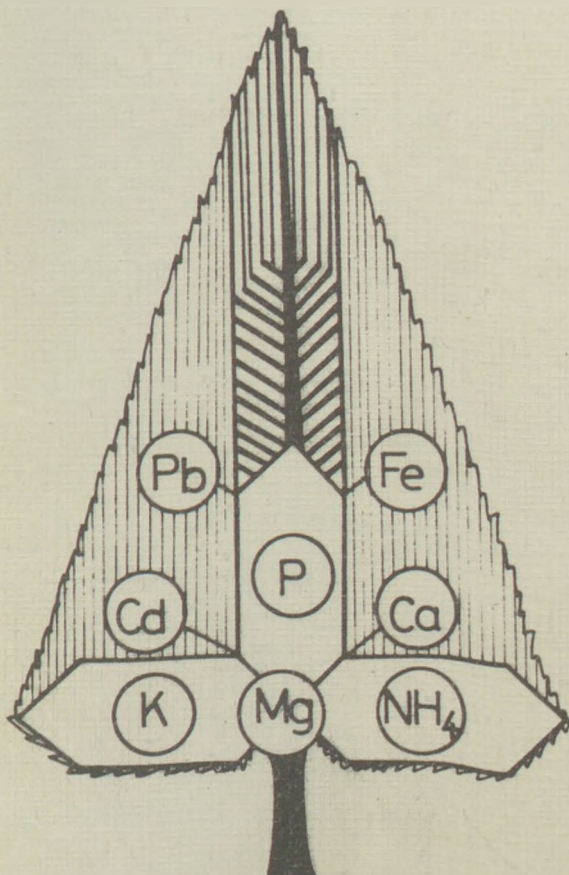


MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
DEBRECENI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA

MEZŐGAZDASÁGI–KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁGÁNAK

MEZŐGAZDASÁGI–KÉMIAI TANULMÁNYOK KÖZLEMÉNYEI

I.



DEBRECEN, 1983.

54425

**MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
DEBRECENI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA**

MEZŐGAZDASÁGI–KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁGÁNAK

**MEZŐGAZDASÁGI–KÉMIAI TANULMÁNYOK
KÖZLEMÉNYEI**

I.

**MTA
KIK**



0 00006 81383 3

DEBRECEN, 1983.

866280

KIADJA:
DR. BOGNÁR REZSŐ AKADEMIKUS
AZ MTA DEBRECENI AKADEMIAI BIZOTTSÁGÁNAK ELNÖKE

SZERKESZTETTE:
DR. PAPP LAJOS A KÉMIAI TUDOMÁNYOK KANDIDÁTUSA
A DAB MEZŐGAZDASÁGI–KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁGÁNAK
TITKÁRA

LEKTORÁLTA:
DR. BIRÓ ZSIGMOND
GÖNCZY ÁRPAD
DR. LOCH JAKAB
DR. MIRKÓ LAJOS
DR. PAPP LAJOS

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADEμία
KÖNYVTÁRA

ISSN: 0230 – 0184
ISBN: 963 01 4880 3
Megjelent: A/5 formátumban, 500 példányban

M. TUD. AKADEμία KÖNYVTÁRA
Könyvtár 7838 / 19 84 sz.

BEVEZETÉS

E kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia Debreceni Akadémiai Bizottságának Mezőgazdasági-kémiai munkabizottságában az utóbbi 3 évben elhangzott előadásokból tartalmaz válogatást.

A nagyszámu előadásból e helyen azokat publikáljuk melyek környezetvédelemmel, a gabonafélék és az állati termékek valamint élelmiszerek kémiai vizsgálataival, s e vizsgálatok eredményeiből levonható következtetésekkel foglalkozik. Végül a mezőgazdasági-kémiai analízisben jelenleg korszerű műszeres analitikai-kémiai vizsgálati módszereket mutatjuk be.

Kiadványunkkal betekintést kívántunk adni a szakembereknek, s az érdeklődőknek a bizottság néhány munkaterületére.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Biró Zsigmond, Ditróiné Horvát Éva:
Ülepedő por fémtartalma egyes ipari
üzemek környezetében 7
2. Juhász Endréné: Az élelmiszerek fém-
tartalma és meghatározásuk ajánlott
módszerei 35
3. Murányiné Szeleczy Annamária: Gabo-
natermékek mikroelem tartalma 55
4. Murányiné Szeleczy Annamária: A napi
táplálékkal felvett mangán, réz, cink
mikroelem mennyisége Magyarországon
/1978-ban/ 75
5. Papp Lajos: Korszerű műszeres-analiti-
kai módszerek felszíni és talajvizek,
növények, talajok mikroelemtartalmának
meghatározása 85

ÜLEPEDŐ POR FÉMTARTALMA EGYES IPARI ÜZEMEK KÖRNYEZETÉBEN

Bíró Zsigmond, Ditróiné Horváth Éva

Hajdú-Bihar megyei Közegészségügyi—Járványügyi Állomás
Debrecen

Tóthfalusi S. tér 5/6

A levegőt szennyező toxikus elemek jórészt a levegő porszemcséihez kötődnek. A levegő por-összetételének vizsgálata tehát tájékoztat a levegő toxikus fém terheléséről, s bizonyos esetekben lehetőséget ad az egyedi szennyező források minősítésére is.

A szakirodalom ilyen vonatkozású közleményei az 1970-es években főként szállópor vizsgálatok eredményeivel foglalkoznak,¹⁻⁶ ülepedő por vizsgálatára kevés kivétellel csak az utóbbi években irányult nagyobb figyelem.⁷⁻¹² Ez utóbbi ugyan nem nyújt felvilágosítást a napra lebontott átlagtól eltérő időbeli szennyezésekről, és némileg a területi határok is összefolynak, de lehetővé teszi, hogy a jelenleg még országos viszonylatban is nehezen beszerezhető, drága külföldi mintagyűjtők hiányában is, átfogó képet nyerjünk a vizsgált területek átlagos szennyezéséről.

1977-80 között, 13 különböző ipari településen 433 ülepedő porminta vizsgálatát végeztük el, 7 fémre vonatkozóan /Cu, Ni, Mo, Mn, Cr, V, Pb/.

Jelen munkánkban Salgótarján, Ózd, Dunaujváros, Győr, Gyöngyös-Visonta, Tatabánya, Ajka és Várpalota mérési eredményeiről számolunk be.

MÓDSZER

A mintagyűjtés módja

A minták gyűjtése és előkészítése az Országos Közegészségügyi Intézetben kiadott "Egységes Levegővizsgálati Módszerek"¹³ c. kiadvány előírásai szerint történt.

A begyűjtött mintákból, a szedimentáció mértékétől függően, egy-három hónapi összesített anyagot dolgoztunk fel. Az elemek meghatározását emissziós spektrográfias módszerrel végeztük.¹⁴

A 400 °C-on, 2 óra időtartamu hőkezeléssel szervesanyag-mentesített pormintát KSZA 1 típusu spektrográfon 7 amper áramerősségű, váltóáramu ivgerjesztéssel, Elektrokarbon Topolcany Su 309- Su 104 típusu elektródrendszerben, a Papp L.¹⁵ által kidolgozott műanyagkötésű spektrálszénporos elektródtöltés alkalmazásával vizsgáltuk. Belső standardként 10 µg In-t és 20 µg Pd-t adtunk a mintákhoz.

Az analitikai standardsorozatot spektráltisztata fémoxidporból addiciós módszerrel készítettük. Az addiciós hordozóanyag mindig a vizsgált terület, mintáéval azonos makroösszetételű keverékpora,

esetleg maga a minta volt.

Az AGFA-GEWAERT SCIENCIA 34 B 50 típusu lemezen készült felvételek mennyiségi értékelése Zeiss 100 típusu mikrodenzitométeren a következő elemzővonalakra történt.

In	303,94 nm	Pd	324,27 nm
Mn	293,31 nm	Cr	301,4 nm
	293,93 nm	Mo	312,25 nm
Ni	341,46 nm		317,0 nm
	305,08 nm	Pb	283,3 nm
V	318,39 nm		
	310,23 nm		

A mért feketedés értékeket a lemez gradációjára, alap és vonalfeketedésre korrigálva, a vizsgált elem és az alkalmazott belső standard /Pd, In/ elemzővonalainak intenzitásviszonyából ΔI az addíciós standardsorozat elemeinek valódi koncentrációját a "higitás hozzáadás - higitás" módszer¹⁶ alapján határoztuk meg.

A log. koncentrációk és a vonatkozó ΔI és értékek összefüggéséből minden elemre és lemezre külön megszerkesztettük az analitikai görbét, s a vizsgált minták nyomelem koncentrációit ezek segítségével határoztuk meg.

Vizsgálati eredmények

A települések ülepedő porának átlagszennyezését az egyes mintagyűjtési pontok és mintagyűjtési időszakok eredményeinek átlaga, az eredmények szórást az ezekből számolt standard deviációk reprezentálják. /Ezek a standard deviációk tehát nem a vizsgálati módszer, hanem az ülepedő por fémkoncentrációjának időszakos és területi ingadozását adják meg/ I. táblázat

Az ülepedő por magasabb fémkoncentrációja mellett a magas standard deviáció feltétlenül emberi tevékenység szennyező hatására enged következtetni, fordítva viszont előfordulhat, hogy egy szennyező forrás olyan masszívan és állandóan szennyezi a környezetet, hogy az egyes mintavételi pontok és idők közötti standard deviáció alacsony.

A méréssorozat legmagasabb Ni koncentráció átlagát $2.17 \cdot 10^{-2}\%$ Tatabányán és Gyöngyös Visontán $1.76 \cdot 10^{-2}\%$ találtuk. Az előbbinél a standard deviáció is feltűnően magas volt.

A V érték Ajkán volt feltűnően magas $4.37 \cdot 10^{-2}\%$, s mint az alacsony standard deviáció mutatja, meglehetősen konstans jelleggel. Tatabányán az ugyancsak magasabb $2.7 \cdot 10^{-2}\%$ átlagérték viszont igen magas standard deviációval jelentkezett. Az a körülmény, hogy a standard deviáció értéke Tatabányán minden fém esetében a legmagasabbak között volt, arra figyelmeztet, hogy a szennyezés megoszlását több melléktényező, ebben az esetben valószí-

I. Táblázat

Ülepedő por fémtartalmának átlaga különböző terhelésű ipari településeken
1977 – 1980. években

Település neve	Vizsgálat ideje	Fémkoncentrációk átlaga és standard deviációja $10^{-2} \%$													
		Ni		V		Mo		Cr		Cu		Mn		Pb	
		Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.	Át- lag	St. dev.
Salgótarján	1979	0,99	0,40	1,10	0,36	0,26	0,04	1,91	0,47	5,00	1,70	17,70	7,20	8,78	6,69
Ózd	1980	1,05	0,34	0,57	0,80	0,44	0,10	2,80	1,60	13,2	5,96	27,80	8,70	3,29	1,87
Dunaújváros	1979	0,74	0,07	0,89	0,12	0,76	0,19	2,84	0,85	4,20	1,18	13,22	3,18	10,17	4,30
Győr	1979	0,66	0,33	0,76	0,31	0,09	0,05	1,24	0,42	1,94	0,64	7,09	2,49	4,63	1,98
Gyöngyös-Visonta	1978-1977	1,78	0,36	1,23	0,69	0,56	0,17	2,56	0,82	--	--	9,60	1,89	6,38	2,87
A/ke	1978	0,76	0,09	4,37	0,46	--	--	2,21	0,59	--	--	3,64	0,67	2,31	0,92
Várpalota	1979	0,00	0,12	0,67	0,25	--	--	5,40	3,50	0,51	0,16	6,40	0,79	2,92	2,06
Tatabánya	1978-1979	2,17	1,09	2,70	1,60	0,25	0,26	1,57	0,80	4,00	1,90	13,10	4,33	1,75	1,60
Bélapátfalva	1980	0,88	0,19	1,18	0,44	--	--	0,92	0,36	1,20	0,73	7,80	3,00	3,09	1,90

nüleg a domborzati viszonyok is, befolyásolják. A síkföldi Dunaujváros fémkoncentrációi mellett számított standard deviációk ugyanis általában a legalacsonyabbak között voltak.

A Mo átlagkoncentráció Dunaujvároson volt a legmagasabb $0.76 \cdot 10^{-2}\%$, míg Várpalotán a Cr koncentráció átlaga volt olyan magas, $5.4 \cdot 10^{-2}\%$ hogy még a krómmal nyilvánvalóan szennyezett két kohóváros - Ózd és Dunaujváros $2.8 \cdot 10^{-2}\%$ - értékeit is felülmulta. A Cu és Mn értéke $13.2 \cdot 10^{-2}\%$, illetőleg $27.8 \cdot 10^{-2}\%$ Ózdon a legmagasabb, s mindkét fém esetében emelkedett értékeket találtunk Salgótarján, Dunaujváros és Tatabánya ülepedő porában is.

A Mn feltűnően magas standard deviációja ebben az esetben azt jelenti, hogy az átlag egy mérési ponton két ízben tapasztalt extrém értékekből adódott.

Az ólomszennyezés egyik lényeges összetevője a forgalom, amely sok esetben az egyéb szennyező forrás hatását lefedi. Az ólomkoncentráció így általában a nagyobb forgalmu városokban, s azokon belül is a nagyobb forgalmu mérési pontokon voltak kiemelkedően magasabbak, amit a magas standard deviáció értékek is reprezentálnak.

Az ülepedő por fémkoncentrációi és az illető település szennyező forrásai közötti összefüggés vizsgálatánál hasznos kiindulási pont lehet, ha az eredményeket ún. eloszlási diagrammok formájában dolgozzuk fel. Az oszlopdiagrammok abszcisszája a

mért koncentráció értékeket mutatja $10^{-2}\%$ egységekben, az ordinátán azt tüntettük fel, hogy az illető koncentráció /pontosabban koncentrációtartomány/ milyen %-os gyakorisággal fordult elő a méréssorozat adatai között az összméréshez, mint 100 %-hoz viszonyítva.

