

JANINA PIECHOCKA

METODA OZNACZANIA MIKROGRAMOWYCH ILOŚCI RTĘCI
W ARTYKUŁACH ŻYWNOSCI

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

Doniesienie tymczasowe

W związku z możliwością występowania rtęci w żywności wskutek stosowanych preparatów owado i grzybobójczych do ochrony roślin oraz związków antyseptycznych i konserwujących, zawierających rtęć w postaci połączeń organicznych i nieorganicznych, opracowano prostą metodę oznaczania mikrogramowych ilości rtęci w niektórych artykułach żywności. Metoda mineralizacji polega na enzymatycznym trawieniu badanego obiektu, a następnie na utlenieniu go nadmanganianem potasu w środowisku kwasu siarkowego. Aparatura bardzo prosta (ryc. 1).

Ilościowe oznaczenie rtęci wykonano chloroformowym roztworem ditizonu, stosując metodę miareczkowo-ekstrakcyjną. Do badań użyto następujące artykuły: mleko, mięso, kapustę, jabłka, pomidory, piwo i ocet w ilości 50 g, mąkę w ilości 10 g.

W poniższej metodzie podaje się oznaczenie rtęci na przykładzie badania mięsa i jabłek.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki:

10% -owy roztwór HCl cz.d.a.

10% -owy roztwór NaOH cz.d.a.

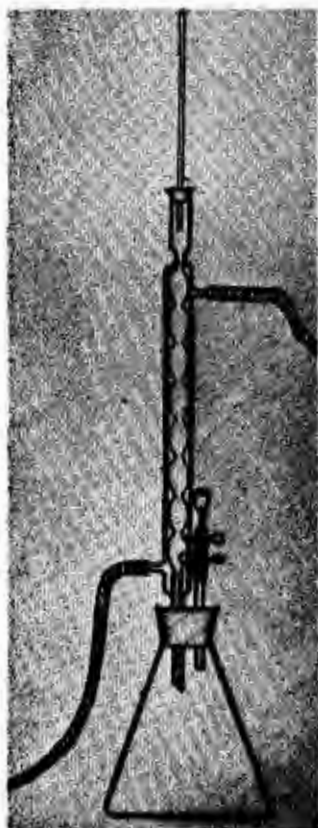
Pepsyna wg F. P. III

Pankreatyna wg F. P. III

 H_2SO_4 stęż. c. wł. 1,84 cz.d.a. $KMnO_4$ — pastylki po 0,1 g (lub grube kryształy podobnej wagi)

50% -owy roztwór NaOH

chloroform cz.d.a.



Ryc. 1

chlorowodorek hydroksyloaminy w substancji cz.d.a.
50% -owy roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy
10% -owy roztwór $KMnO_4$

podstawowy chloroformowy roztwór ditizonu 6 mg w 250 ml
roboczy roztwór ditizonu — w.w. rozcieńczony chloroformem przez uży-
ciem 1:2 i nastawiony na wzorcowy roztwór rtęci tak, aby 1 ml tego
roztworu wiązał 1 μg Hg,
wzorzec rtęci — 0,0217 g oznaczonego czerwonego HgO rozpuścić w ln
 H_2SO_4 i przenieść do kolby obj. 100 ml uzupełniając tym płynem do
znaczką. 1 ml tego roztworu zawiera 200 μg Hg. Odpowiednio rozcień-
czając ln H_2SO_4 otrzymuje się roztwór zawierający w 1 ml — 1 μg Hg.
Rozcieńczony roztwór przygotowywać bezpośrednio przed oznaczeniem.

OPIS APARATU

Aparat (ryc. 1) składa się z kolby stożkowej z szeroką szyją obj. 750 ml
uszczelnionej korkiem gumowym, w którym tkwią: 1) chłodnica kulko-
wa dł. 30 cm i 2) rurka szklana dł. 10 cm, ϕ 1 cm połączona z lejkiem
szklanym z szeroką krótką nóżką węzłem gumowym dł. 10 cm i przekroju
1 cm. Rurka gumowa zaciśnięta jest dwoma ściskaczami naprzemianległy-
mi w odległości 2 cm od siebie. Wylot chłodnicy uszczelniony jest gumo-
wym korkiem z wąską rurką szklaną dł. 40 cm. Aparat jest ustawiony na
łaźni wodnej i luźno przymocowany do statywu.

