

Gabonafélék szeléntartalmának meghatározása

H. V É G H E M Ő K E

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1987. január 15.

Bevezetés

Az utóbbi ötven év alatt a szelén egészségügyi megítéléséről alkotott kép fokozatosan átalakult. Az erősen toxikus és karcinogénnek vélt elemről kiderült, hogy antioxidáns és antikarcinogén tulajdonságú, sőt az ember és az állat számára esszenciális. A toxikus és esszenciális szint között kb. 100-as faktorial kell számolni [1]. Az ember számára a javasolt napi bevétel: 50–200 µg/nap/fő az életkortól függően [2]. Az állatok számára optimális a 0,25–0,85 mg/kg szelént tartalmazó takarmány [1].

Az utóbbi két évtizedben gyakrabban állapították meg az állati és emberi szervezetben szelénhiányt (izomdisztrófiák, májnekrozis állapotoknál, Keshan-betegség, Batten-kór embereknél), mint szelenózist. Úgy tűnik, hogy a szelénellátottság megfelelő mértéke a szívinfartus és a vérkeringési zavarok, sőt a rák egyes fajtáinak leküzdésében is döntő szerepet játszhat [3].

A szelének esszenciális és toxikus tulajdonsága fokozott érdeklődést váltott ki az élelmiszerek szeléntartalmának meghatározása iránt. A szelén igen kis koncentrációban a legtöbb élelmiszerben előfordul, a szintek között azonban az élelmszertől függően nagyságrendi különbségek is előfordulnak.

1. táblázat

Élelmiszerek szeléntartalma

Élelmiszerfajta	Szeléntartalom mg/kg
Gabona	0,03 – 0,23
Mogyoró	0,02 – 1,03
Gyümölcsök	0,006 – 0,03
Zöldségek	0,01 – 0,56
Sertésmáj	0,64
Sertésvese	4,17

Szemléltetésképpen az 1. táblázatban néhány élelmiszer szeléntartalmát tüntetem fel [4]. Ezek az értékek természetesen csak tájékoztató jellegűek, mivel a növények szeléntartalma a fajon kívül a talajból felszívható szelén mennyiségétől függ, az állati eredetű termékeké pedig az állat szelénellátottságától (takarmánykiegészítés).

1963 és 1973 között több, mint száz közlemény jelent meg szelénmeghatározásról. Élelmiszerek és biológiai anyagok vizsgálatához a szerves anyagot elhamvasztották, vagy nedves roncsolást alkalmaztak. A meghatározásra szolgáló analitikai módszereket a 2. táblázatban foglaltam össze [5]. A szerzők megegyeznek abban, hogy a szelénmeghatározás megbízhatósága döntően a mineralizálás körülményeitől függ.

Szelénmeghatározási módszerek

Módszer	Mérési tartomány	Kimutatási határ	Minta mennyisége	Alkalmazási terület	Szerzők
Spektrofotometria „piazszenol”	0,25–2,5 µg/ml 0,07–3,0 mg/kg	50 µg/l	10–20 g 0,1–0,2 g	Standard oldat növényi, állati szövet	Hoste, Gillis (5) Dye (6)
Fluorimetria „piazszenol”	0,005–0,025 µg 0,005–1 mg/kg	0,002 µg 0,020 µg	> 1 g	Standard oldat	Parker, Harvey (7) Watkinson (8) Wilkie, Young (9)
AAS	10–100 mg/l 15–150 mg/l 0–0,5 µg	1 mg/l 0,5 mg/l 10–20 mg	10 g 1–3 g	Gabona Hal	Rann, Hambly (10) Perkin, Elmer (11) Fiorino (12)
Polarográfia	1,5 mM-ig			Vizes oldat	Lingane, Niedrach (13)
		0,2 µg	1–2 g	Biológiai minta	Christians (14)
Rtg. fluoreszcencia	0–300 mg/kg		1 g	Növény	Handley (15)
Neutronaktiváció	0,5–5,0 ng	5 ng 50 ng	1–1,5 g	Növény Acél	Bowen (16) Conrad (17)
GLC ECD „piazszenol” mikrohullámú emissziós det.	0,01–0,04 µg/ml	0,01 mg/kg	0,5–1 g	Talaj, élelmiszer	Stijve, Cardinale (18)
	0,01–100 µg/ml	40 pg	0,1–1 g	Víz, biológiai anyag	Talmi, Andren (19)
HPLC		0,5 mg/l		Víz, biológiai anyag	Wheeler, Lott (20)
HPTLC		0,25 pg/200 ml		Biológiai anyagok	Funk, Damman, Couturier (21)
ICP		1 ppb		Élelmiszer	Pais (3)