A vizsgált települések főbb szennyező forrásai:
Ózdon a kohászat, fűtés, közlekedés, üveggyár;

Dunaujvároson kohászat, kokszmű, érc-tömörítő, közlekedés;

Salgótarjánban kohászat, üveggyár, bányászat, közlekedés;

Győrben a Vagon- és Gépgyár, Graboplast, Nővényolajipari Művek, közlekedés;

Tatabányán két erőmű, a cementgyár-mészmű, alumíniumkohászat, bányászat, közlekedés;

Gyöngyös-visontán a hőerőmű;

Várpalotán az erőmű, alumíniumkohászat, vegyi üzemek, szénosztályozó;

Ajkán az erőmű, timföldgyár, üveggyár.

Az oszlopdiagrammokon a településeket a legjellemzőbb közös források /kohászat, hőerőmű/ szerint csoportosítottuk kontrollként a viszonylag alacsony szennyezettségű Győr üledő por szennyezésének koncentrációviszonyait is feltüntetve.

A Ni eloszlási diagrammok zömmel a Győréhez hasonlóan a $0.2 \cdot 10^{-2}\%$ - $1.6 \cdot 10^{-2}\%$ koncentráció értékek között helyezkednek el a kohóvárosokban./1.a. ábra. Ábrákat lásd a dolgozat végén/.

A salgótarjáni magasabb koncentrációk /2.6 $10^{-2}\%$ / a Tatabányán mért magasabb értékekhez hasonlóak /1.b. ábra/.

A két város közös szennyezője a bányászat. Az 1.b. ábra városai közül Gyöngyös-V. környékén és Tatabányán tapasztalhatóak a háttérből kiemelkedő értékek. Az utóbbinál, láthatóan, a szennyezés alakulásában több forrás is közrejátszott.

A V eloszlás jól körülhatárolt, szűk diagramm formájában jelentkezik a kohóvárosokban, Győrben /2.a. ábra/ és Várpalotán /2.b. ábra/, ami valószínűleg a természetes háttér. Gyöngyös-Visonta, Ajka és Tatabánya /2.b. ábra/ szabálytalan, széthuzódó diagrammjai a háttér mellett már több szennyező forrás hatását is érzékeltetik, s különösen Ajkán extrém magas /6.0 $10^{-2}\%$ / koncentrációértéket is elérnek. A magasabb V értékeknél feltehetően az erőművek és a timföldgyár is közrejátszott.

A Mo koncentráció vonatkozásában /3.a. ábra/ Ózd és Salgótarján 0.3 $10^{-2}\%$ - 0.65 $10^{-2}\%$ -os, Dunaujváros 0.55 10^{-2} - 1.1 $10^{-2}\%$ -os koncentráció-tartományban kialakult diagramm részletei a kohói-par szennyező hatására hívják fel a figyelmet. A 3.b. ábrán látható adatok szerint a hőerőművek szennyező hatása nem bizonyítható, bár a szennyezés értéke a gyöngyösi Gagarin Erőmű környékén elszórtan még az 1.5 $10^{-2}\%$ koncentrációt is eléri.

A Cr koncentráció eloszlási diagrammjában /4.a. ábra/ különösen a dunaujvárosi 2.2 10^{-2} - 4.8 $10^{-2}\%$

• közötti részlet válik el élesen a háttérből, az ózdi koncentrációk ennél szabálytalanabb tendenciával, de elszórtan még magasabb $10.8 \cdot 10^{-2}\%$ maximális/ értékeket produkálnak. Ebben az esetben és a salgótarjáni $3.2 \cdot 10^{-2}\%$ körüli szennyezéseknél felmerülhet az üveggyár addíciós szennyező hatása is.

A 4.b. ábrán feltüntetett városok esetében arra lehet következtetni, hogy többféle forrás is hozzájárul a Cr szennyezéshez. Ezek egyike kétségtelenül a hőerőmű, /valószínűleg a $2.0 \cdot 10^{-2} - 3.8 \cdot 10^{-2}\%$ értékek között/ de Ajkán az alumíniumkohászat és az üveggyár; Várpalotán a vegyiüzemek, sőt a háztartási tüzelés szennyezése is feltételezhető.

A Cu koncentráció Ózdon és Salgótarjában fordul elő elhuzódóan magasabb koncentrációértékekkel /5. ábra/. A kohóművek mellett, mindkét városban, üveggyár is működik.

A Mn magas aránya döntően kohászati üzemek környékén tapasztalható /6.a. ábra/, ez különösen Ózdon ér el igen magas $70 \cdot 10^{-2}\%$ maximális értéket. A tatabányai magasabb $18 \cdot 10^{-2} - 22 \cdot 10^{-2}\%$ -os/ diagrammrészlet /6.b. ábra/, valamint a salgótarjáni $60 \cdot 10^{-2}\%$ -os koncentrációk a bányászat szennyező hatására utalhatnak.

A Pb megoszlását nehéz egyöntetűen megítélni /7.a. ábra, 7.b. ábra/, mert az ipari tevékenység mellett az egyes mintavételi helyek ólom szennyezettségét a gépkocsiforgalom is erősen befolyásolja. A kohászat, hőerőmű és üveggyár valószínűleg ehhez a szennyezéshez is hozzájárul.

MEGBESZÉLÉS

A vizsgálatok célkitűzése annak megállapítása volt, hogy eredményeink alapján mennyiben következethetünk a lakosságot érintő egészségkárosodásra, másrészt annak elemzése, hogy a vizsgált települések szennyező forrásai milyen mértékben járulnak hozzá az ülepedő por fémtartalmának növekedéséhez.

Évtizedes szennyezés szempontjából Ózd, Salgótarján és Dunaujváros Mn, Cr és Pb terhelése magas. Ózdon és Salgótarjánon a Cu, Dunaujvároson az ülepedő por Mo koncentrációja is emelkedett volt.

A vizsgált települések főbb szennyező forrásaiban ismeretében a fémek eloszlási görbéinek elemzése azt mutatja, hogy a kohóművek a Cr, Mn, esetenként a Cu, Mo és Pb terheléshez járulnak hozzá jelentős mértékben. A hőerőművek környékén magasabb volt a Ni, V és esetenként a Cr, Pb koncentráció, bár az utóbbi értékelését minden esetben kétségesessé tette a forgalom masszív fedő hatása. A szénbányászati szennyezését az adott vizsgálatok alapján - a Mn kivételével - nem lehet biztonságosan leszűrni, mert Salgótarján és Tatabánya komplex szennyezési képéből nem emelkednek ki.

Az üveggyárak Cu, Cr, Pb és esetleg Mo addíciója a salgótarjáni, ózdi és ajkai mérések alapján feltételezhető. Az alumíniumkohászat, különösen a tűzföldgyár hatására hívják fel a figyelmet az ajkai magas V koncentrációk. Az immissziós ülepedő porvizsgálatokból levonható következtetéseket bizonyos

mértékben saját emissziós porokból végzett vizsgálataink is megerősítették.¹⁷

A Gyöngyös-Visontai Hőerőmű emissziós porában a Ni, V, Cr és Pb koncentráció emelkedett értékű volt, az ózdi Kohászati Művek emissziós pora igen magas Mn, Cu, Cr és Pb koncentrációkat tartalmazott. R.E., Lee és mtsai¹⁸ vaskohók emissziós porában a Cu, Cr, Ni és Mn; hőerőművektől származó emissziónál a Ni, Pb, Cr koncentrációkat találta emelkedettnek.

Az eredmények értékelésénél ugyanakkor azt is meg kell jegyeznünk, hogy a szennyezés mértéke az ipari profilon belül is nagy ingadozást mutathat a felhasznált nyersanyagok fémtartalma, az üzemi technológia, környezetvédelmi rendszabályok, domborzati viszonyok, meteorológiai tényezők, stb. függvényében.

Összefoglalás

A szerzők 9 város, illetőleg iparvidék ülepedő porának Ni, V, Mo, Cr, Cu, Mn és Pb tartalmát vizsgálták az 1977-től 1980-ig terjedő időközben, emissziós spektroráfiás módszerrel.

A vas és acélművekkel rendelkező városok /Ózd, Salgótarján, Dunaujváros/ levegőjének Mn $/13.22 \cdot 10^{-2} - 27.8 \cdot 10^{-2}\%$ átlag/, Cu $/4.2 \cdot 10^{-2} - 13.2 \cdot 10^{-2}\%$ átlag/, Mo $/0.26 \cdot 10^{-2} - 0.76 \cdot 10^{-2}\%$ átlag/ és Pb $/3.29 \cdot 10^{-2} - 10.17 \cdot 10^{-2}\%$ átlag/ terhelése általában felülmulta az egyéb területeken tapasztalt értéket.

A Gyöngyös-visontai fémkoncentráció eloszlási diagrammok profilja megerősíti a széntüzelésű erőművek szennyező hatását Ni $/3.2 \cdot 10^{-2}\%$ max/, Cr $/5.2 \cdot 10^{-2}\%$ max/ és V $/3.3 \cdot 10^{-2}\%$ max/ vonatkozásában. A közlekedési eredetű magas Pb szennyezés megerősíti egyéb Pb szennyező források addíciós hatásának értékelését.

Summary

Dust fallouts of 9 urban and industrial areas were investigated for Ni, V, Mo, Cr, Cu, Mn and Pb content by emission spectroscopic method from 1977 to 1980.

The atmospheric Mn $/13,22 \cdot 10^{-2} - 27,8 \cdot 10^{-2}$ % mean/, Cu $/4,2 \cdot 10^{-2} - 13,2 \cdot 10^{-2}$ % mean/, Mo $/0,26 \cdot 10^{-2} - 0,76 \cdot 10^{-2}$ % mean and Pb $/3,29 \cdot 10^{-2} - 10,17 \cdot 10^{-2}$ % mean/ burden of the cities with iron and steel founderies /Ózd, Salgótarján, Dunaujváros/ generally exceeded that of other areas.

The distribution diagram profiles of metal concentrations for Gyöngyös Visonta confirme the contamination effect of the coal fired power plants for Ni $/3,2 \cdot 10^{-2}$ % max/, Cr $/5,2 \cdot 10^{-2}$ % max/ and V $/3,3 \cdot 10^{-2}$ % max/.

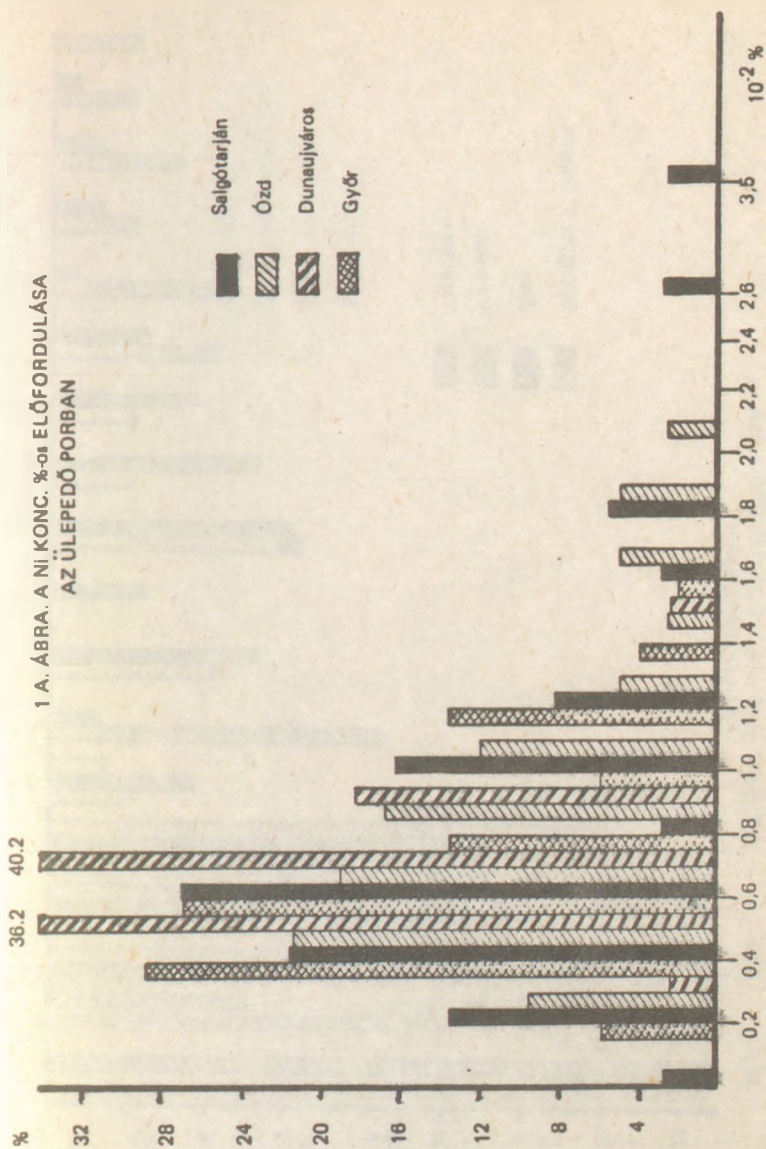
The high Pb contamination with traffic origin Pb makes difficult to evaluate the addition effect of other emission sources.