METODA

Trawienie enzymatyczne.

Badany obiekt drobno pokrojony i rozcieńczony wodą 1:1 rozdrabnia
się w homogenizatorze lub przez ucieranie w moździerzu z czystym pia-
skiem morskim i rozcieńczoną wodą. W kolbie aparatu odważa ilość odpo-
wiadająca 50 g obiektu i dodaje 20 μg roztworu wzorcowego rtęci, do-
prowadza do pH 1 (w przypadku trawienia pepsyną) 10⁰/o-owym roztwo-
rem HCl za pomocą papierka wskaźnikowego lub do pH 8 (w przypadku
trawienia pankreatyną) 10⁰/o-owym roztworem NaOH, dodaje enzym roz-
puszczony w wodzie i po uszczelnieniu kolby watą wstawia na 24 godz.
do ciepłarki o temperaturze 37,8°, sprawdzając w czasie reakcji trawienia,
aby pH nie ulegało zmianie.

Utlennianie.

Po zakończeniu reakcji trawienia kolbę z zawartością włącza się do
pozostajej części aparatu (ryc. 1) i po odkorkowaniu wylotu chłodnicy do-
daje się porcjami po około 3 ml stęż. kwasu siarkowego za każdym razem
mieszając ruchem kołowym. Po dodaniu całej ilości kwasu chłodnicę usz-
czelnia się korkiem z rurką szklaną a następnie poprzez lejek rurki bocz-
nej dodaje porcjami około 0,5 g na raz w pastylkach po 0,1 g KMnO_4 (lub
pocją grubych kryształów tej uwagi uważając, żeby nie nastąpiło zapcha-
nie światła rurki), za każdym razem mieszając zawartość kolby. Podczas
dodawania KMnO_4 barwa zawartości zmienia się w zależności od obiektu
mineralizowanego od żółtego poprzez brązowy do czarnego. Czasem wy-
trąca się jasny osad, który zmienia się potem na brązowy i czarny po dal-
szym dodawaniu KMnO_4 . Po wstępnej burzliwej reakcji (temperatura

w kolbie wynosi około 80°) włączyć ogrzewanie i dodawać KMnO_4 , aż ustanie reakcja (nie następuje pienienie) i wytrąci się czarny osad, a roztwór od nadmiaru KMnO_4 zabarwi się na kolor fioletowoczerwony. Jeżeli podczas utleniania silne pienienie nie ustępuje podczas dalszego ogrzewania, nie dodawać nowych porcji KMnO_4 , a przez chłodnicę dodać parę kropli alkoholu izoamylowego. Barwa roztworu podczas utleniania niektórych obiektów jest źle widoczna i ocena zabarwienia roztworu może nastąpić po przesączeniu roztworu. Wstępnymi próbami można ustalić potrzebną ilość KMnO_4 dla uzyskania jego nadmiaru. Następnie ogrzewa się jeszcze przez 15 minut i po usunięciu łaźni nie wyłączając chłodnicy chłodzi się kolbę wodą z lodem. Po ostygnięciu spłukać chłodnicę paroma ml H_2O , a następnie zawartość kolby przesącza się przez sączonek szklany 17G3 lub 17G4 (\varnothing 60 mm), otrzymując klarowny przesącz. Gdyby przesącz nie był zabarwiony nadmiarem KMnO_4 na kolor fioletowoczerwony a miał zabarwienie czerwone lub żółte należy wlać go z powrotem do kolby, włączyć aparaturę, dodać 5 ml H_2SO_4 stęż. ogrzewać i dodawać KMnO_4 porcjami do uzyskania widocznego już teraz nadmiaru. Sączyć przez ten sam sączonek przemyć kolbę i sączonek trzykrotnie po 20 ml wody i przesącz zebrać do kolby obj. 200 ml. Przy każdym badaniu wykonuje się ślepa próbę.

