ROCZN. PZH, 1981, T. XXXII, NR 4

JAN LUDWICKI

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI RTĘCI W OTRĘBACH PSZENNYCH*)

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr *M. Nikonorow*

W próbkach otrąb pszennych pochodzących z młynów w 30 województwach oznaczono zawartość rtęci metodą bezpłomieniowej absorpcji atomowej.

Fungicydy, których substancja aktywna zawiera związki alkilortęciowe (zaprawa nasienna uniwersalna — paratoluenosulfanilid etylortęciowy i zaprawa nasienna 08 — metylortęciocyjanoguanidyna) zostały wycofane z produkcji w roku 1975.

Jednak znaczne zapasy tych fungicydów oraz opartych na octanie fenylortęciowym, jak również niedostateczna ilość środków alternatywnych spowodowały stosowanie ich jeszcze po roku 1978, aż do wyczerpania zapasów.

Otręby pszenne znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym między innymi przy wypieku chleba dietetycznego, są często spożywane jako dodatek do diety dla ludzi cierpiących na schorzenia przewodu pokarmowego.

Celem pracy było zbadanie zawartości rtęci w próbkach otrąb pszennych pochodzących z różnych rejonów kraju.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań użyto otręby pszenne pochodzące z młynów z terenów 30 województw. Łącznie zanalizowano 35 próbek otrąb. Miejsca pobrania próbek otrąb przedstawia ryc. 1.

Oznaczanie rtęci w otrębach pszennych

Przed przystąpieniem do oznaczenia każdą próbkę otrąb dokładnie mieszano i pobierano z niej po dwie pięciogramowe próbki, które następnie mineralizowano. Równolegle, w identycznych warunkach mineralizowano próbkę odczynnikową.

Mineralizacja

Próbki mineralizowano w aparacie do spalania na mokro [2]. W kolbie mineralizacyjnej umieszczano 3—4 szklane perełki, 5 g otrąb pszennych, 30 ml wody destylowanej, 5 ml stężonego H_2SO_4, 5 ml 65% HNO_3 i 7 ml 60% $HClO_4$. Kolbę podłączano do aparatu do mineralizacji i jej zawartość macerowano w temperaturze pokojowej przez 2—3 godziny. Następnie wylot chłodnicy wodnej podłączano do pompki wodnej aby uniemożliwić wydzielanie się na zewnątrz gazowych produktów spalania. Po włączeniu obiegu wody w chłodnicy i uruchomieniu pompki wodnej, kolbę mineralizacyjną delikatnie ogrzewano, tak aby nie dopuścić do gwałtownego pienienia się mieszaniny. Po około 30 min., kiedy mieszanina nie zawierała już substancji stałych, zwiększano płomień i ogrzewano przez następne 30 min. przy otwartym kondensorze, utrzymując mieszaninę w silnym wrzeniu. Po tym czasie zamykano kondensor i destylowano mineralizat, dodając kroplami 65% HNO_3 w przypadku ciemnienia mieszaniny. Z chwilą pojawienia się białych dymów destylację przerywano i po wystudzeniu spuszczano destylat do kolby mineralizacyjnej. Następnie dodawano 5 ml 40% wodnego roztworu

*) Praca wykonana w ramach problemu MR-12

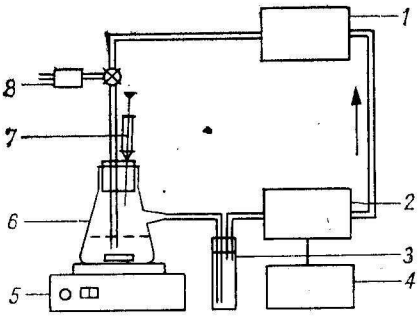
mocznika i ogrzewano przy otwartym kranie kondensoar utrzymując mineralizat we wrzeniu przez 15 min. Po wystudzeniu chłodnicę przemywano 20 ml wody destylowanej, mineralizat przenoszono do kolb miarowych i uzupełniano wodą destylowaną do 100 ml.

W taki sam sposób mineralizowano próbkę kontrolną, do której zamiast otrąb dodawano 5 ml wody destylowanej.

Ryc. 1. Miejsca pobrania próbek otrąb pszennych.