Munkám célja az volt, hogy élelmiszerminták fluorimetriás szelénmeghatározásához egyszerű, megbízható roncsolási módszert dolgozzak ki. A módszer lényege: nedves roncsolás után a szelént „piazszenol” típusú vegyületté alakítjuk, amelynek fluoreszcenciája alapján meghatározzuk a szelénkoncentrációt.

A szelénvegyületek, különösen a halogenidek illékonyasága miatt a minták előkészítésére nedves roncsolást választottam. Zárt üvegekészülékben végeztem a roncsolást, mely berendezést hazánkban Soós vezetett be élelmiszerek higanytartalmának meghatározásához (1. ábra), s a roncsoló elegyet is úgy adagoltam, mint a higanymeghatározásnál [26].

A roncsoló elegy kiválasztása

A fluorimetriás meghatározáshoz a szelénnek +4 oxidációs állapotban kell lennie, mert csak a Se(IV) reagál aromás orto-diaminokkal „piazszenol” keletkezésével. A 3. táblázatban néhány roncsoló elegyet tüntettem fel, melyek alkalmasak piazszenol alakban történő szelénmeghatározásokhoz.

3. táblázat

Roncsolások szelénmeghatározáshoz piazszenol alakban
(GLC, AAS, fluorimetria)

Szerző	Roncsoló elegy és redukáló ágens
Watkinson	HNO_3 ; HClO_4 ; HCl [8]
Shimoishi	HNO_3 ; karbamid; HCl [23]
Ihnat	HNO_3 ; HClO_4 [23]
Ihnat	HNO_3 ; H_2SO_4
Ihnat	HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_2NOH
Ihnat	HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_2O_2
Ihnat	HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_2O_2 ; H_2NOH
Ihnat	HNO_3 ; HClO_4 ; H_2SO_4 ; H_2NOH
Ihnat	HNO_3 ; HClO_4 ; H_2SO_4 ; H_2O_2
Ihnat	HNO_3 ; HClO_4 ; H_2SO_4 ; H_2O_2 ; H_2NOH

Az irodalomban javasolt roncsolásoktól módszerem abban különbözik, hogy az 1. ábrán látható készüléket alkalmaztam és kénsav-hidrogén-peroxid elegyet használtam. A salétomsav és perklórsav alkalmazását el akartam kerülni. A salétomsav maradékait csak nyitott lombikból lehet eltávolítani, feleslege a piazszenol képzésnél zavaró [22]. A perklórsav hatására illékony kloridok (SeOCl_2 , $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$) keletkezhetnek, ez veszteséget okozhat. Egyes szerzők sósavas redukción ajánlanak a roncsolás befejeződése után jól kontrollált körülmények között [8], [23]. Sósavat nem használtam, mivel a szelén forró, tömény kénsavban csupán négyértékű formában stabil, hosszadalmas redukción nincs szükség. Az elemi szelén kén-dioxid keletkezése közben oxidálódik, míg a szelénát csekély mennyiségű óxont is tartalmazó oxigén keletkezése közben bomlik. A szelén-dioxidnál sem oxidációt, sem redukción kimutatni nem lehet [24]. A szelén +4 oxidációs állapotát nem változtatja meg a hidrogén-peroxid [25]. A hidrogén-peroxid feleslegét a higanymeghatározásnál bevált hidroxil-aminnal távolítottam el [26]. Hidroxil-amint nyugodtan alkalmazhatunk, mivel a mikromennyiségű szelén nem redukálja még akkor sem, ha ahhoz képest százezerszeres feleslegben van jelen [27].

