

Gyors eljárások fémek meghatározására élelmiszerekben komplexképző anyagokkal III.

Vastartalom meghatározása

SPANYÁR PÁL ÉS KEVEI JÁNOSNÉ*
Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett 1960. október 25.

Az élelmiszerekben található vasat nem tekintik mérgezőfémnek, megengedhető mennyiségére határértékek nincsenek, vizsgálatára mégis sokszor sor kerülhet. Egyes növényi élelmiszerek viszonylag nagy természetes vastartalmát jelentős *biológiai értéknek* tekintik, más élelmiszerekben viszont a *szennyezésként* bekerülő vas technológiai vagy csomagolási hibát fed fel. Újabban egyre több konkrét adat ismeretes (1), hogy a klorofillt, illetőleg antocián festéket tartalmazó élelmiszerek *színét* már igen kis vas-szennyezés is befolyásolja. Mindezek indokolják a vastartalom megállapítását.

Valószínűleg a meghatározás szempontjainak különbözősége és igénybevételének viszonylagos ritkasága okozza, hogy talán egyetlen fémmeghatározásra sem használtak oly sok módszert oly különböző változatokban, mint éppen az élelmiszerekben foglalt vas meghatározására.

A kérdés tisztázására a leggyakrabban használt, illetőleg legalkalmasabbnak vélt módszerek számtalan változatát megvizsgáltuk és ezek értékelését más helyen (2) közöltük. Itt csupán a legjobbnak talált előkészítési eljárásokat, illetőleg meghatározási módszereket ismertetjük.

I. Előkészítés.

1., A kísérletekből kiderült, hogy *előkészítés nélkül*, közvetlenül a vizsgálandó élelmiszerből a vasmeghatározást még akkor sem lehetséges elegendő pontossággal keresztülvinni, ha színtelen, ill. gyengén színes, tiszta folyadékról van szó. Ilyen esetekben is mindig lényegesen kisebb értékeket kapunk; az eltérés négyzetes középértéke 26,3%.

2., Az előkészítés bizonyos esetekben történhetik *triklórecetsavas eljárással*, amikor a vizsgálat céljaira a kicsapás után nyert tiszta szűrletet használjuk. Ez az eljárás azonban színtelen, vagy gyengén színes folyadékok, gyümölcs- és zöldségkrémek-, paszták esetében is csak akkor használható, ha a vizsgálandó anyag igen kevés antocián-, flavonfestéket vagy klorofillt tartalmaz. Viszont alkalmazható színes készítményekben is, ha a színező anyag karotin, likopin, kapszantin, stb. E módszernél is azonban az eredmények általában kisebbek a valóságnál és 11,3% középhibával számolni kell. Használatánál viszont figyelembe kell venni, hogy ez az előkészítési mód a vizsgálatot egyszerűsíti és megrövidíti: az előkészítés 20–30 percnél nem vesz többet igénybe. A vizsgálat célja dönti el, hogy ezt a gyorsabb és pontosabb, vagy helyette az alábbiakban ismertetett hosszadalmasabb, de pontosabb előkészítési eljárást célszerűbb-e követni.

3., Előkészítési eljárásként minden élelmiszernél beválik a kénsav + salétromsav + perklórsav oldattal végzett *nedves roncsolás*, melyet már korábban (3, 4) leírtunk. Magától értetődik, hogy az élelmiszerek természete szerint a minta mennyiségét megfelelően kell megválasztani, ill. a nehezebben roncsolható anyagok vegyszerszükséglete és roncsolási idő-

*A kísérletek keresztülvételében Kutz Vasziljné és Deme Érvinné segítettek.

tartama nagyobb. A roncsolás után visszamaradt kénsav semlegesítése folytán keletkezett nagy sókoncentráció — az általunk javasolt módszerelnél — a vasmeghatározást nem zavarja, sőt — tapasztalataink szerint — más fémszennyezések zavaró hatását kikapcsolja. Veszteség a roncsolás folyamán nem mutatkozik. A roncsolásra vonatkozó közelebbi adatokat az I. táblázat adja.

