közölt cukorszirup vizsgálatok (25 párhuzamos) még nagyobb eltéréseket is adtak. Ennek ellenére a vizsgálatok eredményeit megfelelőnek tartják.

A kémszerekből származó ólomszennyezés által okozott vakértéket minden esetben levontuk a táblázatban közölt eredményekből és ez az egyes vizsgálatosorozatokban, a mintára számítva 0,3—0,9 mg/kg ólomnak felelt meg.

Az eljárás menete

I. Szükséges eszközök

Hamvasztótégelyek, kvarcból, fedővel, 5—6 cm Ø.

Csak olyan tégelyek használhatók, amelyekben nagy ólomtartalmú anyagot még nem hamvasztottak.

Kjeldahl-lombikok, kvarcból, 50—100 ml űrtartalommal.

Választótölcsérek, 100—200 ml és 500—1000 ml űrtartalommal.

A választótölcsérek üvegcsapja olyan legyen, hogy csapszír használata nélkül se csepegjenek!

Hamvasztókemence, elektromos, szabályozható.

Spektrofotométer, fotométer, vagy koloriméter.

Élelmiszerek ólomtartalma
(Saját vizsgálatok eredményei)

Sorszám	A minta megjelölése	Bemért minta g	Pb a mintában mg/kg	Hozzáadott Pb mg/kg	Számított össz-Pb mg/kg	Talált össz-Pb mg/kg	Eltérés %	Megjegyzések
1	Kakaó I.	10	1,0	2,0	3,0	2,9	- 3	Ismeretlen gyártmány
	Kakaó I.	10						
2	Kakaó II.	10	0,6	2,0	2,6	1,8	-30	Svájci, cukrozott
	Kakaó II.	10						
	Kakaó II.	10						
3	Kakaó III.	10	2,7	2,0	4,7	4,6	- 2	Német, zsírmentes
	Kakaó III.	10	2,7					
	Kakaó III.	10	2,4					
	Kakaó III.	10	2,7					
	Kakaó III.	10	2,4					
	Kakaó III.	10	2,0					
	Kakaó III.	10	2,0					
	Kakaó III.	10	2,0					
4	„Csokoládé levespor”	10	0,3	2,0	2,3	2,0	-13	Svéd, cukrozott, lisztes
	„Csokoládé levespor”	10		4,0	4,3	4,0	- 7	
	„Csokoládé levespor”	10						
5	Csokoládéfigura I	10	15,6	2,0	17,6	17,6	Ø	erősen szennyezett!
	Csokoládéfigura I	10						
6	Csokoládéfigura II	10	8,6	2,0	10,6	8,6	-19	erősen szennyezett!
	Csokoládéfigura II	10						
	Csokoládéfigura II	10	7,9					
	Csokoládéfigura II	10	2,0					
7	Rumos meggy	13,5	1,1	1,5	2,6	3,2	+23	
	Rumos meggy	13,5	1,3					
	Rumos meggy	13						
	Rumos meggy	13	1,5					
8	Nougat	8,2	1,4	2,5	3,9	3,6	- 8	csokoládé küllemű termék
	Nougat	8,2	1,1					
	Nougat	7,9						
	Nougat	7,9	2,5					