Az analízishez szükséges vegyszerek és tisztításuk

- Kénsav, a. lt., koncentrált (Merck), melyet felhasználás előtt szelénmentesíteni kell
- Hidrogén-peroxid, a. lt., 30%-os (Reanal)
- Hidroxil-ammónium-szulfát, a. lt. (Reanal)
- Kálium-jodid, a. lt. (Reanal), 25 w/v %-os vizes oldat
- Etilén-diamin-tetraecetsav-dinátriumsója (EDTA - Na₂), a. lt. (Reanal), 0,04 M vizes oldat
- Ammónia, a. lt., 25%-os (Interkémia)
- 2,3-diamino-naftalin (DAN), purum, (Fluka), 0,1 w/v %-os oldat 10 v/v %-os kénsavban
- Ciklohexán, a. lt. (Reanal), frissen desztillálva
- Szelén standard oldat: 1 mg/ml szelént tartalmazó szelénessav, spektrofotometriához (BDH)
- Szelén munkaoldat: 1 µg/ml szelénessav a standard oldatból hígítva 10 v/v %-os kénsavban
- Kétszer desztillált víz

Kénsav szelénmentesítése [27]

500 ml tömény kénsavat 250 ml vízzel hígítunk, hozzáadunk néhány g káliumbromidot és egy csepp elemi brómot, majd a kénsavgőzök megjelenéséig hevítjük az elegyet. Ezt az eljárást még egyszer megismételjük, majd 50–60 ml vízzel hígítjuk a visszamaradt tömény kénsavat, néhány ml tömény hidrogén-peroxidot adunk hozzá és ismét hevítjük. Az utóbbi eljárást is ismételjük, majd a lombik tartalmát a kénsavgőzök megjelenésétől számítva 15–20 percig hevítjük.

2,3-diamino-naftalin (DAN) reagens tisztítása

0,1%-os kénsavas DAN-oldatból a fluoreszkáló anyagokat ciklohexánnal extraháltam (0,5 g DAN-t négyszer 10 ml ciklohexánnal). A vegyszerek akkor megfelelő tisztaságúak, ha a fluoreszcencia mérés körülményei között nem mutatnak fluoreszcenciát.

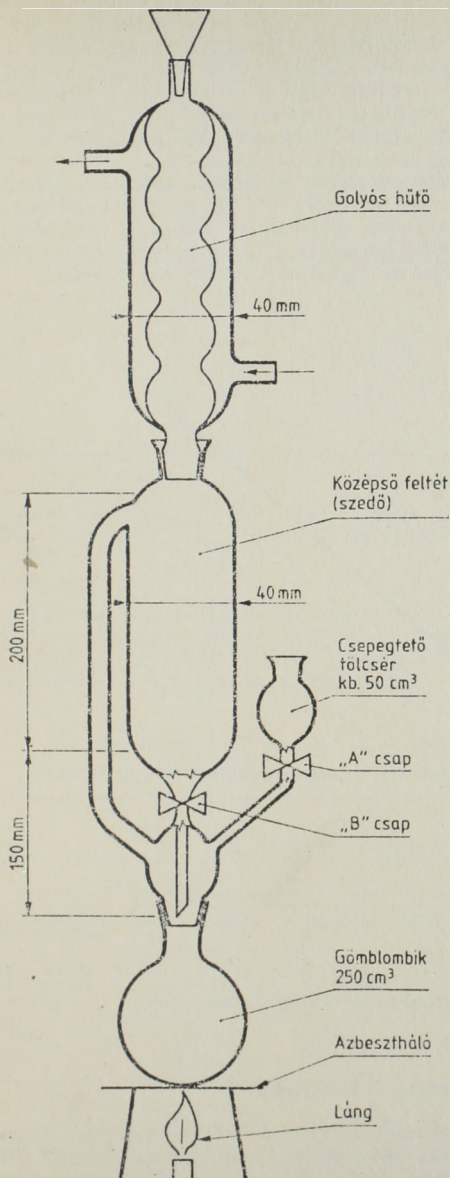
A vizsgálathoz szükséges műszerek, eszközök