Az élelmiszer roncsolás főbb adatai

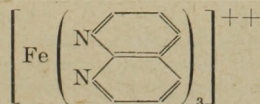
1. táblázat

Sor-szám	Élelmiszer neve	Bemérhető menny.	Roncsolásra felhasznált			Roncsolási idő perc	Összes előkészítési idő perc
			Kén-sav ml	Salétrom-sav ml	Perklór-sav oldat ml		
1	Bor, sör, gyümölcsle, zöldséglé, ecet	5—20 ml	4	6—8	3	15—25	45—55
2	Nyers zöldség és gyümölcs, zöldség- és gyümölcskrém, paszta, sűrítmény- és egyéb konzerv	5—10 g	4	6—8	4	25—35	55—65
3	Tej	50 ml	4	18—24	4—7	40—60	70—90
4	Szárított-zöldség, gyümölcs, gomba, fűszerpaprika, gabonaliszt	2—5 g	4	4—32	4—6	60—90	90—120
5	Hús, húskészítmény	2—5 g	4	24—32	4—7	90—120	120—150

4., A vizsgálandó anyag *hamvasztása* lényegében ugyancsak veszteség nélkül keresztülvihető lenne, de azt hosszadalmassága miatt javasolni nem lehet. Különben is híg sósavval felvett hamu oldatban a vasmeghatározás (mindkét, általunk javasolt meghatározási módszer használata esetében) idegen fém szennyezésre sokkal érzékenyebb, mint a roncsolási törzsoldatban.

II. Meghatározás.

Két — szempontunkból lényegében csaknem egyenértékű módszert találtunk, — az általunk eszközölt módosítások után — élelmiszerek vastartalmanak meghatározására igen alkalmasnak. Az $\alpha - \alpha_1$ dipiridiles eljárásban a kétértékű vas a reagenssel a következő komplexvegyületet adja:



Ez a vegyület vizes oldatban lilás árnyalatú vörös színeződést ad, melynek intenzitása a vastartalommal arányos. A másik eljárásban a kétértékű vas az o-fenantrolinnal ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3$) képez komplex vegyületet. A kapcsolódás hasonlóan történik, mint a dipiridinél. Itt a vizes oldatban jelentkező narancsvörös szín a mérés alapja. Az utóbbi módszer érzékenyebb, de 10 mg/kg-nál nagyobb réztartalom a mérést zavarja. Az $\alpha - \alpha_1$ dipiridiles módszer fémmennyiségekre nem érzékeny, még az élelmiszerekben megtúrt fémmennyiségek (Cu, Zn, Pb, Sn, As) sokszorosai sem érintik a mérés zavartalanságát és pontosságát. Minthogy mindkét meghatározás

keresztülvitele némileg módosul a triklórecetsavas ill. a nedves roncsolással végzett előkészítés után, lényegében négy módszerről van szó, melyeket a következőkben ismertetünk.

III. Mérési módszerek

1., $\alpha - \alpha_1$ dipiridiles eljárás triklórecetsavas előkészítés után.

a) Kémszerek

20%-os triklórecetsav

10%-os NaOH

Na-acetát p. a.

0,5%-os dipiridil-reagens: 1 g $\alpha - \alpha_1$ -dipiridilt 18 ml jégcetben feloldunk és 13,21 g Na-acetátot adva hozzá 200 ml-re feltöltjük.

2%-os hidrokinon oldat (Naponta frissen készítendő).

b) Előkészítés

5 g vagy 5 ml homogén, vagy jól egyenlősített anyagot széles szájú 100 ml-es Erlenmeyer lombikba mérünk 35 ml desztillát vízzel és 10 ml 20%-os triklórecetsavval elegyítjük, majd az egészet 10 percre 90–95 C° közötti hőmérsékletű vízfürdőbe állítjuk. Itt a melegítés alatt több ízben jól összerázzuk és a párolgás elhárítása végett óraüveggel lefedve melegítjük. A 10 perc letelte után a lombikot hideg vízben lehűtjük és utána keményített vasmentes szűrőpapíron tisztára szűrjük. A szűrlet össz-mennyiségét 50 ml-nek tekintjük és ennek tetszőleges részét használjuk fel a vastartalom meghatározására. Igen konzisztens, vagy nagy vastartalmú anyagok esetén 5 g helyett 2 g anyag használata is elegendő. Ilyen esetekben a desztillált víz mennyiségét 35 ml-ről 38 ml-re emeljük. Lényeges, hogy a szürendő ösztérfogat mindig 50 ml legyen.

c) Meghatározás.