IRODALOMJEGYZÉK

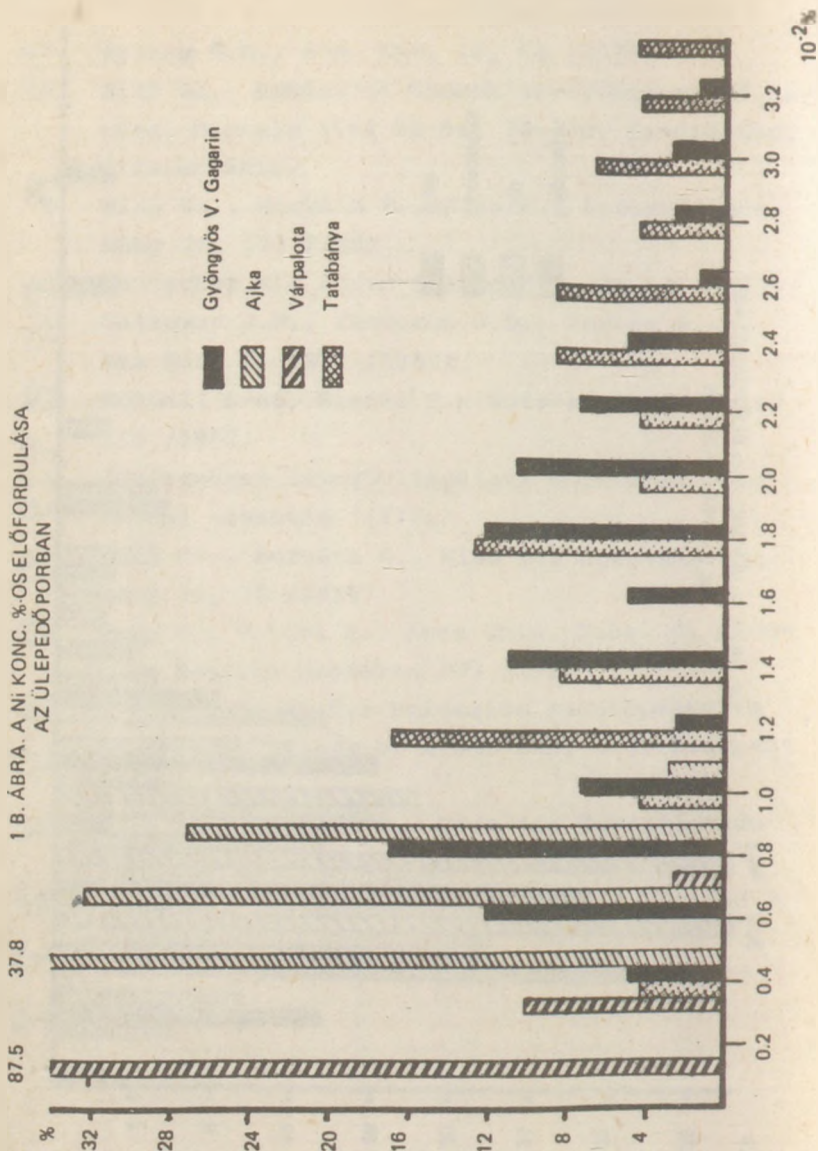
1. Smith R.D., Campell J.A., Nielson K.K.: Env. Sci. Techn. 13, 553 /1979/
2. Paciga J.J., Jervis R.E.: Env. Sci. Techn. 10, 553 /1979/
3. Dassler H.G., Börlitz S.: Silikotechnik 30 311 /1979/
4. Jacko R.B., Neuendorf D.W.: J. Air Poll. Contr. Ass. 27, 989 /1977/
5. Musket C.J., Jones M.P.: Env. Poll. 3, 231 /1980/
6. Tnaka J., Ichikumi M.: Atm. Env. 8, 2015 /1982/

7. Ayling G.M., *Atm. Env.* 10, 61 /1979/
8. Biró Zs.: Kohászati üzemek levegőszennyező hatása. Miskolc 1964 50-54, 78-830. Kandidátusi disszertáció.
9. Biró Zs., Horváth É., Kiss I.: *Egészségtudomány* 26, 173 /1982/
10. Dannecker W.: *Forum Stadte Hyg.* 30, 21 /1979/
11. Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A.: *Atm Env.* 7, 1977 /1982/
12. Schmell E-né, Szarka T.: *Egészségtudomány* 26, 356 /1982/
13. "Egészséges levegővizsgálati módszerek" OKI mérési utasítás /1972.
14. Biró Zs., Horváth É., Kiss I.: *Egészségtudomány* 25, 28 /1981/
15. Papp L., Vilimi L.: *Acta Univ. Debr. de Ludovico Kossuth Debrecen* 205 /1971
16. Mika J., Török T.: *Emissziós szinképelemzés II. kötet. Akadémiai kiadó* 345. old. Budapest 1973
17. Biró Zs., Horváth É., Kiss I.: *Egészségtudomány* 25, 267 /1981/
18. Lee R.E., von Lehmden D.J.: *APCA J.* 23, 853 /1973/

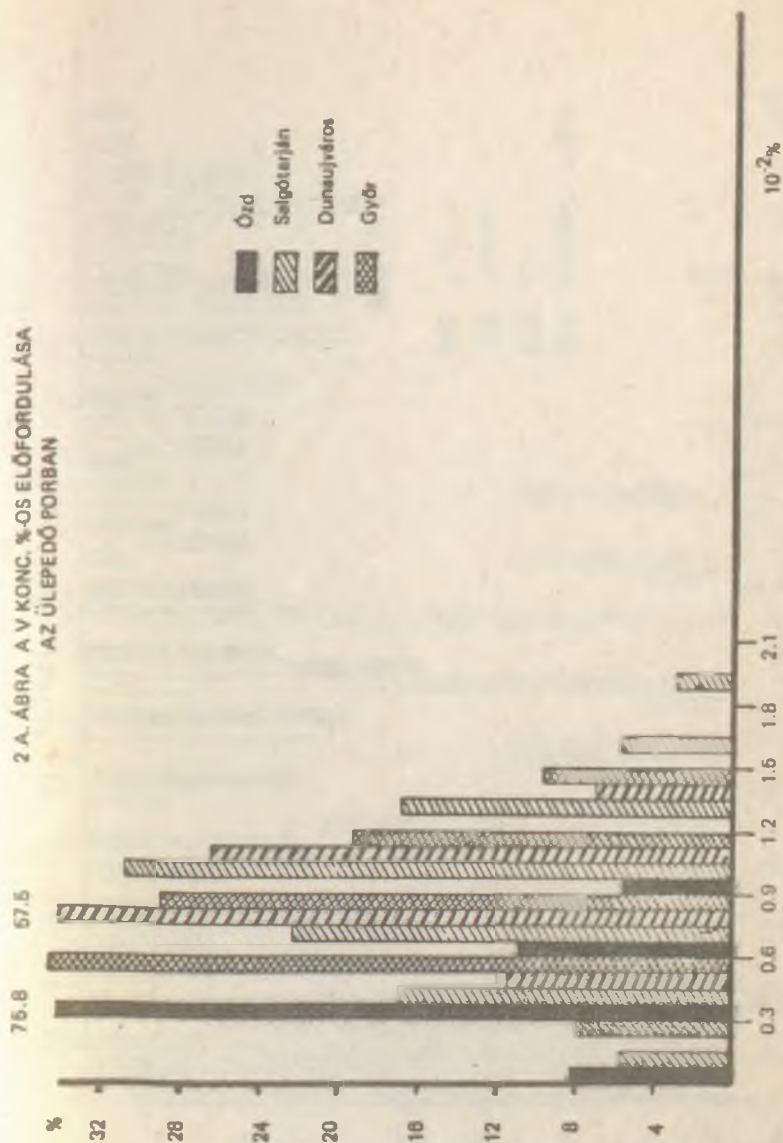
1 A. ÁBRA. A NI KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



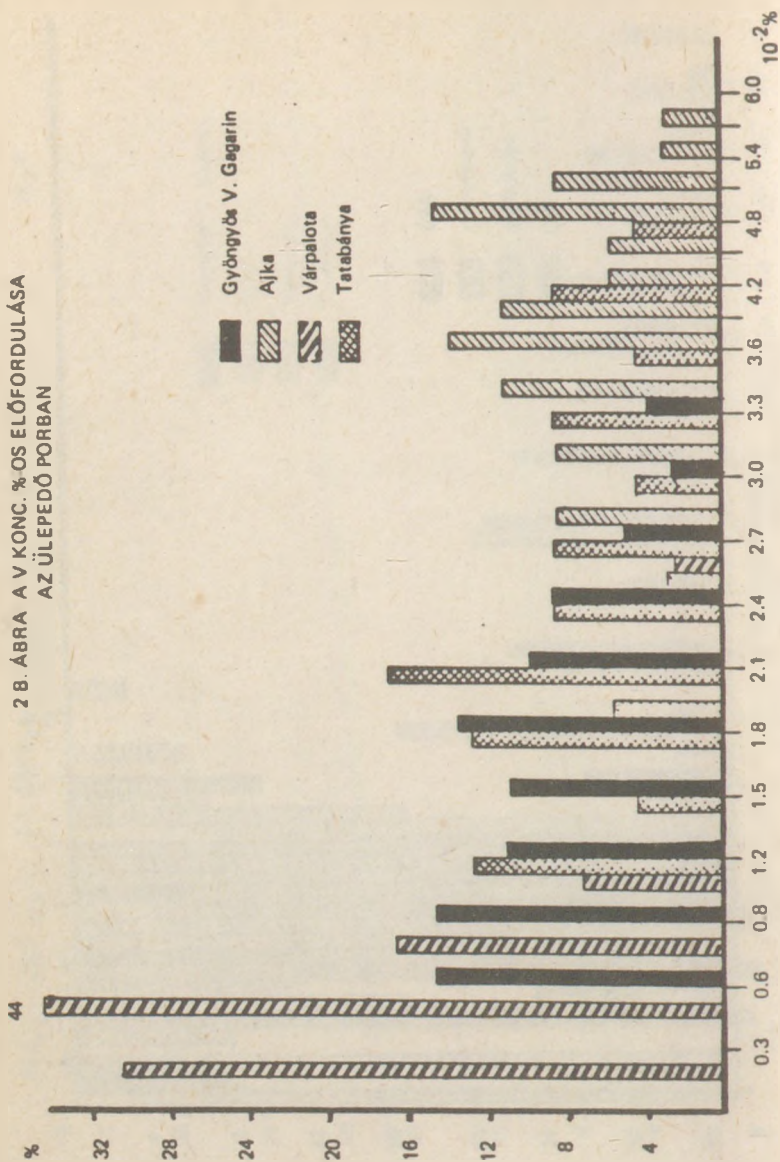
1 B. ÁBRA. A NI KONC. %-OSELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



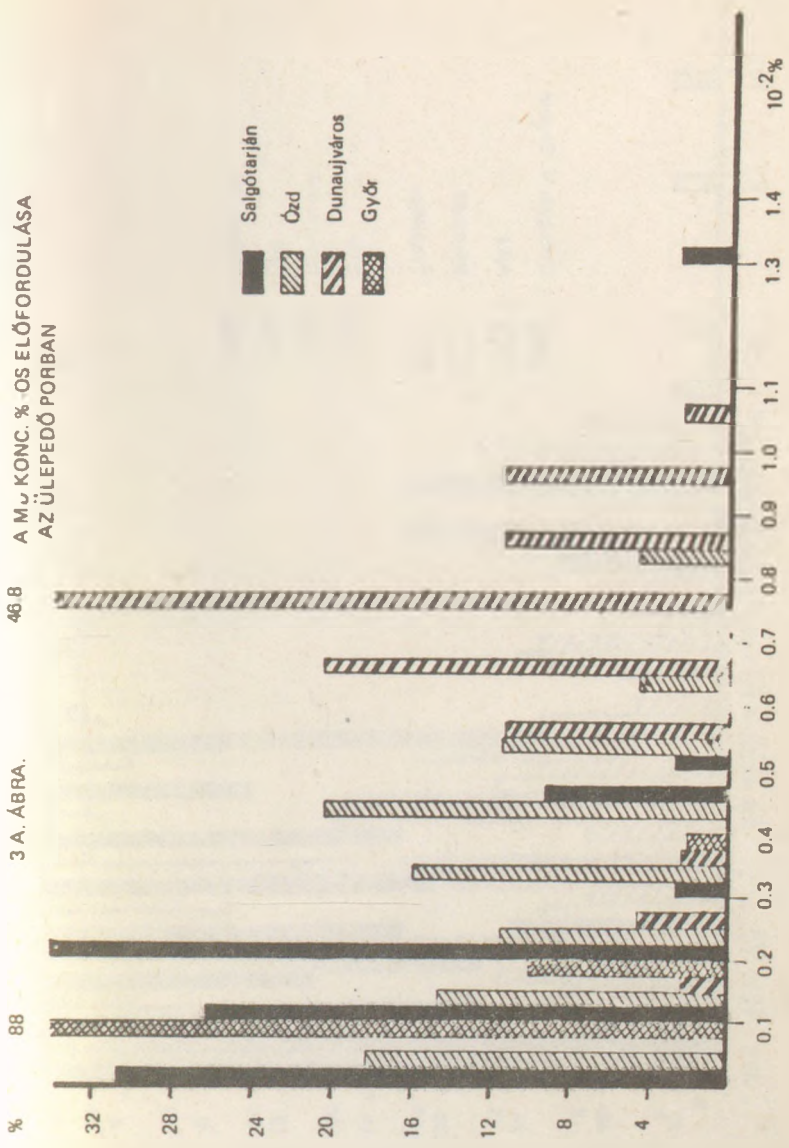
2 A. ÁBRA A V KÖNC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