- Zártrendszerű roncsoló készülék az 1. ábra szerint
- Választó tölcser, 100 ml-es
- Erlenmeyer lombik, 100 ml-es, csiszolt dugóval
- Kémcső, 10 ml-es, csiszolt dugóval
- Osztott pipetta 1 ml-es és 10 ml-es
- Hasas pipetta, 10 ml-es
- Pasteur pipetta
- Vízfürdő
- RADELKIS OP/11 pH-mérő
- Fluoreszcens spektrofotométer (HITACHI 204), 10 mm-es kvarc küvetákkal.

Az analízishez használt összes üvegedényt tömény salétromsavval ki kell öblíteni.

A meghatározás menete

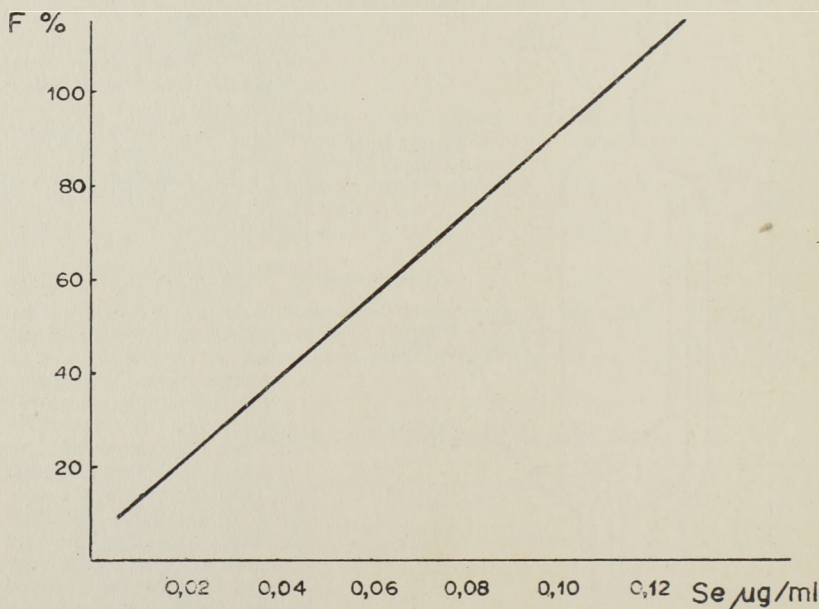
1–3 g élelmiszermintát a roncsoló készülék gömblombikájába mérünk (2 db üvegyöngygyel). A készüléket összeállítjuk, a hűtővíz áramlását megindítjuk. A készülék „B” csapját a roncsolás alatt végig zárva tartjuk. A csepegtető tölcserén keresztül 5 ml cc. kénsavat engedünk a lombikba, s a lombik tartalmát kis lánggal forralni kezdjük. Az elegy bomlásától függően hidrogén-peroxidot engedünk a lombikba (a minta szenesedését el kell kerülni). A hidrogén-peroxidot addig adagoljuk roncsolási oldathoz, míg az többé már nem barnul meg. Roncsolás közben a hűtőn kondenzálódó oldat nem a roncsoló elegybe csepeg vissza, hanem egy közbülső szedőbe gyűlik össze, így a roncsoló elegy nem hígul. A roncsolás befejezése után a „B” csap megnyitásával a szedő tartalmát a gömblombikba engedjük, és az elegyet hagyjuk lehűlni. A roncsolási oldatból a hidrogén-peroxid feleslegét 3 g hidroxil-ammónium-szulfát hozzáadásával és visszafolyó hűtő alkalmazásával fél órás forralással távolítjuk el nyitott „B” csap mellett. Kálium-jodidos szűrőpapírral ellenőrizzük, hogy a hidrogén-peroxid elbomlott-e. (Az oldat egy cseppjétől jódnak nem szabad kiválni, ellenkező esetben 0,5 g hidroxil-ammónium - szulfáttal még további tíz percig forraljuk az oldatot.) Ezután a hűtő és a közbülső szedő falát néhány ml vízzel leöblítjük és a készüléket szétszedjük.