Sorszám	A minta megjelölése	Bemért minta g	Pb a mintában mg/kg	Hozzáadott Pb mg/kg	Számított össz-Pb mg/kg	Talált össz-Pb mg/kg	Elterés %	Megjegyzések
9	Kakaó töret, pörkölt Kakaó töret, pörkölt	10	0,4					félkésztermék
		10		2,0	2,4	2,0	-20	
10	Kakaómassza I. Kakaómassza I.	10	0,8					félkésztermék
		10		2,0	2,8	2,6	-7	
11	Kakaómassza II. Kakaómassza II.	10	1,2					félkésztermék
		10		2,0	3,2	2,7	-15	
12	Csokoládé, formázott Csokoládé, formázott	10	2,0					félkésztermék
		10		2,0	4,0	5,0	+25	
13	Csokoládé formakaparék Csokoládé formakaparék	10	64!					ez szennyezte az 5—6. mintákat
		10	40!					
14	Kristálycukor I. Kristálycukor I. Kristálycukor I.	5	0,6					magyar gyártmány
		5		4,0	4,6	4,2	-9	
		5		8,0	8,6	8,0	-7	
15	Kristálycukor II. Kristálycukor II. Kristálycukor II.	10	0,8					magyar gyárt- mány sárgás
		10		2,0	2,8	3,0	+7	
		10		4,0	4,8	4,0	-20	
16	Kristálycukor III Kristálycukor III Kristálycukor III.	10	0,2					magyar gyárt- mány sárgás
		10		2,0	2,2	1,8	-18	
		10		4,0	4,2	3,4	-19	
17	Kristálycukor IV. Kristálycukor IV.	5	0,8					angol gyártmány
		5		4,0	4,8	3,6	-25	
18	„Mokka”- kockacukor „Mokka”- kockacukor „Mokka”- kockacukor	10	0,2					magyar gyártmány
		10		2,0	2,2	2,1	-5	
		10		4,0	4,2	4,8	+14	
19	Szilvaíz, házi Szilvaíz, házi	5	6,2					szennyezett, mázás agyag- edényben tárolt
		5		2,0	8,2	8,0	-2	
20	Gyümölcsíz, vegyes Gyümölcsíz, vegyes	10	1,5					magyar gyártmány
		10		2,0	3,5	2,7	-22	

A felsorolt üveg- és kvarc-edényzetet, valamint a többi, a módszer folyamán felhasznált üvegterméket (pipetták, poharak, büretták stb.) és a törzsoldatok, kémszerek tárolására használt edényzetet a fémmomok eltávolítása céljából különös gonddal kell tisztítani. A szokásos módon elmosogatott és zsírtalanított edényzetet 1 : 10-hez hígított salétromsavval mossuk. Az edényzet szárítása és tárolása portól védett helyen történjék, mert a levegő pora is számottevő ólmot tartalmazhat, ami a jelen eljárás alapján meghatározásra kerülő néhány mikrogrammnyi ólom meghatározásánál nem elhanyagolható tényező. A módszerben használt üvegtermék legyen lehetőleg jénai, Pyrex, vagy más ellenálló üvegfajtából, mert a lágy üvegekből állás közben ólom megy az oldatokba és megfordítva.

II. Szükséges anyagok

Desztillált víz, ólommentes. A továbbiakban egyszerűen vízzel jelzett desztillált vizet ellenálló üvegből készült, folyamatos üzemű (pl. Stadler-rendszerű) készülékkel nyerjük.

Kénsav, kb. 50%-os, ólommentes. A p. a. készítményt vízzel megfelelően hígítjuk és egy 500 ml-es választótölcsérbe öntve hozzáadunk 10 ml kloroformot és 1 ml karbamát-oldatot (lásd később). Egy perces erőteljes rázás után a kloroformos fázist leengedjük és elöntjük. Ezt a műveletet háromszor ismételjük, majd végül 10 ml tiszta kloroformmal is kirázzuk a savat. Az így megtisztított kénsav kimutatható ólmot már nem tartalmaz. (A tisztítatlan p. a. kénsav ml-enként 1–2 mikrogramm, esetleg több ólmot is tartalmazhat!)

Sósav, kb. 20%-os, ólommentes. A p. a. sósavból ólommenteset a szokásos módon: üvegről való desztillálással, vagy a kénsavnál előbb leírt módon nyerhetünk.

Perklórsav, 60%-os, p. a. készítmény. A p. a. készítmény, mivel eljárásunkban csak keveset használunk fel belőle általában tisztítás nélkül alkalmazható. Használatbavétel előtt azonban minden egyes tételt ellenőrizni kell: ólomtartalma ne haladja meg az 1 mg/kg Pb-értéket.