Ilościowe oznaczenie rtęci

Do oznaczeń pobiera się 50 ml porcję płynu zawierającą nie więcej niż 5 μg rtęci. Odbarwić roztwór paroma kroplami 50%-owego chlorowodoru hydroksylaminy i chłodzić kolbę wodą z lodem doprowadzić roztwór 50%-owym NaOH do pH 1 za pomocą pehametru. Dodać 1 g chlorowodoru hydroksylaminy, przelać do rozdzielacza obj. 150 ml, dodać 3 ml chloroformu i wytrząsać przez 30 sekund. Zlać warstwę chloroformową i miareczkować badany roztwór (w niejaskrawym świetle dziennym) roboczym świeżo przygotowanym chloroformowym roztworem ditizonu nastawionym w ten sposób, żeby 1 ml roztworu wiązał 1 μg rtęci wytrząsając za każdym razem przez 30 sekund i spuszczać zabarwioną na kolor łososiowy chloroformową warstwę zawierającą ditizonian rtęci. Roztwór ditizonu dodawać po 1 ml, a pod koniec po 0,5 ml.

Metoda podwójnej ekstrakcji

W warunkach podanej metody metale inne nie wywierają wpływu na oznaczenie. W przypadkach jednak występowania ich w ilościach znacznych, szczególnie w przypadku miedzi, należy stosować podwójną ekstrakcję ditizonem.

W tym celu porcję płynu przygotowaną do miareczkowania należy wytrząsać dwukrotnie z 5 ml roboczego roztworu ditizonu (kolor drugiej porcji powinien być zielony). Przemyć chloroformem i zebrać wyciągi do rozdzielacza obj. 150 ml zawierającego 30 ml wody o pH 1, dodać roztwór 10%-owy KMnO_4 do otrzymania zabarwienia silnie fioletowoczerwonego, wytrząsać całość przez 10 minut, spuścić bezbarwną warstwę chloroformową, przemyć ją dwukrotnie 10 ml wody o pH 1 i kwaśne wyciągi z przemycia wlać do rozdzielacza. Dodać do rozdzielacza 1 ml 50%-owego chlorowodoru hydroksylaminy (płyn odbarwia się) i miareczkować jak poprzednio roboczym roztworem ditizonu, dodając pod koniec po 0,5 ml roztworu. Ilość zużytych ml roztworu roboczego ditizonu odpowiada ilości μg Hg w badanej porcji roztworu.

Mięso

50 g mięsa drobno pokrojonego rozcieńczono wodą 1:1 po rozdrobnieniu nastawiono na pH 1 i trawiono 5 g pepsyny przez 18 godz., a następnie po zmianie środowiska na pH 8 trawiono przez 6 godzin z 3 g pankreatyny. Po dodaniu 5 ml stęż. H_2SO_4 utleniano 65 g $KMnO_4$ w czasie 3 godzin. Rtęć oznaczono jak wyżej.

Jabłka

50 g jabłek pokrojono, rozcieńczono wodą 1:1 i po rozdrobnieniu w homogenizatorze, nastawiono roztwór na pH 8 i trawiono 5 g pankreatyny w ciągu 24 godz. Utlenianie obiektu przeprowadzono dodając 50 ml stęż. H_2SO_4 i dosypując porcjami 56 g $KMnO_4$. Rtęć oznaczono jak wyżej.

Zastosowaną metodę mineralizacji otrzymano około 80% ową odzyskiwalność rtęci dodanej do mięsa i jabłek. Czulość kolorymetrycznej metody miareczkowo-ekstrakcyjnej wynosi 0,5 μg . Dzięki zastosowaniu podwójnej ekstrakcji można wyeliminować wpływ miedzi dodanej, nawet w ilości 2 000 razy większej od ilości rtęci.

Autorka prosi o uwagi w związku z zastosowaniem opisanej metody.

Я. П е х о ц к а

ОБОЗНАЧЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РТУТИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Содержание

Разработан простой метод определения микрограммовых количеств ртути в некоторых пищевых продуктах. Метод основан на ферментативном разрушении органических веществ и окислении при помощи перманганата калия в среде серной кислоты в несложном аппарате. Количественно открывают ртуть применяя фракционированную экстракцию и колориметрическое титрование при помощи дитизонного раствора. Чувствительность 0,5 мг Нд.

J. Piechocka

DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF MERCURY IN FOODS

Summary

A method for determination of microgram amounts of mercury in some foodstuffs was elaborated. The method of mineralization consists of enzymatic digestion of a sample followed with oxidation with permanganate in acid solution and in a simple apparatus. Quantitative determination of mercury with chloroformic dithizone solution is made in extraction-titration procedure. The sensitivity 0.5 μg of mercury.