2 B. ÁBRA A V KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN

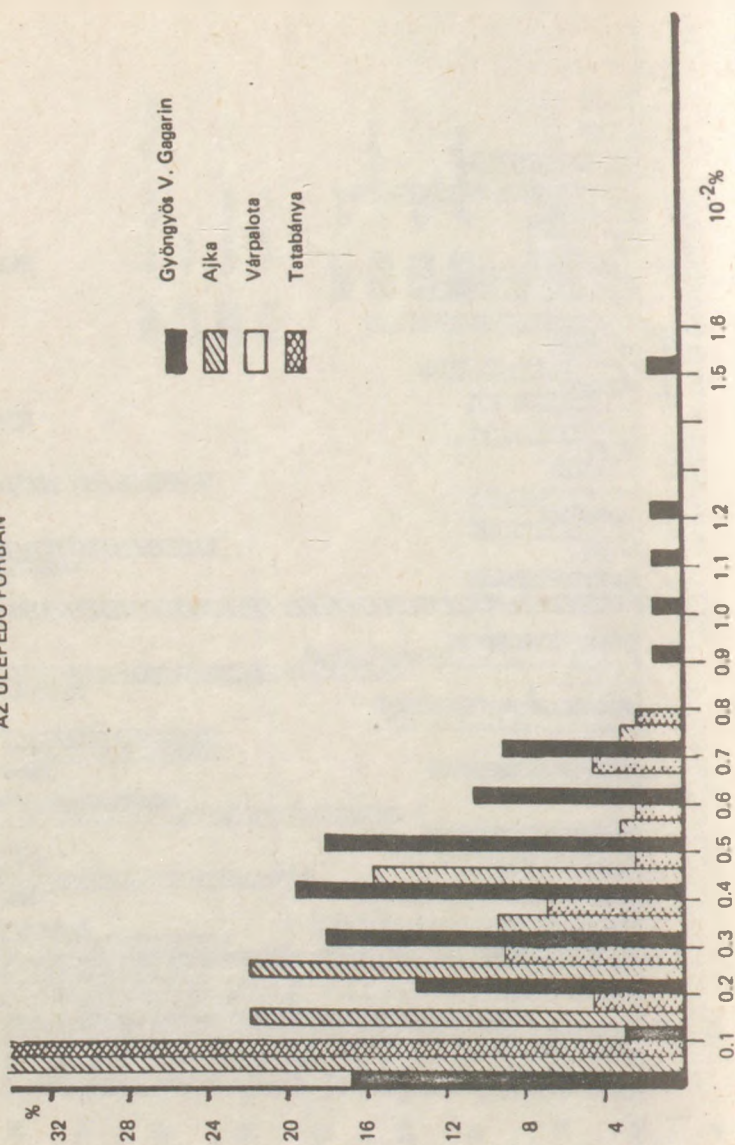


3 A. ÁBRA.
A M₀ KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN

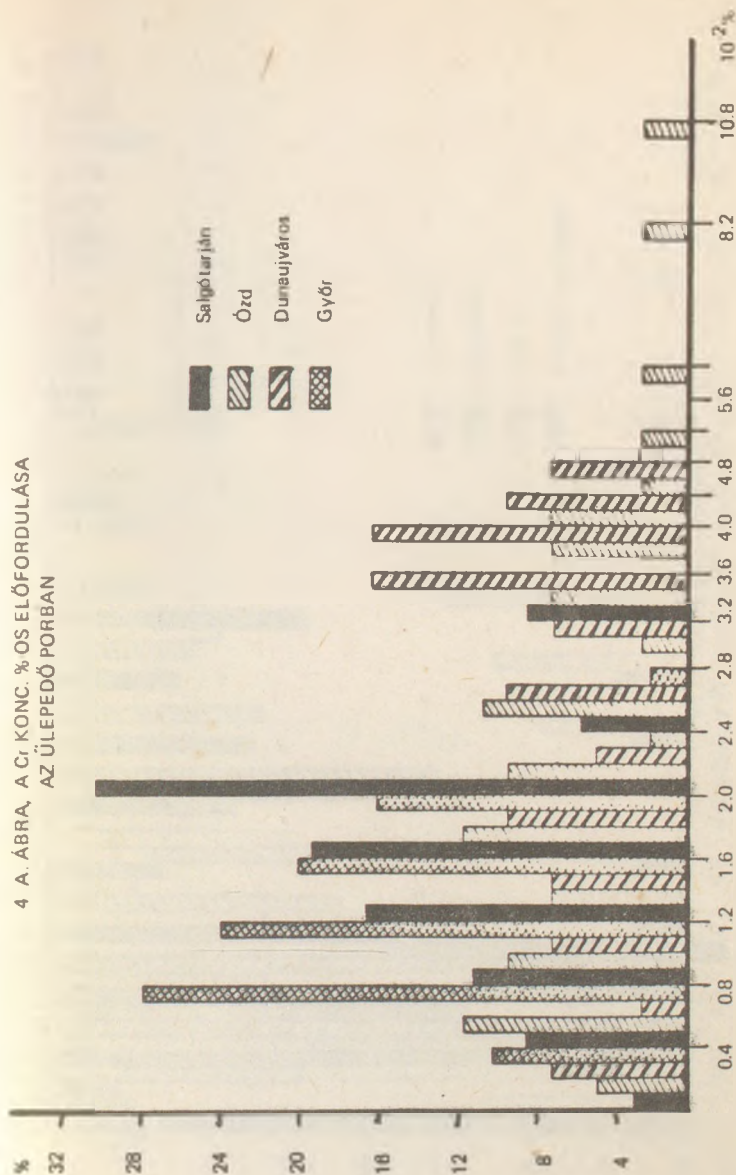


3 B. ÁBRA. A M₀ KONC. ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN

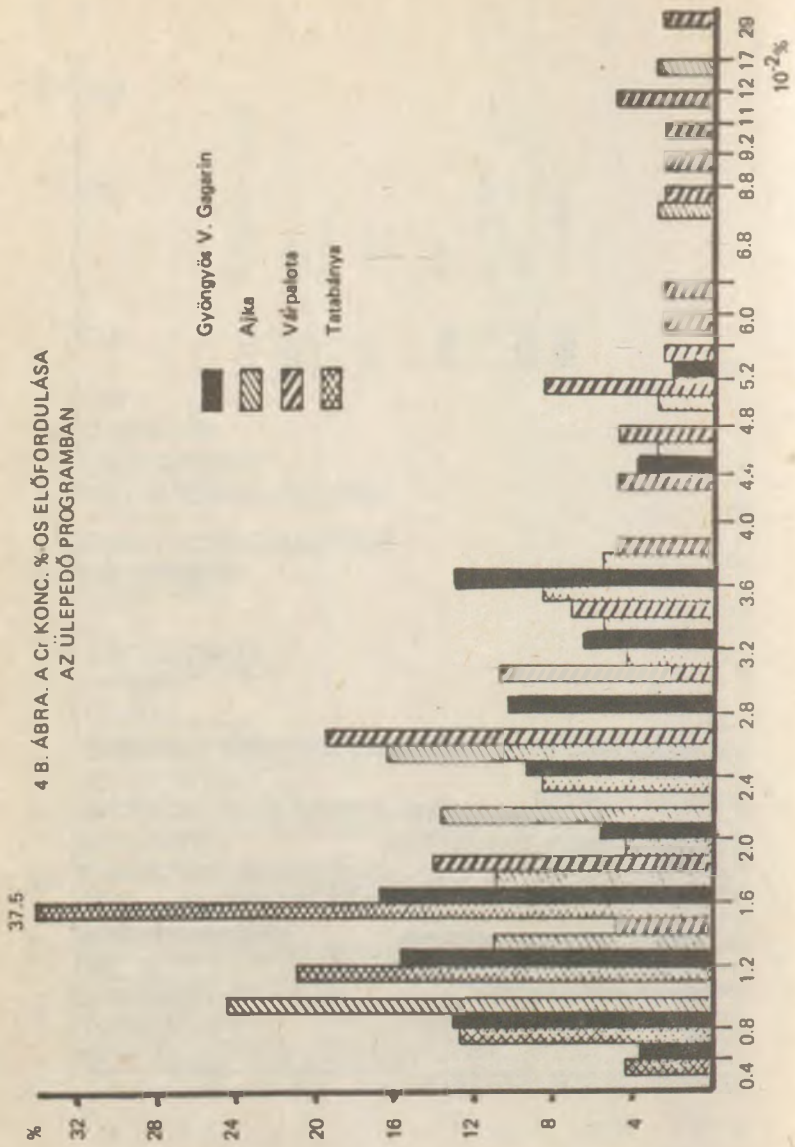
38.8 41.7



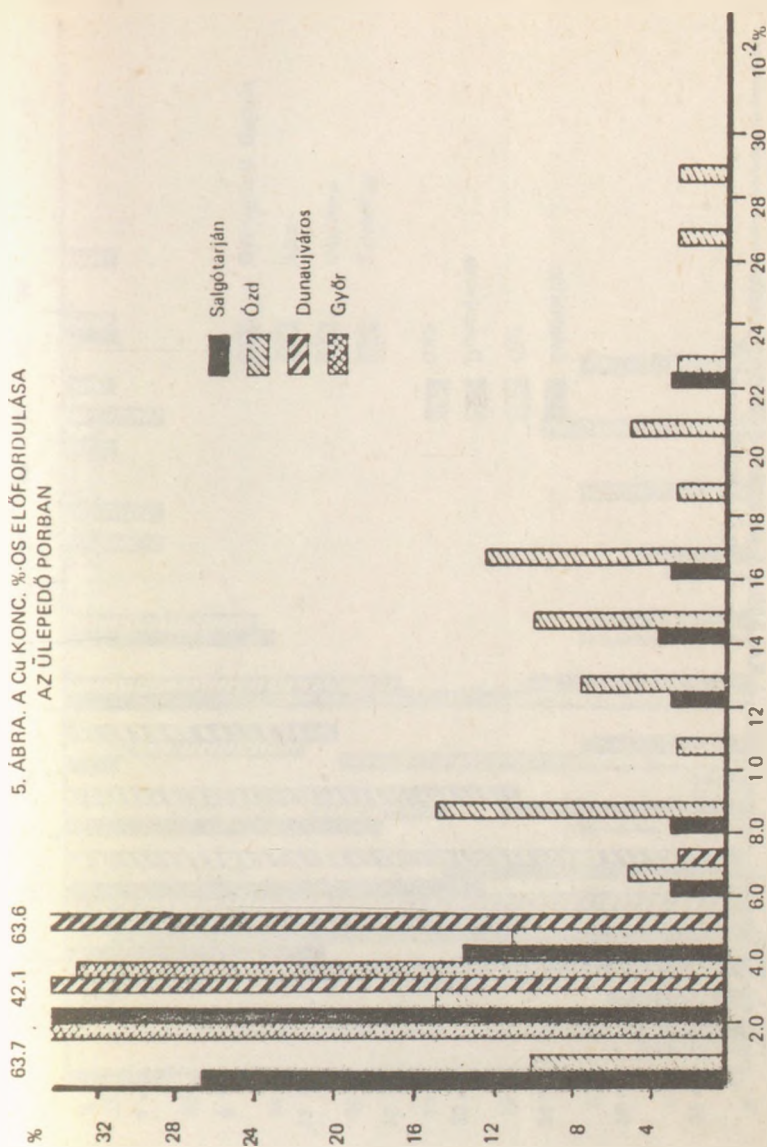
4 A. ÁBRA, A C_1 KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



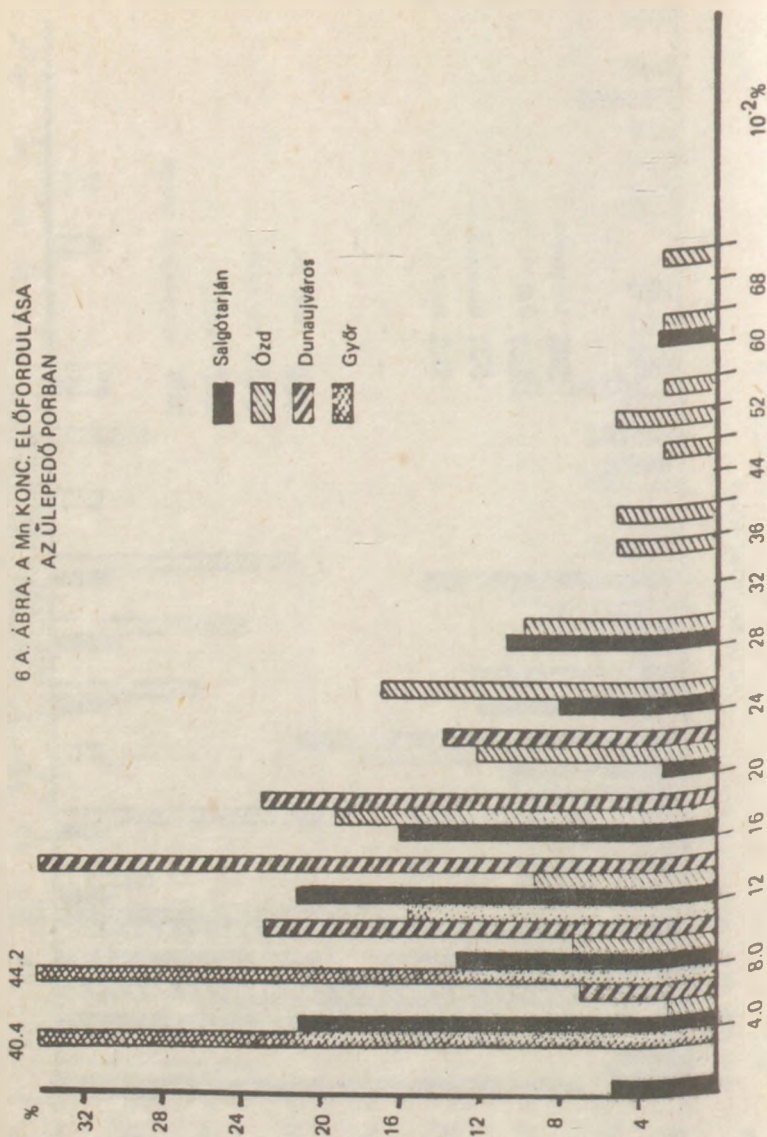
4 B. ÁBRA. A C_i KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PROGRAMBAN



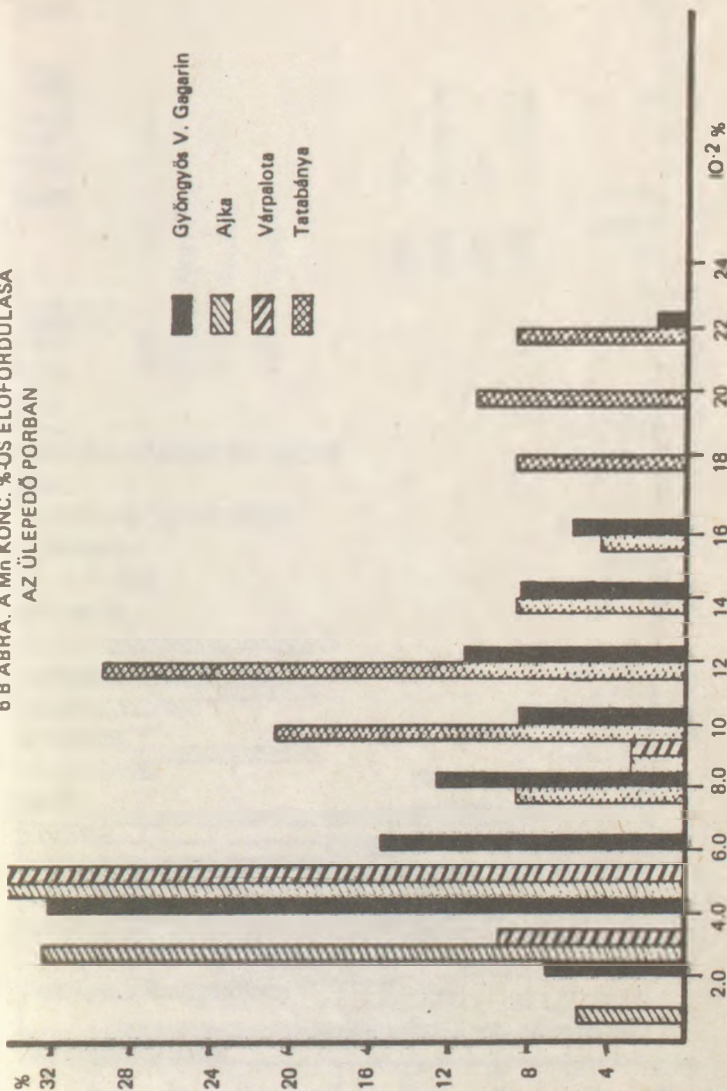
5. ÁBRA. A Cu KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