Ammóniumhidroxid-oldat, kb. 25%-os, ólommentes. A p. a. ammóniumhidroxidot a szokásos módon üvegről desztilláljuk át, vízben nyeletve el az ammóniát. Előnyös az acélbombában forgalomba hozott cseppfolyós ammónia használata.

Magnéziumnitrát-oldat, 20%-os, ólommentes. A p. a. készítményből ($Mg/NO_3/2 \cdot 6H_2O$) készített vizes oldatot ammóniumhidroxid-oldattal gyengén meglúgosítjuk (pH = 8–9, indi-

kátorpapírral ellenőrizzük), 500 ml-es választótölcsérben hozzáadunk 10 ml kloroformot és néhány csepp ammóniás ditizon-titráló-oldatot (lásd később). Erőteljes összerázás után a kloroformos fázist leengedjük és elöntjük. Ezt a műveletet mindaddig ismétljük, míg a kloroformos fázis színe tiszta zöld lesz. (A magnéziumnitrát-oldat a benne oldott szabad ditizontól megsárgul, de ez a körülmény a továbbiakban nem zavar.) A magnéziumnitrát-oldatot célszerűen a választótölcsérben tároljuk.

Dietilammónium-dietilditiokarbamát-oldat (a továbbiakban röviden: „karbamát-oldat”). *Lockwood* (14) szerint a következőképpen készítjük: 6 ml tiszta (lehetőleg frissen desztillált) dietilamint 14 ml széntetrakloridban oldunk és barna, üveg-dugós üvegbe öntjük. 2 ml széndiszulfidot 18 ml széntetrakloridban oldunk és ennek az oldatnak felét a dietilamin-oldathoz öntjük, a keveréket összerázzuk és vízcsap alatt lehűtjük. Ezután a keverékhez öntjük a széndiszulfid-oldat másik felét is. A kémszeroldat jégsezkrényben egy hétig tárolható.

Ditizon-oldat, 0,1%-os („ditizon-törzsoldat”). P. a. készítményből kloroformmal készítjük. Jégsezkrényben néhány hétig tárolható.

Ditizon-oldat, ammóniás („ditizon-titráló-oldat”) 10 ml ditizon-törzsoldatot 10 ml vízzel és 30 csepp ammóniumhidroxid-oldattal választótölcsérben összerázzunk. A rétegek szétválása után a kloroformos fázist leengedjük és elöntjük. A vizes fázist bürettába engedjük, vigyázva arra, hogy kloroform-cseppek lehetőleg ne kerüljenek bele. A ditizon-titráló-oldatot a felhasználás napján készítjük el és a felhasználásig fénytől óvjuk.

Kloroform. P. a. készítmény. Mivel ebből a kémszerből viszonylag nagy mennyiség fogy, regenerálása célszerű. Ezt *Biddle* (15) szerint úgy végezzük, hogy a szennyezett kloroformot tömény kénsavval (purum) mossuk mindaddig, míg gyakorlatilag szintelen lesz, majd kalciumhidroxiddal kezeljük és fölös kalciumhidroxidról teljesen üvegből készült készülékben ledesztilláljuk. Végül 1—1,5% etanolt adunk hozzá, mint stabilizátort. *Neumann* (12) szerint stabilizátorként 1—2 csepp anilint is használhatunk, amit viszont a desztillálás előtt kell hozzáadni.

Káliumjodid-oldat, 20%-os. P. a.-készítményből.

Nátriummetabiszulfit-oldat, 1,25%-os. P. a. készítményből naponta frissen készítjük.

Borkősav-oldat, 10%-os. A p. a. készítményt többszörös átkristályosítással ólommentesítjük.

Káliumcianid-oldat, 10%-os. P. a., „ólommentes”.