1. ábra
Roncsoló készülék
szelénmeghatározáshoz

Az oldathoz 4 ml 0,04 M EDTA – Na₂-oldatot adunk, majd ammóniával beállítjuk a pH-t kb. 2,6-ra, pH-mérő segítségével. 5 ml 2,3-diamino-naftalin (DAN)-reagenst adunk az oldathoz, és 60 °C-os vízfürdőn tartjuk 60 percig. Csapvíz alatt gyorsan lehűtjük az oldatot és 100 ml-es választó tölesérbe visszük át. A kialakult piazszenolt 10 ml ciklohexánba extraháljuk négy perces rázással. A ciklohexános fázist Pasteur pipettával kémcsőbe visszük és fluoreszcenciáját fluoreszcens spektrofotométerrel mérjük 10 mm-es küvettában (gerjesztés: 380 nm, fluoreszcencia: 521 nm).

Kalibrációs görbét minden méréssorozathoz készítünk: 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 és 1,20 μg szelénnek megfelelő standard oldatból a fent leírtak szerint piazszenolt állítunk elő, melyet 10 ml ciklohexánba extrahálunk. Ebben a tartományban (0,01 – 0,120 $\mu\text{g}/\text{ml}$) a kalibrációs görbe lineáris (2. ábra). Természetesen vakpróbát is készítünk, melyek fluoreszcenciáját az értékelésnél korrekcióba vesszük.



2. ábra
Kalibrációs görbe szelénkoncentráció meghatározásához

Eredmények és értékelésük

A kidolgozott módszerrel meghatároztam néhány gabonaminta szeléntartalmát. Tapasztalataim szerint a kénsav – hidrogén-peroxid rendszer kielégítő sebességgel roncsolja az élelmiszermintákat. A roncsolás után kapott oldat a pH beállítása után alkalmas fluorimetriás mérésre.

Reprodukálhatóság

A módszer reprodukálhatóságát zabpehely minta szeléntartalmának többször megismételt meghatározása alapján vizsgáltam. A 4. táblázatban kilenc párhuzamos analízis eredményét mutatom be.

4. táblázat

Zabpehely mintára kapott szeléntartalom

Bemérés (g)	Mért Se-tartalom mg/kg
1	0,17
2	0,12
2	0,12
2	0,13
2	0,095
2	0,11
2	0,12
2	0,14
2	0,15

A mérésorozat szórása: $\pm 0,02$ (15%). Eredményeim alapján a módszer 0,025–1 mg/kg-os tartományban jól reprodukálható.

Visszanyerés

A módszer használhatóságáról gabona, ill. olajos mag mintákhoz hozzáadott, ismert mennyiségű szelénssav hozzáadásával és visszanyerésével győződtem meg. Az 5. táblázatban néhány gabona, gabonakészítmény, ill. olajos mag szeléntartalmát, valamint visszanyerését tüntettem fel.