15 ml-es becsiszolt dugós kémcsőbe a következő sorrendben adagoljuk az oldatokat:

5 ml triklórecetsavas szűrlet,

0,2 ml hidrokinin oldat,

ezután 5–10 percig várunk (a Fe^{III} vas Fe^{II} -vé redukálására)

2 ml dipiridil reagens,

0,3 ml NaOH oldat,

7,5 ml kétszer deszt. víz.

A keletkezett vas-dipiridil-komplex oldat vörös színét 60 perc múlva 2 ill. 3 cm-es küvetában S 50-es színszűrővel mérjük. Az összehasonlító oldatot ugyanúgy kell elkészíteni, mint a vizsgálandó oldatot azzal a különbséggel, hogy abba a dipiridil reagens helyett 2 ml deszt. vizet adunk.

Számítás menete:

$$\text{Vastartalom mg/kg} = \frac{1000 \cdot E}{d \cdot s}$$

vagy mg/l

ahol

E = a mért extinkció

d = a küvetta vastagsága (cm)

s = a bemért anyag súlya (g) vagy térfogata (ml)

2., $\alpha - \alpha_1$ dipiridiles eljárás nedves roncsolással nyert törzsoldatból.

a) Kémszerek

cc. kénsav p. a.

cc. salétromsav p. a.

60–70%-os perklórsav oldat p. a.

aszkorbinsav p. a. (finom porrá törve)

dipiridil reagens : 0,2%-os ; 1 g $\alpha - \alpha_1$ dipiridilt 20 ml hígított ecetsavban (1:2) feloldunk és 500 ml-re hígítjuk kétszer deszt. vízzel.

20%-os ammóniumacetát p. a. oldat.

cc. ammónia p. a.

b) Előkészítés

A vizsgálandó anyagból az 1. táblázatban megadott anyagmennyiséget 250 ml-es Kjeldahl lombikba helyezük. A folyadékot pipettával visszük a lombik aljára, a pépes vagy szilárd anyagot keményített szűrőpapírra mérjük és azzal együtt üvegbottal nyomjuk le a lombik aljára. Ha a táblázat szerint 6–8 ml salétromsav elégséges a roncsoláshoz, egyszerre azonnal hozzáadjuk a salétromsavat, perklórsavat és kénsavat, lassan melegítjük, majd forraljuk, míg a barna gőzök el távoznak és víztiszta vagy halvány sárga oldatot kapunk. Ha a roncsoláshoz — az 1. táblázat szerint — 6–8 ml-nél több salétromsav szükséges, az anyagot először egyszer vagy kétszer 6–8 ml salétromsavval roncsoljuk és ha az anyag már elfolyósodott, akkor adunk hozzá — lehűtés után — újabb 6–8 ml salétromsavat, továbbá 4 ml kénsavat és 3–4 ml perklórsav oldatot. Ezután újabb melegítés, majd forralás következik, amely után a legtöbb minta kivilágosodik. Ellenkező esetben újabb 1–1 ml perklórsav oldat hozzáadása után a forralást 1–2-szer meg kell ismételni. A végén minden esetben víztiszta vagy gyengén zöldes-sárga oldatot kapunk. Ezt lehűtés után 10 ml kétszer deszt. vízzel elegyítjük és még 10 percig forraljuk, majd újabb lehűtés után 50 ml-es (igen nagy vastartalom esetében 100 ml-es) mérőlombikba átmossuk és a jelig feltöltjük. Ezt tekintjük a roncsolási törzsoldatnak.

c) Meghatározás.

50 ml-es mérőlombikba 5–20 ml vizsgálandó oldatot, ill. roncsolási törzsoldatot adunk és hozzá 30–40 mg kristályos aszorbinsavat teszünk. Kevés vízzel a lombik nyakát utána mossuk és az egészet 5–10 percig így állni hagyjuk. Ez alatt az idő alatt a ferrivas ferrovassá redukálódik. Utána 2 ml dipiridil reagenst, 10 ml 20%-os ammóniumacetátot és annyi cc. ammóniát adunk a lombikba, hogy az oldat pH-értéke 4–5 között legyen, majd lehűtjük, jelig töltjük és szobahőfokon közvetlen napfénytől védve 60 percig állni hagyjuk. A keletkezett vas-dipiridil-komplex vizes oldatának élénk vörös színét Pulfrich fotométerben 2 vagy 3 cm-es küvettában S 50-es színszűrővel mérjük. Az összehasonlító oldat az összes kémszereket tartalmazza. A szín erőssége 60 perc alatt állandósul, utána napokig állandó. Mérési határok : 10–100 γ /50 ml. Ha a roncsolt törzsoldat vastartalma igen nagy, célszerű a reakciót nem 50 ml, hanem 100 ml össztérfogatban végezni.