Ólom-törzsoldat. 1,60 g ólomnitrátot ($\text{Pb}/\text{NO}_3/2$, p. a.) 10 ml tömény p. a. salétromsavban oldunk és vízzel mérőombikban 1000 ml-re töltjük fel. Ez az oldat 1 ml-ben 1 mg Pb-t tartalmaz. Hosszú ideig eltartható. Ebből az oldatból hígítással frissen készítjük az 1 ml = 10 mikrogramm ólomtartalmú összehasonlító mérőoldatot.

Metilvörös-indikátoroldat, 0,1%-os, etanolban.

Brómtimolkék-indikátoroldat, 0,1%-os, 20%-os etanolban.

III. Hamvasztás

A vizsgálati anyag megfelelően egyenlősített mintájából, a várható ólomtartalomtól függően 1–10 g szárazanyagnak megfelelő mennyiséget 10 mg pontossággal, a kvarctégelyekbe mérünk. A szerves anyagot szabad gázlánggal óvatosan elszene-sítjük. A tégely kihülése után a maradékot 1–3 ml magnézium-nitrát-oldattal megnedvesítjük, majd szabad lánggal óvatosan beszárítjuk. Ezután a lefedett tégelyeket a hamvasztókemencében 500 C° -on 5 órán át izzítjuk. Ha ezután a keletkezett hamu még erősen szénrel szennyezett, a magnéziumnitrátos kezelést és az izzítást megismételjük. Előfordul, hogy ezt a műveletet harmadszor is meg kell ismételni. A fehér, gyengén sárga, vagy a nagy vastartalom mellett barna hamut 10 ml vízben és 5 ml sósavban rövid felfőzés segítségével oldjuk és a nyert oldatot kvantitatív szűrőpapíron szűrjük. A tégelyt és a szűrőpapírt kevés vízzel utánamossuk.

IV. Az ólom karbamátos kivonásánál használatos kémszer-oldat ólommentesítése

100 ml-es Erlenmeyer-lombikba 10 ml sósavat és 5 ml vizet mérünk, hozzáadunk 2 csepp metilvörös-indikátoroldatot, majd csepegtetőüveg segítségével annyi ammóniumhidroxid-oldatot, hogy éppen lúgossá váljék. Ezután az oldatot 1 csepp sósavval megsavanyítjuk és hozzáadunk még 5 ml sósavat. Az oldatot kb. 60 C° -ra melegítjük és hozzámérünk 2 ml káliumjodid-oldatot, majd a felszabadult jódot 1 ml nátriummetabiszulfid-oldattal redukáljuk. Az oldatot lehűtjük, választótölcsérbe töltjük és hozzáadunk 25 ml vizet, 10 ml kloroformot és 1 ml karbamát-oldatot, 30 mp-es erőteljes rázás után a kloroformos

fázist leengedjük és elöntjük. Ezután 2×2 ml kloroformot mérünk a választótölcsérbe, amit felrázás nélkül engedünk le, elöntve ezeket is. A karbamátos-kloroformos kirázást és a kloroformos átöblítéseket még egyszer megismételjük. Ezzel a művelettel a kémszer-oldatot — ha nem volt ólommal nagy mértékben szennyezve — megfelelően megtisztítottuk. Az első karbamátos kirázásnál tapasztalható sárga színt az oldatunkban levő réz-szennyezés okozza.