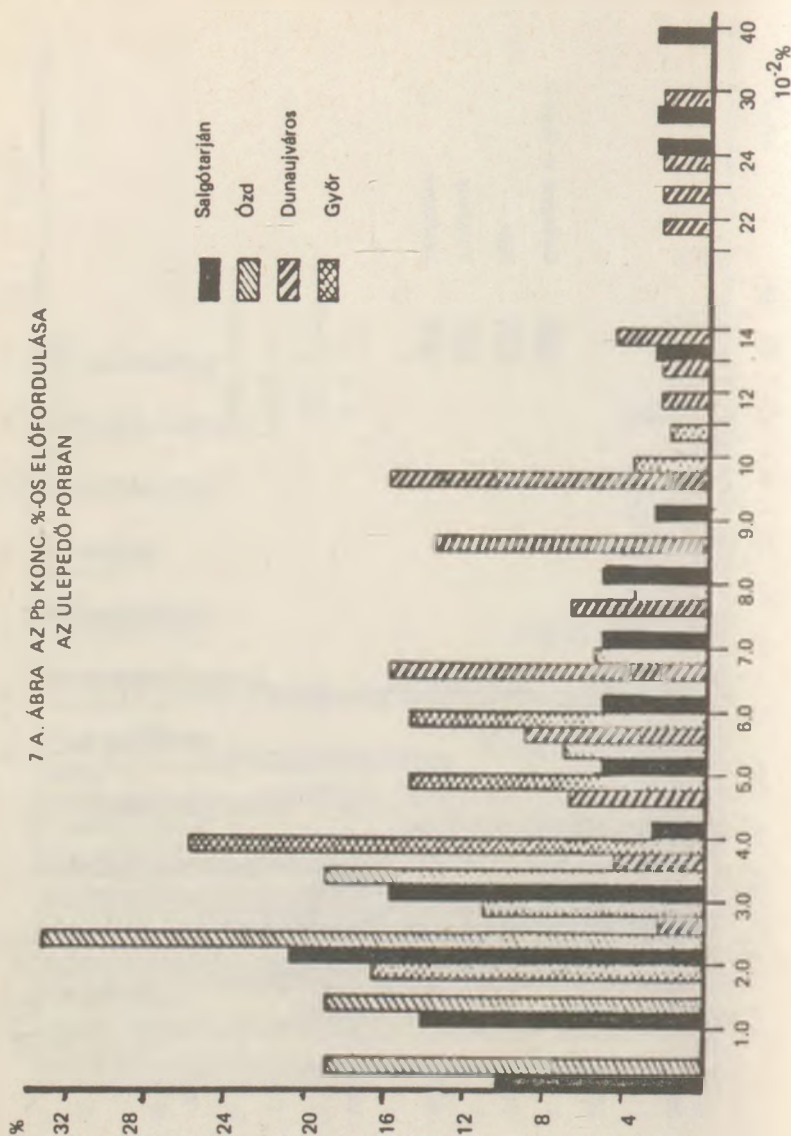
6 A. ÁBRA. A Mn KONC. ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



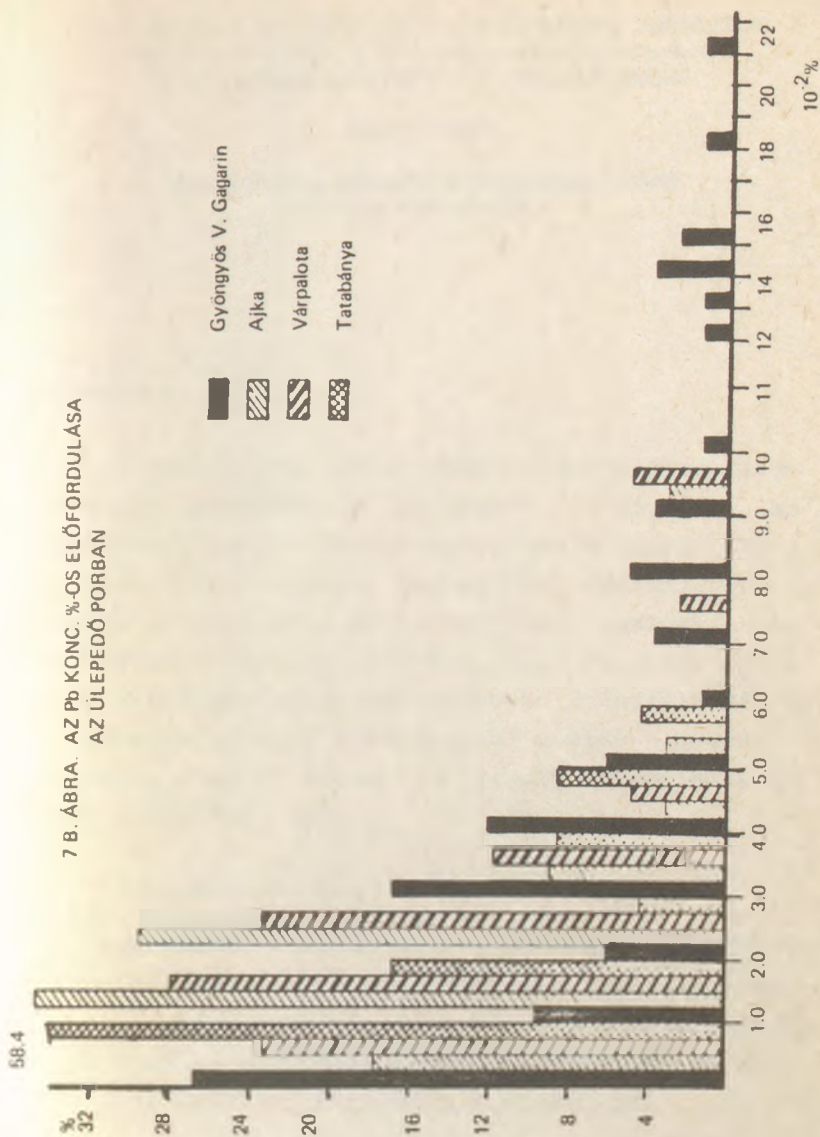
6 B ÁBRA. A Mn KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



7 A. ÁBRA AZ Pb KONC %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



7 B. ÁBRA. AZ Pb KONC. %-OS ELŐFORDULÁSA
AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



**AZ ÉLELMISZEREK FÉMTARTALMA ÉS MEGHATÁROZÁSUK
AJÁNLOTT MÓDSZEREI (a Megyei Élelmiszerellenőrző
és Vegyvizsgáló Intézetben folyó vizsgálatok alapján)**

Juhász Endréné

**Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet
Debrecen Tóthfalusi tér 2.**

BEVEZETÉS

Az emberi élet fenntartása szempontjából legfontosabb szükséglet a táplálkozás, a táplálék, az élelmiszer. Az élelmiszer tartalmazza azokat az anyagokat /viz, fehérje, szénhidrát, zsírok, sók vitaminok, makro- és mikroelemek stb/, amelyek a növekedéshez, energiaellátáshoz és az élettani folyamatok szabályozásához szükségesek. A táplálkozásban a mikroelemfelvétel legfontosabb bázisa a növényi és állati eredetű élelmiszer, amely mikroelemkészletét a talajból nyeri.

I. Esszenciális és toxikus nyomelemek az élelmiszerekben

Esszenciális nyomelemek a következő fémek: vas, réz, cink, mangán, kobalt, molibdén, szelén, króm. Néhány további elem már csak bizonyos fenntartással tekinthető esszenciális fémnek, így az ón, nikkel, vanádium, kadmium, bárium és a stroncium.

Az említett elemek tehát esszenciális táplálkozási tényezők. Hiányuk jellegzetes hiánytüneteket okoz. Az esszenciális elemek jellemző koncentrációit az 1. táblázat mutatja be két, biológiailag igen fontos folyadék - a vérplazma és a tehéntej - esetében.¹

1. Táblázat

Esszenciális elemek jellemző koncentrációi két biológiailag jelentős folyadékban (E. Underwood (1) szerint)

Folyadék	Vas	Cink	Réz	Man- gán	Molib- dén	Ko- balt	Sze- lén	Króm
Plazma	1,2	1,2	1,0	—	0,04	—	0,2	0,15
Tej	0,5	3,5	0,2	0,02	0,06	0,0005	0,2	0,01

Egység: $\mu\text{g/ml}$

A fenti nyomelemekkel kapcsolatban feltétlenül meg kell említeni azt a fontos tényt, hogy minden nyomelem esetében megfigyelhető bizonyos toxikus hatás meghatározott koncentráció fölött. Csak néhány olyan fém ismert, amelynél a toxikus hatás már alacsony koncentrációk esetén is jelentkezik. Ezek a következők: arzén, ólom, kadmium, higany.

A továbbiakban röviden áttekintjük az egyes fémeket, különös tekintettel a hazai élelmiszerel-lenőrzési gyakorlatban fontosabb szerepet játszó

nyomelemekre.

Vas

Felnőtt ember számára 12 mg a kívánatos napi vasfelvétel mennyisége. Az Fe^{59} -el jelzett élelmiszerekkel végzett kísérletek eredményei szerint a reszorbeált vas mennyisége alig éri el az élelmiszerben található mennyiség 10 %-át. Nagyobb mennyiségű aszkorbinsav felvétel azonban növelheti a vas reszorpcióját.

Gazdag vastartalmu élelmiszerek a máj, vese, sziv és a szárított zöldség, míg a tehéntej kevés vasat /0,5 ppm/ tartalmaz.

Réz

A felnőtt emberi test réztartalma mintegy 100-150 mg. Egy liter tehéntej 200-300 μg rezet tartalmaz. Ez a koncentráció azonban függ a talaj aciditásától. Kiermeier és Steger² kísérletei szerint a semleges és alkálikus talajon termelt takarmánnyal táplált tehenek tejében a réz koncentrációja magasabb /mintegy kétszeres/, mint a savas talajon termelt takarmányon tartott állatok tejében. Az emberi szervezet számára 1,5-2,0 mg napi rézfelvétel tekinthető optimálisnak.

Rézben leggazdagabb élelmiszerek a rákok, ellentétben a tej, vaj és sajttal, amelyek a legkevesebb rezet tartalmazzák.

Cink

A felnőtt emberi test cinktartalma 2-4 g között mozog. Ennek mintegy 1-2 %-a található a vérben. Érdekes, hogy feltűnően magas, mintegy 5000 ppm a cink koncentrációja a szem irisében. Magas cinktartalmu élelmiszer a gabonacsira, osztriga, korpa.

A túl magas cinkmennyiség azonban toxikus hatásu, valamint a réz és a cink is ionos formában már kis mennyiségű vas jelenlétében katalizálja a zsír oxidációját. Ezért tiltották be a rézvezetékek használatát a tejiparban.³

Arzén

A föld szinte minden területén előfordul, az emberi táplálékban azonban többnyire igen alacsony koncentrációban található meg. A tengeri élőlények, pl. a kagylók magasabb, mintegy 120 ppm arzén tartalmuak. A táplálékkal fölvetett napi arzénmennyiséget Schroeder és Balassa⁴ 0,4-0,9 mg-ra becsüli.

Ólom

Az egyik olyan fém, amelynek káros hatása évszázadok óta ismert.

Az, hogy az utóbbi 20 évben újra aktuálissá vált az ólom számos negatív hatásának vizsgálata, szorosan összefügg a technika fejlődésével. A benzinben ko-

pogásgátlóként használt ólomtetraetil alkalmazása következtében jelentős mennyiségű ólom kerül a levegőbe a kipufogógázokkal.⁵ Számos kutató, köztük Bovay és Zuber^{6,7} végeztek értékes vizsgálatokat, amelyek során az ólomszennyezés növényekre és állatokra gyakorolt hatását elemezték. A növényeknél különösen felületi feldusulást észleltek. Az autópályák közelében a növények ólomkoncentrációja elérte a 100 ppm értéket is /száranyagra vonatkoztatva/, a svájci élelmiszerellenőrzés 1975. évi adatai szerint.⁸

Rendkívül érdekes eredményeket szolgáltatott az állatkísérletek, ugyanis szarvasmarhák és juhok esetében különböző szervek /csont, vese, máj/ megnőtt ólomakkumulációja sem okozott mérgezéses tüneteket.

Emberi szervezetben napi 20-40 mg ólomfelvétel már komoly zavarokat okozhat.

Rosszul égetett kerámiákból oldódhat be ilyen veszélyes mennyiségű ólom, ha azokat savas ételek, illetve alkoholtartalmu italok tárolására használják.⁹ Gondatlanságunk is növelheti a szervezetbe bejutó ólom mennyiséget, amennyiben a kezeletlen fehérbádoggal dobozu konzerveket felnyitás után nem ürítjük ki és a dobozokat további élelmiszertárolásra használjuk.

Mintegy tiszszerezésére nőhet így a kioldott ólom koncentrációja és emellett nő a nem kifejezetten toxikus hatása, de az élelmiszereknek kellemetlen, fémes ízt kölcsönző ólom mennyisége is. Részle-

tes adatokat sorol fel erre vonatkozóan a svájci élelmiszerellenőrző hálózat 1975. évi jelentése.⁸

Kadmium

Az USA-ban végzett vizsgálatok szerint¹⁰ az emberi test kadmiumtartalma közel 30 mg. A kadmiumot a növények a cinkhez való nagy hasonlóság, és szelektív kation-felvételi képességük hiánya miatt igen könnyen fölvehetik, így az állati és emberi táplálékba könnyen bekerül. Kadmium-szennyező források a gépjárművek kipufogógázai, a fémfeldolgozó üzemek rosszul tisztított szennyvizei, végül a háztartási fűtőolajok.