Oznaczanie rtęci w mineralizatach

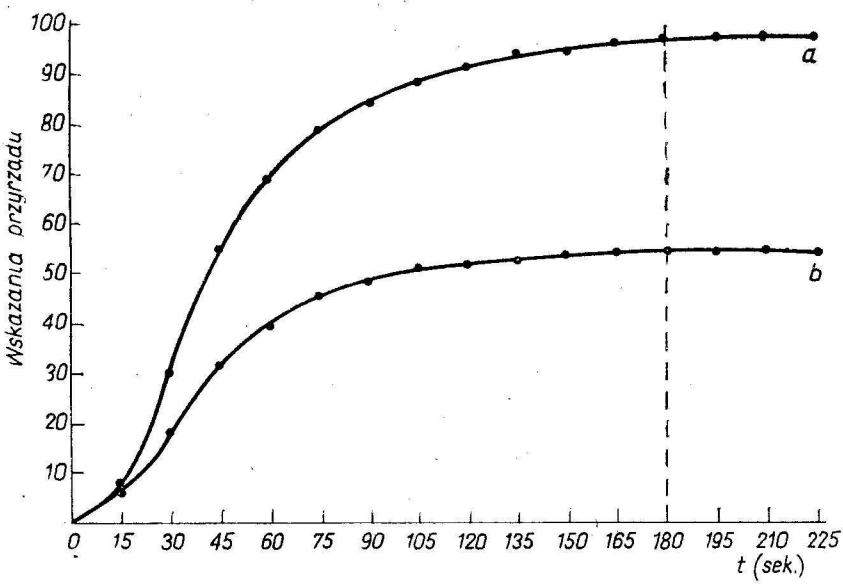
Zawartość rtęci w mineralizatach otrąb oznaczano metodą bezpłomieniowej absorpcji atomowej w systemie zamkniętym. Długość fali: 253,5 nm. Aparatura: UV Monitor firmy Laboratory Data Control, River Beach, Florida, pompa perystaltyczna firmy Unipan, galwanometr Zakładów Wytwórczych Przyrządów Pomiarowych. Zestaw do oznaczania rtęci przedstawiono na ryc. 2.



Ryc. 2. Zestaw do oznaczania zawartości rtęci. Objaśnienia: 1 — pompa perystaltyczna, 2 — UV Monitor, 3 — kondensor pary wodnej, 4 — galwanometr, 5 — mieszadło magnetyczne, 6 — kolba reakcyjna, 7 — strzykawka z roztworem redukującym, 8 — filtr, Strzałką oznaczono kierunek przepływu powietrza.

W kolbie ssawkowej (ryc. 2) o pojemności 200 ml umieszczano 50 ml mineralizatu i uzupełniano wodą destylowaną do 100 ml. Kolbę podłączano do zestawu i wprowadzano do niej strzykawką 2 ml roztworu redukującego o składzie: 150 ml wody destylowanej, 25 ml stę-

żonego H_2SO_4, 25 g $SnCl_2$, 7,5 g chlorowodorku hydroksyloaminy, 7,5 g NaCl uzupełnionego wodą destylowaną do 250 ml. Włączano mieszadło magnetyczne oraz przepływ powietrza (200 cm^3/min.). Po 3 min. dokonywano odczytu stężenia par rtęci w układzie. Czas ten dobrano eksperymentalnie wykreślając zależność między stężeniem par w układzie, a czasem od chwili dodania roztworu redukującego, dokonując pomiarów co 15 sekund (ryc. 3). Końcowa objętość analizowanego roztworu w kolbie ssawkowej była zawsze jednakowa i wynosiła 102 ml.



Ryc. 3. Ustalanie równowagi stężenia par rtęci w układzie pomiarowym Objaśnienia: a — . 0,02 μg Hg, b — 0,01 μg Hg w próbce.

W mineralizatach próbek odczynnikowych i badanych wykonywano po dwa oznaczenia biorąc do analizy po 50 ml mineralizatu. Równolegle wykonywano oznaczenia w standardzie zawierającym 0,05 μg Hg. Zawartość rtęci w próbkach badanych obliczano z następującego wzoru:

$$\frac{0{,}05 \times B \times 2}{S} = \mu g \text{ Hg w próbce}$$

gdzie: 0,05 oznacza ilość μg Hg w standardzie, B — odczyt dla próbki badanej, S — odczyt dla standardu. Następnie odejmowano wartość uzyskaną dla próbki odczynnikowej od otrzymanej dla próbki badanej otrzymując zawartość rtęci w 5 g otrąb. Wyniki przedstawiono w mg Hg/kg otrąb.

Badanie odzysku

W tym celu pobrano próbkę otrąb, w której po dokładnym wymieszaniu oznaczono zawartość rtęci wyżej opisaną metodą. Z pozostałych otrąb z tej próbki pobierano pięciogramowe próbki, które fortyfikowano roztworem $HgCl_2$ w ilościach od 0,1 μg do 30 μg Hg (od 0,02 do 6,0 mg Hg/kg otrąb).

Próbki te mineralizowano, a w mineralizatach oznaczano rtęć opisaną wyżej metodą. Dla każdego poziomu fortyfikacji wykonano po 2 lub 3 oznaczenia. Wyniki przedstawiono w tabeli I.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badanie próbek fortyfikowanych wykazało, że średni odzysk dla wszystkich badanych poziomów fortyfikacji wynosił 88,3% ± 7,9, przy czym poszczególne wartości zawierały się w granicach od 83% do 97,8%. Tylko przy najniższym poziomie fortyfikacji (0,1 μg) uzyskano wartość 67% odzysku.