V. Az ólom kivonása a hamvasztási törzsoldatból

Az ólomtól mentes kémszeroldatot 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba, vagy pohárba engedjük, felmelegítjük kb. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra és hozzáöntjük a hamvasztási törzsoldatot, vagy annak aliquot részét, majd hozzámérünk 1 ml nátriummetabiszulfid-oldatot. Ezután az oldatot lehűtjük és visszatöltjük abba a választótölcsérbe, amelyben a kémszeroldat ólommentesítését végeztük. (A választótölcsér elmosására, ólommentesítésére közben nincs szükség.) Előfordul, hogy az ólommentesítésnél felhasznált kloroformból még néhány csepp kíséri oldatunkat és ez karbamát tartalmánál fogva a hamutörzsoldat ólomtartalmának egy részét kioldhatja. Ezért ügyeljünk arra, hogy ezek a kloroform-cseppek a választótölcsérbe visszakerüljenek (a poharat néhány csepp vízzel és kloroformmal mossuk át és ezt is öntsük a választótölcsérbe.) Ezután mérjük a választótölcsérbe 10 ml kloroformot, 1 ml karbamát-oldatot és 30 mp-es erőteljes rázás után a kloroformos fázist engedjük le egy kvarc-Kjeldahl-lombikba. A továbbiakban éppen úgy járunk el, mint a IV. alatt leírt ólommentesítésnél. A kloroformos átmosások és az újbóli karbamátos kirázás elvégzése után a kloroformos kivonatokat mind ugyanabba a Kjeldahl-lombikba gyűjtjük össze.

A káliumjodid és metabiszulfid szerepe az, hogy redukálja a jelenlévő ferriionokat. Az ammoniumhidroxid és a sósav mennyiségének lehető pontos betartása olyan pH-t biztosít, amely mellett az esetleg jelenlévő bizmut nem vonódik ki és így nem zavarja az ólom meghatározását.

VI. A karbamátos kivonatok elroncsolása

A Kjeldahl-lombikba gyűjtött kloroformos kivonatokhoz 2 ml kénsavat pipettázunk és szabad láng felett, vegyi fülkében, a lombikot megfelelő fogóba fogva és rázogatva, a kloroformot óvatosan elpárologtatjuk, majd a hevítést mindaddig folytatjuk, míg erős barnulást észlelünk. Ezután a lombikot lehűtjük,

belepipettázunk 1 ml perklórsavat és állandó rázogatós mellett a roncsolást addig folytatjuk, míg az oldat színtelen lesz. Ezt a műveletet lassan, kis lángon végezzük el, kb. 5—10 perc alatt. (Használjunk védőszemüveget!) Az oldat kihűlése után 10 ml vizet és 5 ml sósavat adunk hozzá, a keveréket röviden felfőzzük majd ismét lehűtjük.

VII. Az ólom-ditizonát-szín kifejlesztése

A roncsolási törzsoldatot, vagy annak aliquot részét választótölcsérbe mérjük, hozzáadunk 2 ml nátriummetabiszulfid-oldatot, 4 ml borkősav-oldatot és 2 csepp bromtímolkék-indikátort. Csepegtetőüvegből addig adunk az oldathoz ammóniumhidroxid-oldatot, míg színe tiszta kék lesz. Az oldat kihűlése után hozzáadunk 1 ml káliumcianid-oldatot és annyi vizet, hogy az össztérfogat kb. 40 ml legyen. Ezután hozzápipettázunk pontosan 10 ml kloroformot és végül 2 ml ammóniumhidroxid-oldatot. Az így nyert oldathoz bürettából ditizon-titrálóoldatot csepegtetünk, minden egyes néhány cseppnyi adag után erőteljesen összerázva a keveréket, mindaddig, míg a kloroformos fázisban a kék-színkomponens megjelenik, amit a vizes fázis sárgásbarna elszíneződése kísér. A kloroformos fázist ezután egy másik választótölcsérbe engedjük, amelybe előzőleg 47 ml vizet és 2,5 ml káliumcianid-oldatot mértünk. A keveréket 1 percen át erőteljesen rázzuk. A kloroformos fázis ekkor tiszta rózsaszínű lesz: benne oldatban van az ólom-ditizonát, a szabad ditizon a vizes fázisban marad. A rétegek szétválása után a kloroformos fázisból néhány cseppet kiengedünk, a választótölcsér kifolyócsövét hengeralakúra sodort szűrőpapírdarabkával szárazra töröljük és a kloroformos oldat zömét száraz szűrőpapíron át száraz kémcsőbe szűrjük.