5. táblázat

Gabona- gabonakészítmény és olajosmag mintákhoz hozzáadott szelén visszanyerése

Minta	Bemérés (g)	A minta eredeti Se-tartalma $\mu\text{g/g}$	Hozzáadott Se μg minta	Visszanyerés %
Zabpehely	2	0,13	0,25	92
Zab (szem)	1–2	0,13	0,25–0,50	86
Búza (szem)	2	0,065	0,25	82
Rozs (szem)	2	0,095	0,25	69
Lenmag	2	0,22	0,25	92
Szója	2	0,36	0,25	74
Cirok	2	<0,025	0,25	98
Hántolt cirok	2	<0,025	0,25	100

A táblázat adatai szerint a visszanyerési kísérletek kielégítő eredménnyel zártak: 0,25–0,5 mg/kg/ $\mu\text{g/g}$ közötti tartományban az átlagos visszanyerés: 86,6%. A módszerrel kimutatható legkisebb szeléntartalom 2 g gabona vagy olajos mag mintabemérése esetén: 0,025 mg/kg.

A kidolgozott roncsolási eljárás a bemért minta mennyiségének változtatásával használható más élelmiszerek (húsfélék, gyümölcsfélék) szeléntartalmának meghatározására is mindazon mérés technikák esetében, melyeknél a szelént Se(IV) formában mérik (GLC, spektrofotometria, fluorimetria stb.).

Biztató elővizsgálataink vannak humán vérérum szeléntartalmának a fenti módszerrel történő meghatározására is, így a módszer általánosnak tekinthető.

I R O D A L O M

- (1) Johnson, C. M.: Res. Rev. 62 (1976) 101.
- (2) Piepponen, S.: Z. Lebens. Unters. Forsch. 177 (1983) 257.
- (3) Pais J.: A mikroelemek jelentősége a mezőgazdasági termelésben, Kertészeti Egyetem (1984) Budapest.
- (4) Schroeder, H. A.: J. Chron. Dis. 23 (1970) 227.
- (5) Crosby, N. T.: Analyst 102 (1977) 252.
- (6) Dye, W. B. - Bretthauer, E.: Analyt. Chem. 35 (1963) 1687.
- (7) Parker, C. A. - Harvey, L. G.: Analyst 87 (1962) 558.
- (8) Watkinson, J. H.: Anal. Chem. 38 (1966) 92.
- (9) Wilkie, J. B. - Young, M. J.: Agric. Food. Chem. 18 (1970) 944.
- (10) Rann, C. S. - Hambley, A. N.: Anal. Chim. Acta 32 (1965) 346.
- (11) Perkin-Elmer Corp.: Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer Beaconsfield (1969).
- (12) Fiorino, J. A. - Jones, J. W. - Capar, S. G.: Analyt. Chem. 48 (1976) 120.
- (13) Lingane, J. J. - Niedrach, L. W.: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 4115.
- (14) Christians, G. D. - Knoblock, E. C. - Purdy, W. C.: Analyt. Chem. 35 (1963) 1128.
- (15) Handley, R.: Analyt. Chem. 32 (1960) 1719.
- (16) Bowen, H. J. M. - Cawse, P. A.: Analyst 88 (1983) 721.
- (17) Conrad, F. J. - Kenna, B. T.: Analyt. Chem. 39 (1967) 1001.
- (18) Stijve, T. - Cardinale, E.: J. Chromat. 109 (1975) 239.
- (19) Talmi, Y. - Andren, A. A.: Analyt. Chem. 46 (1974) 2122.
- (20) Wheeler, G. L. - Lott, P. F.: Microchem. J. 19 (1974) 309.
- (21) Funk, W. - Damman, V. - Couturier, T. - Schiller, J.: J. High Resolut. Chromatogr. 9 (1986) 224.
- (22) Lott, P. F. - Cukor, P. - Moriber, G. - Solga, J.: Anal. Chem. 35 (1963) 1159.
- (23) Neve, J. - Hanocq, M. - Molle, L.: Microchim. Acta I. (1980) 259.
- (24) Schulek E. - Pataki L. - Barcza L. - Pais I.: Ann. Univ. Sci. Budapest R. Eötvös, Sec. Chim. 2 (1960).
- (25) Schulek E. - Szabó Z.: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei, Tankönyvkiadó, Budapest (1966).
- (26) Soós K.: Élelmiszervizsgálati Közlemények 13 (1967) 215.
- (27) Barcza L.: Adatok a szelén analitikájához (Kandidátusi értekezés), ELTE Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest (1964).