Számítás menete :

$$\text{Vastartalom mg/kg} = \frac{285,7 \cdot E \cdot V}{d \cdot s \cdot v}$$

vagy mg/l

ahol

E = a mért extinkció

V = a roncsolási törzsoldat összmenyisége (ml)

d = küvetta vastagsága (cm)

s = a bemért anyag súlya (g) vagy térfogata (ml)

v = a színreakcióra felhasznált roncsolási törzsoldat mennyisége (ml)

3., *o*-fenantrolinos módszer triklórecetsavas előkészítés után,

a) *Kémszerek*

20%-os triklórecetsav

aszkorbinsav p. a. (finom porrá törve)

0,3%-os *o*-fenantrolin- reagens (0,3 g *o*-fenantrolint 70 C°-os vízben feloldunk és 100 ml-re kiegészítjük.)

20%-os ammonium acetát oldat

10%-os NaOH p.a. oldat

b) *Előkészítés*, mint az 1. módszernél.

c) *Meghatározás*.

15 ml-es becsiszolt dugós kémcsőben 5 ml triklórecetsavas szűrlethez

20–30 mg krist. aszkorbinsavat

2 ml fenantrolin reagenst

2 ml ammonium acetát puffert

0,6 ml 10 %-os NaOH-ot (az oldat pH-értéke 6,0–7,0 között legyen)

5,4 ml kétszer deszt. vizet adunk.

Az így nyert oldat lassan erősödő narancsvörös színét 60 perc múlva 1 cm-es küvetában S 50-es színszűrővel mérjük. Az összehasonlító oldatot ugyanúgy kell készíteni, mint a vizsgálandó oldatot csak az *o*-fenantrolin reagens helyett 2 ml deszt. vizet használunk.

Számítás menete:

$$\begin{aligned} \text{Vastartalom mg/kg} &= \frac{667 \cdot E}{d \cdot s} \\ \text{vagy mg/l} & \end{aligned}$$

ahol

E = mért extinkció

d = küvetta vastagsága

s = bemért anyag súlya (g) vagy térfogata (ml)

4., *o*-fenantrolinos módszer nedves roncsolással nyert törzsoldatból.

a) *Kémszerek*.

cc. kénsav p.a.

cc. salétromsav p.a.

60–70%-os perklórsav p.a. oldat

aszkorbinsav p. a. (finom porrá törve)

0,3%-os *p*-fenantrolinos reagens : 10,3 g

o-fenantrolint 100 ml 70 C°-os vízben feloldunk)

20%-os ammóniumacetát oldat

cc. ammónia p.a.

b) *Előkészítés*, mint a 2. módszernél.

c) *Meghatározás*.

50 ml-es mérőlombikba 5–20 ml roncsolási törzsoldatot pipettázuk. Ezután a lombikba 30–40 mg aszkorbinsavat adagolunk, a lombik nya-

kára tapadt aszkorbinsavat bemossuk és az egészet 5–10 perceig állni hagyjuk. Ezután 2 ml reagenst 10 ml ammóniumacetátot és a közeg 6–7-es pH értékének beállítására megfelelő mennyiségű cc. ammóniát adunk hozzá. Lehűtjük és vízzel jelig töltjük. A kialakult narancsvörös színt Pulfrich fotométerben 2 vagy 3 cm-es küvetében S 50-es színszűrő mellett 60 perc után mérjük. A vas-o-fenantrolin színe 24 óráig állandó.