A fentiek szerint nyert kloroformos ólom-ditizonát-oldat színintenzitását fotométerrel, vagy koloriméterrel mérjük, ill. komparációval értékeljük. Ezt a mérést lehetőleg hamarosan végezzük el, nehogy párolgás folytán az oldat koncentrációja megváltozzék; a mérésig az oldatot erős fény hatásától is óvjuk.

VIII. Kalibrációs görbe és vakpróba

A kalibrációs görbét és a rendszer vakpróbáját úgy állapítjuk meg, hogy 0—10—20 mikrogramm ólomnak megfelelő összehasonlító ólom-mérőoldatot pipettázunk kvarc-Kjeldahl-lombikokba, hozzájuk mérünk annyi magnéziumnitrát-oldatot, amennyit mintáink hamvasztásánál elhasználtunk, 10 ml vizet

és 5 ml sósavat, majd óvatosan elforraljuk a víz és sósav nagyobb részét. A maradékokhoz hozzámérünk 2—2 ml kén-savat és 1—1 ml perklórsavat és úgy járunk el, ahogyan a VI—VII. alatt leírtuk. Az így nyert ólomditizonát-oldatok mérésével készítjük el a kalibrációs görbét.

IX. Az ólom meghatározása

A kloroformos ólom-ditizonát-oldatok extinkcióját 1 cm-es küvettákban, tiszta kloroformmal szemben mérjük. Spektrofotométer használata esetén 520 millimikronnál mérünk, Pulfrich-fotométernél az S 52-es szűrőt használjuk. Az eredményekből minden esetben kivonjuk a vakpróba-oldat extinkcióját. A 20 mikrogrammot tartalmazó oldat extinkciója, Beckman spektrofotométerrel mérve 0,700 körüli érték, ami azt jelenti, hogy 10 g kiindulási anyag esetén, ha a hamvasztási törzsoldatot teljes egészében felhasználtuk, 0,2—4,0 mg/kg ólom kellő pontossággal meghatározható. A vakpróbából származó extinkció, ha kellő gonddal jártunk el az eljárás folyamán, nem haladhatja meg a 0,100—0,150-es értéket. Minden egyes meghatározási sorozatot vakpróba és legalább egy, célszerűen 20 mikrogrammos ismert ólomtartalmú oldat vizsgálata kísérjen. Vizuális összehasonlítás esetén legalább két összehasonlító oldatra van szükség, amelyek közül az egyik célszerűen az illető élelmiszernél megítérhető maximális ólom mennyiséget tartalmazza, a másik pedig kb. fele annyit.

Megjegyzések

Ha a vizsgálati anyagban kevés foszfát, vas és alkáliföldfém van (pl. cukorkafélék, gyümölcsíz), akkor a IV—VI. alatti részek elhagyhatók — egyébként az eljárás minden részlete pontosan betartandó. Bizmut jelenléte esetén is a teljes eljárást kell alkalmazni.

A zavaró anyagoktól mentesített roncsolási törzsoldat, amelyet a VI. alatt leírt módon kapunk, természetesen nemcsak a jelen módszerben leírt, ún. „monokolor”-ditizonos-fotometriás eljárással vizsgálható, hanem az ólom meghatározását a szabványos keverékszintitrálással (6, 7) vagy polarográfiás módszerrel is (8) elvégezhetjük.