A kadmium vegyületek, illetve a fémion mérgező hatása azon alapul, hogy a fehérje molekulák - SH csoportját erősen leköti, így azt funkciójában zavarja, illetve denaturálja.

Higany

A növényi tápanyagok természetes koncentrációja 0,001 - 0,086 ppm tartományban változik.¹¹

Különböző állati eredetű anyagok higanykoncentrációja Stock¹² 1934-ből származó adatai szerint 0,001 - 0,067 ppm értékek között mozgott. Az 1967-70 között végzett vizsgálatok eredményei szerint bizonyos élelmiszerek, pl. tej esetében a Hg koncentrációja jelentősen /mintegy kétszeresére/ emelkedett ugyanis a felhasznált higany mennyisége, pl.

az elektronika - és a papíripar területén, és a nagyobb mennyiségű higanytartalmú termékeket használ a mezőgazdaság is.

Az ipari szennyvizek előtisztítása nem mindig megfelelő, és ez súlyos következményekkel járhat. Ismeretes a Japánban 1953 és 1960-ban bekövetkezett nagy higanymérgezés, amely 35 ember halálát okozta /"Minamata-betegség"/. A vizsgálatok szerint¹³ a katalizátorként alkalmazott szervesetlen Hg-sók bizonyos mellékreakciók során metilhiganykloriddá alakultak, a szennyvizzel a Minamata patakba jutottak és az ott élő halakat szennyezték.

Összegezve tehát, fennáll annak a veszélye, hogy az élelmiszeripari késztermékekben a kívánatosnál nagyobb koncentrációban fordulnak elő eredetileg esszenciális elemek, illetve kifejezetten toxikus elemek jelenlétével is számolnunk kell.

II. A MÉM-ben folyó fémanalitikai vizsgálatok, és azok eredményei

Az egészségügyi kockázatmentesség az élelmiszerelőállításnak is alapkövetelménye. Ezt hivatott szolgálni az élelmiszerekről szóló 1976. évi IV. törvény, illetve az élelmiszerek ártalmas vegyi szennyeződésének elhárításáról szóló 4/1978. /VI. 25./ EÜM. rendelet.

Az élelmiszertörvény előírja a hatósági ellenőrzési kötelezettséget. A létrehozott, úgynevezett

"élelmiszerrendészeti" hálózatba illeszkedik a MÉVI toxikológiai munkacsoportjának munkája. A rendelet szigorú határértékeket ír elő az ártalmas vegyi szennyezők, köztük az egyes élelmiszerek fontosabb fémszennyezőire /2. tábl./

2. Táblázat

Növényi és állati eredetű élelmiszerek élelmezéségségügyi szempontból fontosabb fémszennyeződéseinek határértékei

Élelmiszer- csoport, ill. élelmiszer- fajta	Fém tartalom teljes súlyra számítva mg/kg						
	As	Pb	Hg	Cu	Zn	Cd	Sn
Tartósított huskésztmények	1,0	2,0	0,05	10,0	50,0	0,5	200 ^x
Sűrített tej	0,2	1,0	0,02	2,0	30,0	0,05	100 ^x
Tejpor	0,5	2,0	0,03	3,0	40,0	0,1	50
Zöldség-, fézelék- és gyümölcskésztmények	1,0	2,0	0,01	15,0	20,0	0,3	200 ^x
Sűrítmények	1,0	3,0	0,02	50,0	20,0	0,8	250 ^x
Csokoládékésztmények	0,5	1,0	0,01	15,0	5,0	0,5	—
Gyümölcslevek, alkoholmentes üdítők	0,2	0,5	0,01	10,0	10,0	0,1	50
Bor, sör és egyéb szeszesitalok	0,5	0,2	0,01	5,0	5,0	0,2	—

^x fehérbádóg dobozban

Az eredményes ellenőrző munka egyik fontos feltétele a megbízható, jól reprodukálható vizsgálati módszerek alkalmazása.

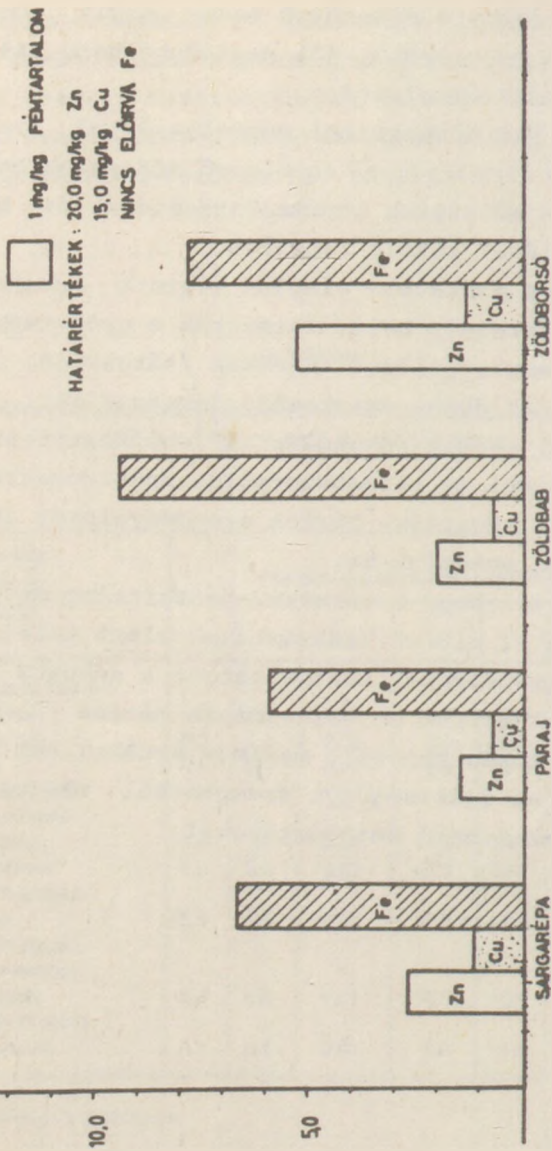
A MÉM ÉVK Módszertani Osztálya által szervezett *cél- és körvizsgálatok* az elemző módszerek begyakorlását, a módszerek ismételhetőségének és hibájának becslését teszik lehetővé.

Az éves munkaterv alapján végzett *szintfelmérő vizsgálatok* keretein belül felmértük a gyorsfagyasztott, alapanyag-jellegű termékek /sárgarépa, paraj, zöldborsó, zöldbab, csirkemáj/ fémtartalmát. A szabványos, nedves roncsolással¹⁴ előkészített minták analizisét az atomabszorpciós spektrometria módszerével végeztük. Mérési eredményeinket az 1. és 2. ábrán mutatjuk be.

Látható, hogy a termékek fémtartalma megnyugtató módon az előirt határértékek alatt található. Hasonló eredményeket szolgáltatott a dobozos konzervipari termékek ón tartalmának mérése /3. ábra/.

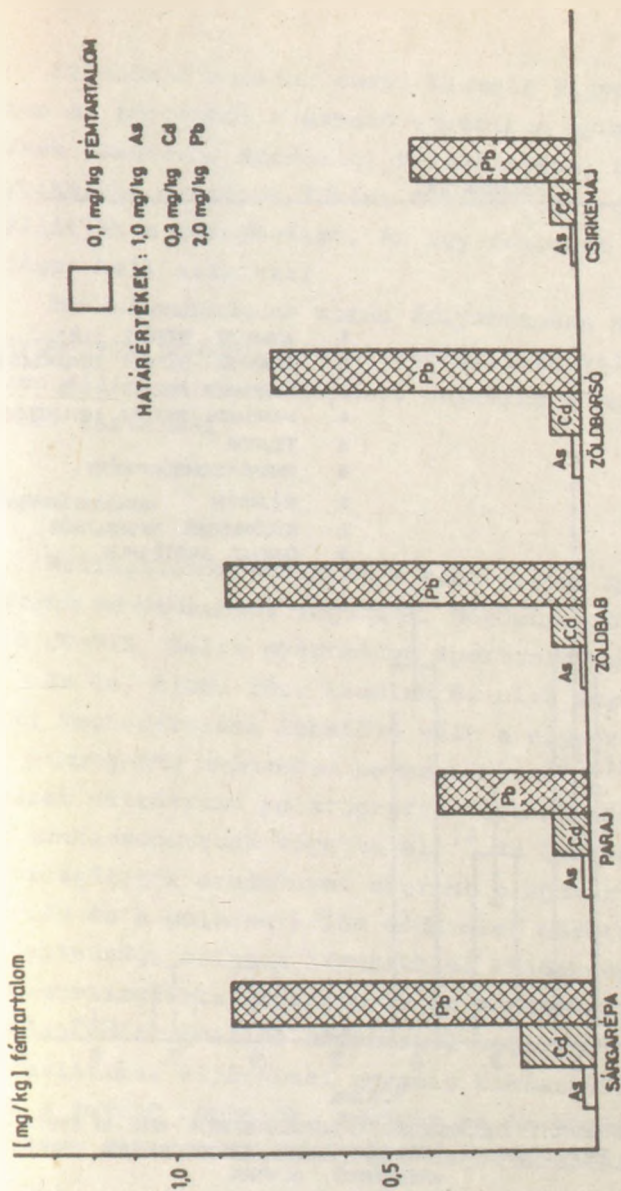
A 3. ábrán bejelölt maximum értékek sem közelítik meg az egészségügyi szempontból már veszélyesnek tekinthető határértékeket.

[mg/kg] tértartalom

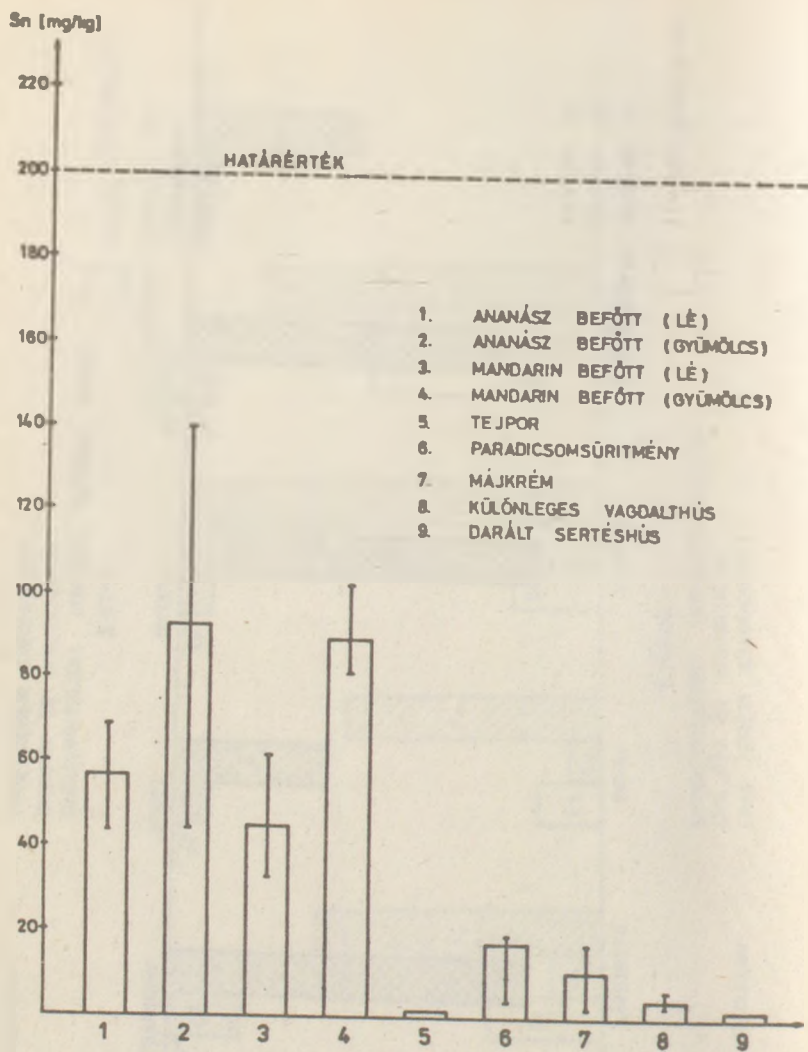


1. ábra

GYORSFAGYASZTOTT TERMÉKEK ÁTLAGOS
CNK, PÉZ ÉS VASTARTALMA
(AAS MÉRÉSI EREDMÉNYEK)



2. ábra
GYORSFAGYASZTOTT TERMÉKEK ÁTLAGOS ARZÉN,
KADMÍUM ÉS ÓLOMTARTALMA
(AAS MÉRÉSI EREDMÉNYEK)



3. ábra

TARTÓSÍTOTT ÉLELMISZEREK ÖNTARTALOMSZINTJE 1980-81 ÉVBEN
A MEVI, DEBRECEN NÉGYSZÖGHULLÁMU POLAROGRAFIÁS MÉRÉSI
EREDMÉNYEI ALAPJÁN

Ellenőrző munkánk során kiemelt figyelmet fordítunk az importból származó egzotikus gyümölcskonzervek /ananász, mandarin/ vizsgálatára, mivel a távolkeleti országok főként fehérbádoggal dobozban szállítják a termékeiket, és így fokozott fémkioldódásra kell számítani.

Rutinellenőrzéseink során folyamatosan mérjük a hagyományos technológiával előállított valódi gyümölcs pálinkák réztartalmát, valamint a margarinok nikkel tartalmát.

Vizsgálati módszer

Rutinellenőrzéseinket a szabványos, *spektrofotometriás mérőmódszerrel* végezzük. Mérőműszerünk *Specord UV-VIS*, Zeiss gyártmányú spektrofotométer.

Az ón, ólom, réz, kadmium és cink egymásmelletti meghatározása lehetővé vált a négyszöghullámu *polarográfia módszerének* bevezetésével.^{15,16} A módszer váltóáramu polarográfra történő adaptálását munkacsoportunk végezte el.¹⁷ Az összehasonlító vizsgálatok eredményei szerint a spektrofotometriás és a polarográfiás módszerek között 95 %-os valószínűségi szinten kimutatható különbség nincs. Sorozatvizsgálataink során az ón meghatározását kizárólag polarográfiás módszerrel végezzük, ezzel az analitikai eljárással ugyanis kiküszöbölhetők azok a zavaró tényezők, amelyek az ón spektrofotometriás, ill. atomabszorpciós meghatározásánál fellépnek.