Számítás menete:

$$\text{Vastartalom mg/kg} = \frac{204,5 \cdot E \cdot V}{d \cdot s \cdot v}$$

vagy mg/l

ahol

E = mért extinkció

V = a roncsolási törzsoldat össztérfogata (ml)

d = küvetta vastagsága (cm)

s = a bemért anyag súlya (g) vagy térfogata (ml)

v = a színreakcióra felhasznált roncsolási törzsoldat mennyisége (ml)

A módszerek összehasonlítására a dipirideles, ill. o-fenantrolinos módszerrel párhuzamos meghatározásokat végeztünk. A 2. táblázatban látható, hogy az eredmények jól egyeznek; a négyzetes eltérés középértéke + 4,3%

2. táblázat

Különböző élelmiszerek vastartalma $\alpha - \alpha_1$ dipiridiles, ill. o-fenantrolinos eljárással vizsgálva

Sor-szám	Élelmiszer neve	Vastartalom mg/kg ill. mg/liter		Eltérés %
		dipiridiles	o-fenantrolinos	
		eljárással		
1	Őszibarack nektár	62,5	63,7	+1,9
2	Őszibarack nektár	47,4	50,6	+6,3
3	Szeder nektár	32,5	32,7	+0,6
4	Sárgabarack nektár	31,0	30,2	-2,9
5	Abasári fehér bor	7,0	7,3	+4,3
6	Pecsénye bor	6,7	6,8	+1,4
7	Asztali fehér bor	6,2	5,7	-8,0
8	Zöldborsókonzerv	17,8	17,4	-2,2
9	Sűrített paradicsom	38,1	36,7	-3,7
10	Pecsénye vörös bor	5,1	5,1	0
11	Burgundi vörös	5,0	5,3	+6,0
12	Paraj	260,0	256,0	-1,5
13	Szárított vargánya	133,3	130,0	-2,5
14	Búzaliszt	3,7	4,0	+8,0
15	Marhamáj	50,2	52,2	+4,1
16	Marhahús	20,7	20,5	-1,0
17	Sertéshús	13,7	13,0	-5,0

Az 1–9 kísérlet triklórecetsavas előkészítés után, a 10–17 kísérlet roncsolási törzsoldatból végeztük

I R O D A L O M

- (1) Széchényi L.-né: Közp. Él. Kut. Int. Közl. 3. f, 23, 1960.
- (2) Spanyol P., Kevei J.-né: Közp. Él. Ip. Kut. Int. Közl. 4. f, 11, 1960.
- (3) Sándor Z.-né: ÉVIKE 5, 290, 1959.
- (4) Spanyol P., Kevei J.-né: ÉVIKE 6, 1 1960.

БЫСТРЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ. III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Шпандр П., Я. Кеvei

Авторы сообщают 4 методов применяемых для определения содержания железа в пищевых продуктах. При разработке этих методов авторы изменили методы с $\alpha - \alpha'$ дипиридилом и о-фенантролином и для подготовки образцов применяют минерализацию и обработку с трихлоруксусной кислотой.

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON METALLEN IN
LEBENSMITTELN, VERMITTELS KOMPLEXBILDENDER STOFFE
III. DIE BESTIMMUNG DES EISENGEHALTES

P. Spanyol und J. Kevei

In der Arbeit werden 4, zur Bestimmung des Eisengehaltes von Lebensmitteln geeignete Methoden mitgeteilt. Die Methoden sind neue, von den Verfassern ausgearbeitete Variationen der $\alpha - \alpha'$ Dipiridyl bzw. der o-Phenanthrolinverfahren bei Vorbereitung mit Trichloressigsäure, bzw. nasser Zerstörung.

RAPID METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN
FOODS WITH THE USE OF COMPLEX FORMING AGENTS, III.
DETERMINATION OF IRON CONTENT

P. Spanyol and J. Kevei

Four methods suitable for the determination of the iron content of foods are presented. The methods are modifications of the dipyridyl and o-phenanthroline procedures, respectively evolved by the authors, under a pre-treatment with trichloroacetic acid and humid destruction, respectively.

MÉTHODES RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS
LES PRODUITS ALIMENTAIRES PAR DES MATIÈRES FORMANT
DES COMPLEXES III. DOSAGE DU FER

P. Spanyol, J. Kevei

L'article présente 4 méthodes propres pour le dosage du fer dans les produits alimentaires. Ces méthodes sont des variations nouvelles des procédés à l' $\alpha - \alpha'$ dipiridyl et à l'o-phenantroline, respectivement, élaborées par les auteurs avec préparation à l'acide trichloracétique ou par dissolution à l'acide sulfurique.