Az eljárás továbbfejlesztése, ill. egyszerűsítése érdekében Osztályunkon folyamatban van a következő kérdések tanulmányozása:

a) *Tompsett* (16) javaslatára alapján a hamvasztási segédanyag (magnéziumnitrát-oldat) kiegészítése foszfáttal. Sok foszfát jelenléte esetén ugyanis *Neumann* (12) szerint a hamvasztás 7—800 C°-on is végezhető, ami sokkal gyorsabb munkát tenne lehetővé.

b) *Strafford és munkatársai* (17) szerint a dietilammónium-dietilditiokarbamátos kivonat a mintában jelenlevő összes három vegyértékű arzént is tartalmazza. Mivel eljárásunkban a karbamátos kivonást amúgyis redukálás előzi meg, lehetséges, hogy az ólom meghatározást egy munkamenetben arzén meghatározással tudjuk kiegészíteni.

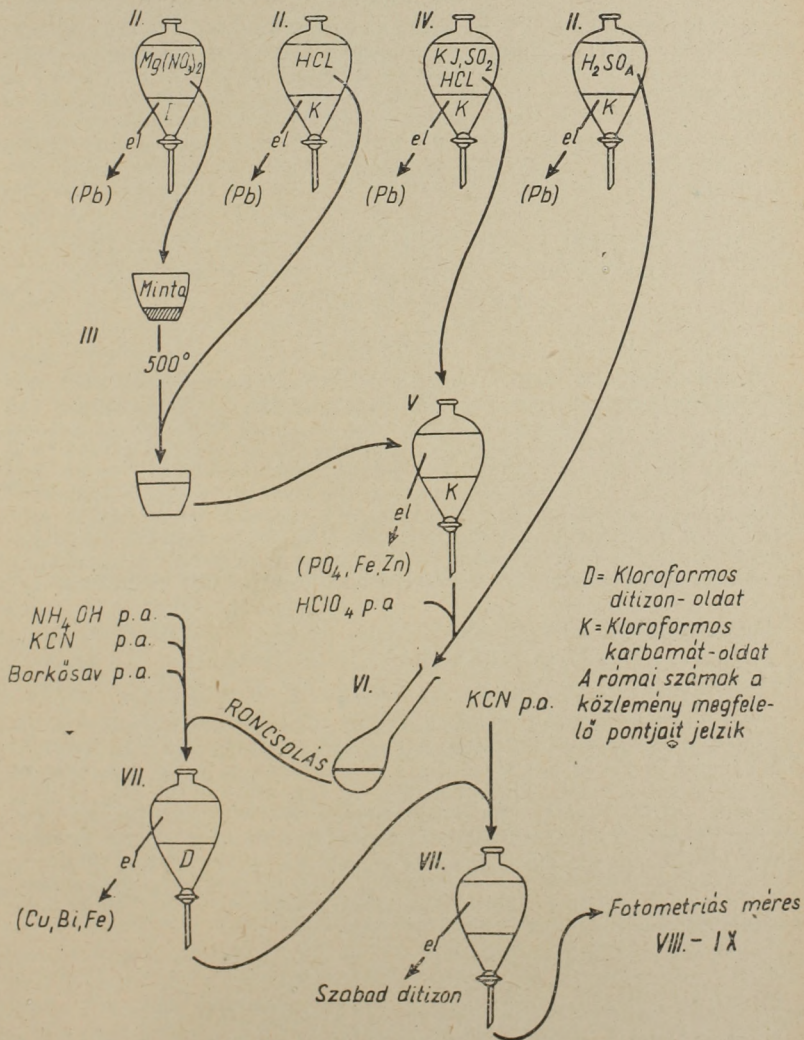
Ezekről a vizsgálatokról, valamint a hamvasztás helyett nedves roncsolással kapott eredményeinkről későbbi időpontban kívánunk beszámolni.

Végezetül kedves kötelességemnek tartom, hogy *Cielezky Vilmosnak* sok értékes tanácsáért és baráti segítségéért köszönetet mondjak.