A vizsgálati módszerek harmadik nagy csoportját alkotják az *atomabszorpciós /AAS/ mérőmódszerek*.

A ppm-tartományban végzett fémmeghatározások azonban megfelelő, *veszteségmentes mintaelőkészítési eljárásokat* feltételeznek. Az 1981. évben végzett vizsgálatssorozatunk céljául tüztük ki négy különböző mintaelőkészítési eljárás alkalmazhatóságának vizsgálatát.

Mérési eredményeinkről, a mérési körülményekről, a kiértékelés módjáról részletesen előadás formájában számoltunk be,²⁰ itt csak a méréssorozat rövid bemutatására szorítkozhatunk.

Munkánk során a *hamvasztásos* feltárás egyik, kis anyagmennyiségekre kidolgozott változatát¹⁸ hasonlítottuk össze két nyitott, és egy zártrendszerű nedves feltárási móddal.

A *kénsav /salétromsav/ hidrogén-peroxid* adagolással történő minta mineralizálási mód hagyományosnak tekinthető, míg a *salétromsav /peroxidos/ eljárás* számos előnye ellenére sem eléggé ismert az élelmiszerellenőrző hálózatban. A zártrendszerű, nyomás alatt történő mintafeltárás *teflonbombában*¹⁹ az utóbbi évtized egyik legnagyszerűbb előkészítő eljárásának tekinthető. A módszerösszehasonlítás alapjául azt a fémeket, nevezetesen a cinket választottuk, amelynek mérése az AAS-technikával a legbiztonságosabban végezhető el. Ezen kívül meghatároztuk a roncsolmányok réz és ólomtartalmát is.

Méréseinket Pye Unicam 1900, illetve Perkin-Elmer 5000 AAS készüléken végeztük. A réz és cink

esetében levegő /acetilén láng, az ólom meghatározásánál HGA 500 grafitküvette alkalmazásával.

Mérési eredményeinket a 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze.

3. Táblázat

Növényi és állati eredetű élelmiszerek különböző módon előkészített adatainak Cu és Pb- koncentrációj^x (10-10 párhuzamos mérés átlagai)

MINTAELO- KESZITES		Cu-konc. (µg/l)			Pb-konc. (µg/l)		
		max.	min.	átl.	max.	min.	átl.
ANANASZ	Teflon	66,3	55,3	60,3	60,1	48,4	54,6
	Sal.sav	62,0	48,2	57,3	31,2	16,4	24,5
	Kénsav	58,6	46,8	52,7	36,3	15,2	21,7
	Hamvaszt.	53,1	36,9	41,9	38,3	16,1	22,8
HUS- KONZERV	Teflon	83,3	72,1	76,6	46,5	55,8	51,1
	Sal.sav	69,2	58,8	63,5	31,3	14,2	21,8
	Kénsav	77,7	65,7	72,3	35,2	14,8	24,2
	Hamvaszt.	53,3	31,7	44,5	36,2	15,3	23,8

^x 0,5 g szárított minta/50 cm³

4. Táblázat

Növényi és állati eredetű élelmiszerek különböző módon előkészített oldatainak Zn-koncentráció^x (10-10 párhuzamos mérés átlagai)

MINTAELO- KESZITES		Zn-konc. ppm				A szükséges minta- elemszám (n) a kö- zépérték ($\bar{x}$)			
		min.	max.	$\bar{x}$ (Közép- ért.)	Szórás (S)	1	3	5	10
ANANÁSZ						Százalékos stand. hib. megeng.			
	Teflon	0,112	0,154	0,126	0,017	178	20	7	2
	Sal.sav	0,106	0,148	0,134	0,011	178	17	66	2
	Kénsav	0,139	0,255	0,182	0,044	577	64	23	6
	Hamvaszt.	0,063	0,134	0,105	0,027	646	72	26	6
HUS- KÖZERV									
	Teflon	0,741	0,863	0,793	0,045	32	4	1	1
	Sal.sav	0,680	0,824	0,755	0,051	46	5	2	1
	Kénsav	0,798	0,879	0,840	0,832	15	2	1	1
	Hamvaszt.	0,568	0,780	0,686	0,104	229	25	9	2

^x 0,5 g szárított minta/50 cm³

$$n = \frac{s^2}{D^2 \cdot \bar{x}^2}$$

D = a megkívánt pontossági szint tízedestört alakban

A mérési eredmények szerint a hamvasztásos módszer ismételhetősége a leggyengébb. A feltárás hatékonysága és ismételhetősége szempontjából a réz és cink /nem illó fémek/ meghatározására a teflonbombás feltárással egyenértékű a salétromsav/peroxidos előkészítési mód. A teflonbombás módszer előnyét a salétromsavassal szemben - az illékonnyabb ólom esetében - a 3. táblázat adatai egyértelműen igazolják.

Összefoglalva tehát tapasztalatainkat, illékony fémek meghatározására egyértelműen javasolhatjuk a zártrendszerű feltárási mód alkalmazását, azonban minden esetben a minta minősége és a vizsgált fém tulajdonságai alapján kell kiválasztanunk a legcélszerűbb előkészítési és analitikai eljárást.

Összefoglalás

A közlemény első részében az emberi élet szempontjából nélkülözhetetlen esszenciális és az egészségre káros toxikus nyomelemek élelmiszerekben történő előfordulását ismertetjük, különös tekintettel a hazai élelmiszerellenőrzési gyakorlatban fontos szerepet játszó fémekre /Fe, Cu, Zn, As, Pb, Sn, Cd, Hg/.

Az élelmiszerellenőrzés hatékonyságát szolgálja az országos MÉVI-hálózatban bevezetett vizsgálati rendszer /cél- és körvizsgálatok, szintfelmérő vizsgálatok, rutin ellenőrzések/.

A szintfelmérő vizsgálatok alapján /1., 2., 3., ábra/ a vizsgált élelmiszercsoportok fémtartalma /a gyorsfagyasztott termékek As, Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Hg- és konzervipari termékek Sn-koncentrációja/ megnyugtató módon, az élelmezésegészségügyi szempontból veszélyes szint /2. tábl./ alatt található.

A fémanalitikai munka során a spektrofotomet-

riás, polarográfiás, valamint az atomabszorpciós vizsgálati módszereket használjuk. Megvizsgáltuk a mintaelőkészítés AAS-mérést befolyásoló hatását. Mérési eredményeinket a 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze.

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Mitteilung werden die essentiellen bzw. toxischen Spurenelemente in Lebensmitteln vorgestellt, unter besonderer Berücksichtigung der Metalle die in der Praxis von Lebensmittelkontrolle eine besonders wichtige Rolle spielen, wie Fe, Cu, Zn, As, Pb, Sn, Cd, Hg.

Ziel- und Ringversuchen bzw. systematische Ermessen des Metallniveaus in Lebensmitteln werden im Institut für Lebensmitteluntersuchung und -kontrolle /MÉVI/ durchgeführt.

Die Messergebnisse verschiedener Produkte sind aus den Figuren 1-2-3 ersichtlich /As, Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Hg-Gehalt von tiefgefrorenen Lebensmitteln und Sn-Gehalt einiger Konserve/. Die Metallanalysen wurden unter Anwendung Spektrophotometrie, Polarographie und Atomabsorptions Spektrometrie /AAS/ durchgeführt.

Bei Untersuchungen der Probenaufschlussmethoden zeigen, dass die Methodenauswahl die AAS-Messergebnisse stark beeinflusst. Die Ergebnisse der Probenvorbereitungsuntersuchungen werden auf den Tabellen 3-4 angegeben.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Underwood, E.: Trace elements in human and animal nutrition, 3rd Ed., Academic Press, New York /1971/
2. Kiermeier-Steger: Z. Lebensmitteluntersuchung 115 410 /1961/
3. Hänni, H. - Hulstkamp, J. - Rothenbühler, A.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 67 448 :1976/
4. Schroeder, J. - Balassa, J.: Chronic. Dis 19, 85. /1966/
5. Schlatter, Ch.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 66, 51 /1976/
6. Bovay, E.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 63, 303 /1972/
7. Zuber, R.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 63, 229 /1972/
8. Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz im Jahre 1975.
Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 67, 271 /1976/
9. Hegersweiler, P.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 66, 58 /1975/
10. Tipton, H. - Cook, J.: Health Phys. 9, 103 /1963/
11. Flam, A.: Chemische Rundschau 27, 3 /1974/
12. Stock, A.: Naturw. 22, 292 /1934/
13. Jrukayama, K.: Water Pollution Res., Proc. 3rd Int. Conf. München 3, 153 /1967/

14. MSZ 3612/1. Tartósított élelmiszerek fémtartalmának meghatározása. Előkészítés és roncsolás.
15. Borusné Böszörményi N.: Magyar Kémiai Folyóirat 85, 542 /1979/
16. Borus- Böszörményi, N. - Schoket, B.: Nahrung 23, 537 /1979/
17. Juhász E. - Borusné - Böszörményi N. - Kemery T.: Élelmiszervizsgálati Közlemények 26, 163 /1980/
18. Müller, U. - Windemann, H.: Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 63, 485 /1972/
19. Kotz, L. - Kaiser, G. - Tschöpel, P. - Tölg, G.: Z. Anal. Chem. 260, 207 /1972/
20. Juhász E.: Néhány roncsolási eljárás összehasonlító vizsgálata /előadás/. Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézetek IV. Tudományos Konferenciája, Szolnok, 1981. október 6.

GABONATERMÉKEK MIKROTÁPELEM TARTALMA

Murányiné Szeleczky Annamária

MTA Atommag Kutató Intézet, Debrecen
Bem tér 18/c

A gabonamagvak, malomipari őrlmények és felhasználásukkal készített sütőipari termékek részletes mikrotápelem analízisét az emberiség táplálkozásában betöltött pótolhatatlan szerepük indokolja. Amint az a Winnipegben 1978-ban megtartott gabonavilágkongresszuson is elhangzott, az "emberiség tápenergiájának, fehérje igényének felét a gabonatermékek fedezik".¹ Az energia felvételt csökkenteni kellene a tényleges igénynek megfelelő szintre és ez a zsírfogyasztás legalább 10 %-os csökkentésével volna a legkívánatosabb. A táplálkozási szakemberek körében egyre általánosabban elfogadott álláspont, mely szerint a kenyér egészséges ételmisszer és növelni kell a poliszacharid tartalmu tápanyagok fogyasztását, a következő táplálkozás-fiziológiai szempontok miatt: létfontosságú tápanyagokat/szénhidrát, fehérje/, ásványi sókat, vitaminokat :B vitamin/, mikrotápelemeket és rostanyagokat tartalmaz.² A két utolsóként felsorolt összetevő mennyiségét a malomipari és a sütőipari technológia határozza meg. Így tehát a modern táplál-

kozástudomány jelszava: "Több rostanyag a kenyérben - kevesebb koleszterin a vérben", /Mehr Faser - toffe im Brot, - weniger Cholesterin im Blut/,^{3, 4} találkozok azzal az elgondolással, hogy napi mikrotápelem felvételünket olyan sütőipari termékek fogyasztásával emeljük, melyek a durvább őrlmények bekeverésével készülnek, több rostanyagot és egyben nagyobb mennyiségű mikrotápelemet tartalmaznak, mint az ún. "finom" fehér lisztek.^{5, 6, 7}

Jelen munkában a kenyérgabonák és a rizs, gabonaőrlmények és sütőipari termékek mikrotápelem-analízis eredményeit közöljük, melyeket három létfontosságú elem, a mangán, a réz és a cink atomabszorpciós spektrofotométeren végzett meghatározásával nyertünk.

Anyag és módszer

Gabonamagvak: buza, rozs, rizs

A desztillált vizes lemosással portalanitott mintát 100 ± 5 °C-on szárítottuk súlyállandóságig. Az így szárított mintából 2,5 g-ot izzítottunk 550 °C-on. Az izzítási maradékot desztillált vízzel megnedvesítettük és 2-3 ml cc. sósavval homokfürdőn szárazra pároltuk. A száraz maradékot 1-2 csepp cc. sósavval és desztillált vízzel vettük fel és 25 ml térfogatra töltöttük.

Malomipari termékek: buzalisztek, buzacsira, dara, korpa, rozslisztek.

Sütőipari termékek: kenyerek, péksütemények, száraztészta.

A mintákat 100 ± 5 °C-on sulyállandóságig száritottuk. A továbbiakban is a fentiek szerint jártunk el.

A minták beszerzési forrása:

Gabonamagvak: Hajduszoboszlói Á.G., Vörös Csillag Tsz. Balmazújváros, Vöröscsillag Tsz. Hajduböszörmény, Zöld mező Tsz. Püspökladány.

Malomipari termékek: Debreceni Malom, Hajdúnánási Malom.

Sütőipari termékek: Különböző kiskereskedelmi árusítóhelyek.

Rizsköret készítése: 1 rész rizshez 3 rész vizet adva takaréklángon, fedő alatt puhára pároltuk az előzőleg zsiron gyengén piritott rizst a vízfőlősleg eltűnéséig. Analízisre való előkészítése a fentiek szerint történt.

Mérési körülmények

A méréseket Beckman 485 típusu atomabszorpciós spektrométeren végeztük, levegő-acetilén lángban, optimális érzékenységre állított műszerrel.

A mangán mérését 279,5 nm-nél, a réz mérését 324,8 nm-nél és a cink mérését 213,9 nm-nél végeztük.

EREDMÉNYEK

A kenyérbúza mikrotápelem tartalma

A mikrotápelem tartalmát befolyásoló tényezők hatását analízis eredményeink értékelésénél úgy vettük tekintetbe, hogy külön tárgyaljuk a különböző típusú talajokon termesztett azonos fajták /1. táblázat/, valamint az azonos talajon termesztett különböző buzafajták mérési eredményeit. /2. táblázat/ Így betekintést nyerhetünk szélsőséges termőhelyi feltételek közti mikrotápelem felvételre. Az agrotechnika és a meteorológiai tényezők, amelyek szintén döntően befolyásolják a mikrotápelem felvételt, helyzetünkben nem ellenőrizhető körülmények. Ennek ellenére a 2. táblázatban felsorolt 20 minta középértékét statisztikailag a buzamag mikrotápelem tartalmaként fogadjuk el.