Tabela I. Badanie odzysku rtęci w otrębach pszennych

Numer próbki	Dodana ilość Hg		n	Wykryta ilość Hg w mg/kg	Odzysk w %%
	µg	mg/kg			
1	0,1	0,02	2	0,0134	67,0
2	0,2	0,04	2	0,0347	86,7
3	0,3	0,06	3	0,0546	91,2
4	0,4	0,08	3	0,0781	97,6
5	0,5	0,10	3	0,0880	88,0
6	0,6	0,12	3	0,1136	94,6
7	0,7	0,14	2	0,1330	95,0
8	0,8	0,16	2	0,1556	97,2
9	10,0	2,00	3	1,840	92,0
10	15,0	3,00	2	2,509	83,6
11	20,0	4,00	2	3,611	90,2
12	30,0	6,00	2	4,980	83,0

Zastosowana metoda mineralizacji zapewnia całkowite spalenie każdej próbki wchodzącej w zakres badania żywności, umożliwia jednocześnie zmineralizowanie wszystkich związków rtęci mogących stanowić zanieczyszczenie żywności. Istnieje wiele innych metod, w których autorzy proponowali łagodniejsze warunki mineralizacji materiału do analizy metodą bezpłomieniowej absorpcji atomowej. Wpływ przygotowania próbki na wynik był jednak znaczny, zbyt łagodne warunki mineralizacji nie powodowały dostatecznego przejścia wszystkich organicznych związków rtęci w formy ulegające redukcji pod wpływem chlorku cynawego [3]. *Dassani* [1] podaje metodę polegającą na ogrzewaniu próbki w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego w temperaturze 60°C przez 5 godzin. W tych warunkach jednak tłuszcze nie ulegały mineralizacji i otrzymany do analizy roztwór musiał być sączony. Istnieje niebezpieczeństwo, że pewna ilość rtęci może zostać zaokludowana na pozostałym na sączku osadzie. W tych jednak warunkach, jak podaje autor, wszystkie pestycydy rtęcioorganiczne ulegały hydrolizie.

Zestaw do mineralizacji zastosowany w tej pracy umożliwił podłączenie wylotu chłodnicy do pompki wodnej, co praktycznie wyeliminowało wydostawanie się na zewnątrz uciążliwych tlenków azotu.

Otrzymane wyniki wskazują, że najwięcej próbek (14) zawierało rtęć w granicach od 0 do 0,0068 mg/kg, 11 próbek — w granicach od 0,0069 do 0,0137 mg/kg, a tylko 2 próbki na 35 zbadanych zawierały rtęć w granicach 0,0276—0,0337 mg/kg. Najwyższą zawartość rtęci stwierdzono w próbce z Rzeszowa (0,0337 mg Hg/kg). Średnia zawartość rtęci w badanych próbkach otrąb wynosiła 0,01013 mg/kg.

Я. Людвицки

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЯХ

Резюме

Для определения возможных остаточных количеств ртутьорганических пестицидов, было определено содержание ртути в пшеничных отрубях взятых из мельниц, расположенных в разных областях страны. Определение проводилось методом беспламенной атомной абсорбции в замкнутой системе после минерализации исследуемого материала в свеси серной, азотной и хлорной кислот.

Средняя степень извлечения метода составляет 88,3 ± 7,9%. Среднее содержание ртути составляло 0,01013 мг/кг отрубей, причём в 14 (из 35) пробах — от 0 до 0,0068 мг/кг. Максимальное содержание ртути составляло 0,0337 мг/кг.

J. Ludwicki

DETERMINATION OF MERCURY LEVEL IN WHEAT BRAN

Summary

For determination of possible residues of organic mercury pesticides the concentration of mercury was determined in wheat bran obtained from mills in different regions of the country. Determinations were performed by the method of flameless atomic absorption in a closed system after wet mineralization of the studied material in a mixture of sulphuric, nitric and per chloric acids.

The mean recovery rate in the method was 88.3%±7.9%. The mean mercury concentration was 0.01013 mg/kg of bran, and 14 out of 35 results were in the range from 0 to 0.0068 mg Hg/kg. The highest demonstrated mercury concentration was 0.0337 mg/kg.

PIŚMIENNICTWO

1. *Dassani S. D., Cellan B. E., Gordon M.:* Submicrogram level determination of mercury in seeds, grains and food products by cold-vapour atomic absorption spectrometry. J. Agric. Fd Chem. 1975, 23, 671. — 2. *Hordyńska S., Legatowa B., Kobylecka K., Różycka D., Strycharska M.:* Oznaczanie mikrogramowych ilości rtęci w ryżu. Roczn. PZH 1969, 20, 391. — 3. *Magos L., Jawad A. M.:* Method for screening barley and wheat samples for mercury. J. Sci. Fd Agric. 1973, 24, 1305.

Dn. 30.I.1981 r.
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24