IRODALOM

- (1) *id. Issekutz, B*: „Gyógyszertan és gyógyítás”, I. köt. 649. old., Művelt Nép, Budapest 1955.
- (2) *Moeschlin, S*: „Klinik und Therapie der Vergiftungen”, 21. old., G. Thieme, Stuttgart 1956.
- (3) *Jecklin, L*: Schweiz. med. Wschr. 685. 1955.
- (4) Extraits des travaux de la „Commission d'études des substances étrangères dans les Aliments”, Ann. Fals. Fraud. 1950. 210; idézve: *Cielezky V*: Élelmiszervizsg. Közl. I. 131. 1955.
- (5) *Foods Standards Committee*: Analyst 79. 588. 1954.
- (6) MNOSZ 3611 1952.
- (7) MNOSZ 3612 1952.
- (8) *Cielezky V. és Sz. Pintér Margit*: Élelmiszervizsg. Közl. I. 56. 1955.
- (9) „Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists”, 8. kiadás, 424. old. Washington 1955.
- (10) GOSZT 5370—50 1950.
- (11) *Johnson, E. I., és Polhill, R. D. A*: Analyst 80. 364. 1955.
- (12) *Neumann, F*: Z. anal. Chem. 155. 340. 1957.
- (13) *Analytical Methods Committee*: Analyst 79. 397. 1954.
- (14) *Lockwood, H. C*: Analyst 79. 143. 1954.
- (15) *Biddle, D. A*: Ind. Eng. Chem.: Anal. Ed. 8. 99. 1936. idézve: *Welcher, F. J*: „Organic Analytical Reagents” 3. köt. 467. old. Van Nostrand, New York, 1948.
- (16) *Tompsett, S. L*: Analyst 81. 330. 1956.
- (17) *Strafford, N., Wyatt, P. F., és Kershaw, F. G*: Analyst 70. 232. 1945. idézve: *Welcher, id. mű.* 4. köt. 81. old.

Az ólom meghatározás vázlatja



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И СВИНЦОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Э. Шанди

Выработанный метод основан на методе описанном в «Аналитический Метод Комитет» (13). При помощи метода возможно определить содержание свинца в присутствии мешающих веществ, исходя из 1—10 г-ов сухих веществ. Основа метода: сухое озоление, выделение свинца из подкисленной среды при помощи дитиокарбамата, влажное разложение и определение свинца при помощи «моноклор» дитизона. Воспроизводимость результатов $\pm 30\%$, что достаточно ввиду трудностей и заграничной цели определения. Сообщаются результаты 20 разных исследований.

BESTIMMUNG DES NATÜRLICHEN BLEIGEHALTES UND DER VERUNREINIGUNG MIT BLEI VON LEBENSMITTELEN

E. Sándi

Die sich auf das vom „Analytical Methods Committee“ (13) empfohlene Verfahren gründende Methode ermöglicht die Bestimmung von Blei aus 1—10 g Trockensubstanz auch in Gegenwart von störenden Substanzen. Prinzip der Methode: trockene Veraschung, Extrahierung des Bleis aus saurem Medium mittels Dithiocarbamat, nasse Zerstörung des Extraktes und Bestimmung des Bleis mit einer „Monokolor“ Dithizonmethode. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist 30%, was hinsichtlich der Schwierigkeiten und dem Ziele des Verfahrens als befriedigend betrachtet werden kann. In der Arbeit sind auch die Ergebnisse der Untersuchung von 20 verschiedenen Substanzen enthalten.

DETERMINATION OF NATURAL LEAD CONTENT AND LEAD CONTAMINATION IN FOOD

E. Sándi

The method evolved on the basis of the procedure recommended by the Analytical Methods Committee (13) lends itself to the determination of lead in 1—10 grams of dry substance, even in the presence of interfering substances. The principle of the method is dry ashing, extraction of lead from the acid extract with dithiocarbamate wet destruction of the liquid extract and determination of lead by a "monocolour" dithizone method. The reproducibility of the results ranges $\pm 30\%$, which is satisfactory considering the difficulties encountered and the scope of the method. Analytical values of 20 different substances examined are presented as well.