GABONAFÉLÉK SZELÉNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

H. Végh E.

A szerző a gabonafélék és egyéb élelmiszerek szeléntartalmának fluorimetriás meghatározásához új roncsolási módszert dolgozott ki. A módszer abban különbözik az eddig leírt módszerektől, hogy a roncsolás csak kénsav-hidrogénperoxid eleggyel történik zárt üveggéskészülékben. A módszer jól reprodukálható, a visszanyerési %-ok kielégítőek (69–100% között), a legkisebb kimutatható mennyiség: 0,025 mg/kg szelén.

DETERMINATION OF SELENIUM CONTENT IN CEREALS

H. Végh, E.

The author developed a new destructive method for the determination of Selenium content in cereals and other foods. The destruction is done with sulphuric acid-hydrogen peroxide mixture in a closed glass apparatus. The method is a good reproducible the recovery is satisfactory (from 69 to 100%) the detection-limit is: 0,025 mg/kg Selenium.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ЗЕРНОВЫХ

X. Bezx, E.

Автор разработал новый метод минерализации проб для флуориметрического определения содержания селена в различных видах зерновых и некоторых пищевых продуктах. Этот метод отличается от описанных ранее методов в том, что минерализацию проб проводят в закрытом стеклянном аппарате с помощью смеси из серной кислоты и перекиси водорода.

Метод хорошо воспроизводим, проценты обратного получения являются удовлетворительными (в интервале 69–100%), наименьшее выявляемое количество селена: 0,025 мг/кг.

BESTIMMUNG DES SELENGEHALTS IN GETREIDE

M. Végh, E.

Vom Verfasser wurde eine neue Aufschlußmethode zur fluorimetrischen Bestimmung des Selengehaltes in Getreide und in anderen Lebensmitteln ausgearbeitet. Die Methode weicht darin von den bisher beschriebenen Methoden ab, daß der Aufschluß im geschlossenen Glasfaß nur mit einem Gemisch aus Schwefelsäure/Hydrogenperoxid zu erfolgen hat. Die Methode ist gut reproduzierbar, die Wiederfindungsraten (69 bis 100%) sind zufriedenstellend, und die geringste nachweisbare Menge beträgt 0,025 mg/kg Selen.

HAZAI LAPSZEMLE

Összeállította: Molnár Pál

- Kovalcsik I., Tolnai I.*: A kisüsti törkölypálinkák metanol tartalmának, meghatározási módszereinek vizsgálata. *Szeszipar 37* (1987) 3, 99–100
- Pándi F.*: Korszerű élelmiszerek, azok minőségsszabályozása és vizsgálati módszerei a szesziparban. *Szeszipar 37* (1987) 3, 10–102
- Biacs P.*: Az élelmiszerkutatás-fejlesztés irányai Magyarországon. *Sütőipar 37* (1987) 3, 133–139
- Tarján Gy.*: Matematikai-statisztikai módszerek alkalmazása a sütőiparban. *Sütőipar 37* (1987) 3, 151–155
- Tóth Á., Lángné Dalmady M.*: A keverékképzés és mintavételes ellenőrzés néhány új eredménye. *Gabonaipar 34* (1987) 3, 91–99
- Szalánczy É.*: Sikér-meghatározás INFRAPID 61 készülékkel. *Gabonaipar 34* (1987) 3, 99–102
- Kanyó Gy.-né*: A minőségsszabályozás és érdekeltség néhány fontosabb kérdése az iparban. *Édesipar 36* (1987) 3, 65–71
- Kovács I.-né*: Többkomponensű élelmiszerszínezékek vizsgálata rágógumiban. I. rész. *Édesipar 36* (1987) 3, 78–82.