A rozs mikrotápelem tartalma

A sütőipar nyersanyagai között nálunk a rozs a buza után következik. Számos kenyérféleség buza- és rozsliszt különböző arányú keverékéből készül, előnyösen befolyásolva a kenyér érzékszervi és frissenmaradási tulajdonságait.⁸ Északi tájakon a zord éghajlathoz jobban alkalmazkodva a búzánál fontosabb szerepet tölt be.⁹ A rézhiányra nem olyan érzékeny, mint a buza, /mert a fiatal hajtások rézgyűjtő tulajdonságaik/, ezért kivételesen gyenge,

1. Táblázat

Különböző típusú talajokon termesztett őszi búzameg mikroelem tartalmának összehasonlítása (ppm/száraz súly)

A minta származási helye	Mn	Cu	Zn
Meszes homok talaj (12 minta középértéke)	22,1 ± 0,50	4,31 ± 0,11	21,5 ± 0,60
Mezőségi vályog	35,2 32,3 31,2 37,3	4,70 3,80 4,20 4,00	25,9 20,4 25,5 24,1
Réti agyag	26,7	4,05	19,1

2. Táblázat

Hasonló talajadottságú nagy búzatermelő gazdaságokban termesztett különböző fajta őszi búzameg mikrotápelem tartalma (ppm/százszáz súly)

A minta származási helye	Mn	Cu	Zn	Hamutart. %
Balmazújváros, „Vörös Csillag” Tsz.				
Novosadska Rana-3	48,0	3,49	21,3	1,74
Novosadska Rana-2	43,0	3,71	26,1	1,62
Novosadska Rana-2	41,2	3,51	21,1	1,70
Jubilejnaja 50	37,0	3,61	22,8	1,70
Jubilejnaja 50	35,8	3,18	20,9	1,77
Hajduboszörmény, „Vörös Csillag” Tsz.				
Rana-1	41,6	3,24	22,4	1,68
A-11 Száva II.	38,4	3,89	22,8	1,97
Libellula	36,2	4,50	24,7	1,69
B-9 Partizánka	33,6	2,81	18,5	1,56
A-6 Jubilejnaja 50	36,3	3,54	20,4	1,75
Hajdusoboszló, Állami Gazdaság				
Jubilejnaja	23,7	3,38	21,3	1,65
GK Szeged	38,4	4,58	32,3	1,89
GT fajtakísérlet MV-103	30,1	4,68	23,9	1,64
Novosadska Rana -2	39,3	4,43	25,6	1,91
Novosadska Rana-2	40,2	4,95	23,8	1,77
Püspökladány, „Zöldmező” Tsz.				
GK – Szeged	36,4	3,21	34,1	1,68
Novosadska Rana-2	32,2	5,34	34,8	1,88
K – 5 Partizánka	40,5	5,73	46,5	1,95
GK – Tiszatáj K-35	42,9	5,31	47,8	2,05
K – 20 Jubilejnaja	43,7	4,75	37,9	1,58
Középért. ± standard deviáció	37,9±1,21	4,09±0,19	27,5±1,92	1,76±0,03

3. Táblázat

A rozs mag mikrotápelem tartalma (ppm/száraz súly)

Származási hely	Mn	Cu	Zn	Hamutart. %.
Hajdúböszörmény	49,2	3,71	26,6	1,71
Hajdúböszörmény	48,5	3,63	26,6	
Hajdúböszörmény	47,6	3,61	26,5	1,70
Hajdúböszörmény	48,3	3,67	26,5	
Nyirábrány	47,2	3,39	27,9	1,76
Nyirábrány	45,7	3,39	27,4	
Nyirábrány	44,4	3,34	26,8	1,73
Nyirábrány	45,9	3,39	27,4	
Nyiradony	41,6	3,91	27,1	1,59
Nyiradony	41,8	3,71	27,9	
Nyiradony	41,8	3,69	28,6	1,56
Nyiradony	41,7	3,79	27,8	
Középért ± standard.dev.	45,3 ±0,86	3,60 ±0,05	27,3 ±0,20	1,68 ±0,03

rézhiányos talajokon is termelhető.^{9,10} A vizsgálathoz ismert helyekről, nagy tételekből vettünk átlagmintákat. Eredményeinket a 3. táblázatban közöljük. A 12 minta középértéke a buzától a mangán és réz elemekben eltér, a cink tartalomban egyezés mutatkozik. A mangán tartalom magasabb, a réz viszont alacsonyabb értéket ad a 2. táblázat adataihoz képest.

A rizs mikrotápelem tartalma

Ázsia népeinek legfontosabb élelmianyaga a rizs, így a Föld népességének nagy hányada rizsfogyasztó. Bár - amint a 4. táblázat mutatja, - a rizshántolással mangánveszteség lép fel, úgy tűnik, hogy a nagy mennyiségű rizsfogyasztók mangán ellátottsága egyenletesebben szinten tartható, mint a buza- és rozs-, valamint a burgonya fogyasztóké.

A rizsköret analízisei szerint a mikrotápelem tartalmak a nyers rizshez képest nem változnak a konyhai művelet során.

A gabonaőrlemények mikrotápelem tartalma

A Hajdunánási és Debreceni malom kérésünkre kísérleti őrlést végzett a célból, hogy azonos és ismert buzából nyert őrlemények analízisével a technológia során fellépő mikrotápelem változásokat nyomon követhessük. Az 5. táblázatban adjuk

4. Táblázat

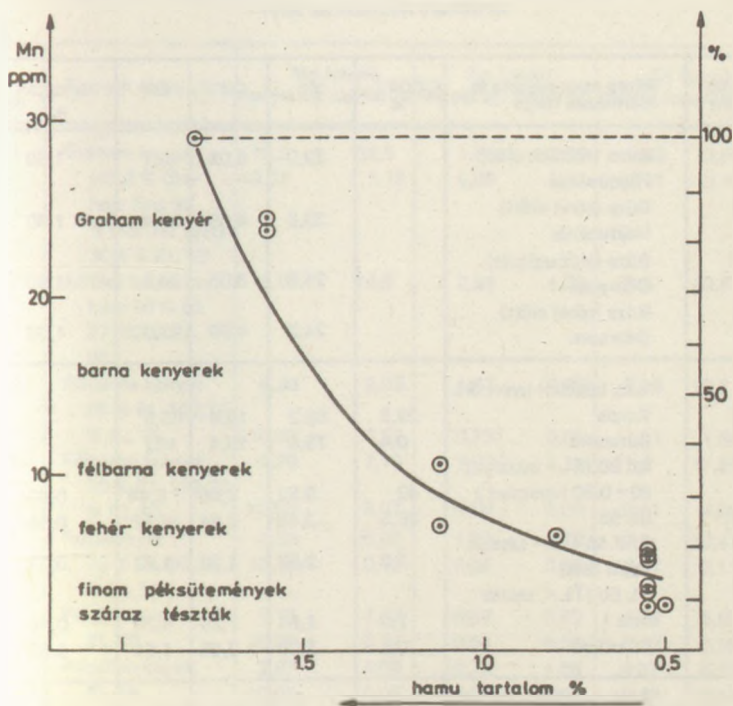
A rizs mag mikrotápelem tartalma (ppm/ száraz súly)

A minta megnevezése	Mn	Cu	Zn
Hántolatlan rizs	55,8 49,4 51,2	1,60 1,20 0,96	20,9 21,3 19,9
Középt. $\pm$ standard deviáció	52,1 $\pm$ 1,91	1,25 $\pm$ 0,19	20,7 $\pm$ 0,42
Fényezetlen rizs	10,8 12,0 11,5 13,0 11,8 9,9	1,50 1,40 1,52 1,38 1,53 1,67	25,3 26,2 24,8 23,0 27,0 25,5
Középt. $\pm$ standard deviáció	11,5 $\pm$ 0,43	1,50 $\pm$ 0,04	25,3 $\pm$ 0,56
Rizsköröt fényezetlen rizsből	12,2 10,7	1,67 1,42	21,0 17,1
Rizsköröt fényezett rizsből	16,2	1,93	18,1

meg e kísérlet eredményeit. A 2. táblázatban közölt 20 minta középértékéhez képest a kiindulási anyagban /5. táblázat 1, 3 mintaszám/ a koptatási és előtisztítási művelet mikrotápelem-tartalom változást okozott. Csökkenés mutatkozik a hamutartalomban, ami főként un. makroelemekből áll /P, K, Mg, Ca/. A hamusulyhoz a mikroelemek kevesebb, mint a hamusuly 0,004 részével járulnak csupán. E csökkenés úgy a mikrotápelemek, mint a hamutartalom vonatkozásában kísérletünkben szembetűnő volt. Jól látható, hogy az előtermékek /korpa, buzacsira/ mikrotápelem tartalomban lényegesen felülmulják a "kiindulási" buza mikrotápelem- tartalmát. Az előtermékek nagy része takarmányozási célokat szolgál, kis része kerül vissza csupán emberi fogyasztásra /bébi ételek/. Az előtermékek elkülönítésével lényegében két fiziológiailag fontos összetevő, a mikrotápelemek és rostanyagok mennyiségét csökkentjük az emberi táplálkozásban.

A következő technológiai lépések során kapott, emberi táplálékként használt liszteknel viszont "elszegényedést" tapasztalunk.

A csökkentés mértékét a mangán, réz, cink mikrotápelemekre az 1, 2, 3. ábrán mutatjuk be.



1. ábra: A malomipari technológia során fellépő mangán tartalom csökkenés az egyes termékekénél a hamutartalom és finomítás függvényében 100 % = a kiindulási búza mangán tartalma

5. Táblázat

Az őrlési és szeparálási technológia hatása a gabonaőrlemények mikrotápelem tartalmára (ppm/száraz súly)

Minta szám	Minta megnevezése és származási helye	Kiőrlési %	Mn	Cu	Zn	Hamutart. %
1	Búza (rostálás előtt)		29,0	6,08	43,1	1,80
2	Hajdúnánás					
3	Búza (töret előtt)		23,8	4,08	36,4	1,60
4	Hajdúnánás					
5	Búza (előtisztított)		24,5	3,08	26,8	1,60
6	Debrecen					
7	Búza (töret előtt)		24,5	4,60	23,0	1,60
8	Debrecen					
9	1.sz. búzából nyert őrl.	22,6	59,2	10,6	85,6	
10	Korpa	0,4	76,4	10,4	162	
11	Búzacsira					
12	BL 80 (BL = búzaliszt)	42	6,52	2,56	8,44	0,80
13	80 = 0,80 hamutart.)	26,5	3,44	2,44	4,32	0,54
14	BL 55					
15	BFF 55 (FF = kétszer fogós liszt)	1,0	2,52	1,20	4,92	0,53
16	TL 50 (TL = tézsliszt)	7,0	2,64	1,20	4,20	0,48
17	Búzadara	0,5	3,20	2,28	4,84	0,55
18	3. sz. búzából nyert őrl.	22,6	60,4	9,04	79,2	
19	Korpa	0,4	95,6	7,72	122	
20	Búzacsira					
21	BL 112		7,12	3,36	10,1	1,10
22	BL 55	26,5	3,72	1,92	4,96	0,54
23	Búzadara	0,5	4,20	1,96	4,84	0,55
24	Korpa		83,3	12,6	65,5	
25	Takarmányliszt		52,4	7,32	53,0	
26	BL 112		10,6	3,02	12,2	1,11
27	BL 55		5,52	2,89	6,88	0,52
28	BL 55		5,54	2,15	7,22	0,51
29	BL 55		5,29	2,07	6,73	0,49
30	Búzadara		7,70	1,50	9,40	0,55
31	RL 90 (RL = rozsliszt)		9,46	2,63	8,37	0,87

6. Táblázat

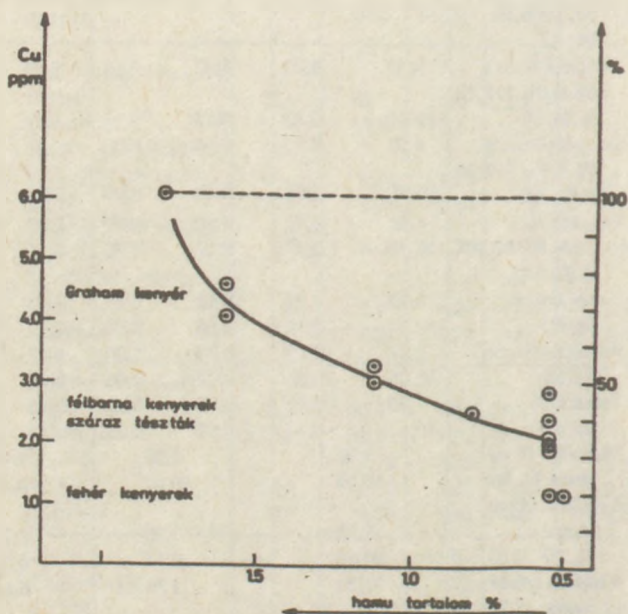
Sütőipari termékek és száraztészák mikrotápelem tartalma

Sor- szám	Termék elnevezése	Mn (ppm)		Cu (ppm)		Zn (ppm)	
		nedves ag.	száraz ag.	nedves ag.	száraz ag.	nedves ag.	száraz ag.
1	Graham kenyér (45,6 % Gra- ham liszt 99 % kiörlésű liszt) 30,4 % BL 55	16,2 ±0,62	22,5 1,16	1,84 0,05	2,55 0,11	9,80 0,11	13,6 0,42
2	Alföldi barna ke- nyér 50 % BL 97, 50 % RL 96	8,81	14,9	2,54	4,30	29,3	49,6
3	Félbarna kenyér 85 % BL 112,15 % RL 90	6,39 ±0,40	9,93 0,62	1,47 0,13	2,28 0,21	6,96 1,11	10,7 1,63
4	Félbarna kenyér 70 % BL 112,30 % RL 90	4,70 ±0,05	7,10 0,07	1,50 0,04	2,30 0,06	11,9 0,51	17,9 0,80
5	Rozskenyér 70 % RL 90,30 % BL 112	4,50 ±0,10	6,80 0,12	1,80 0,06	2,70 0,08	12,2 0,11	18,4 0,17
6	Fehér kenyér BL 80	5,15 ±0,09	7,61 0,13	0,62 0,04	0,92 0,06	6,48 0,13	9,59 0,20
7	Péksütemények BL 55	2,97 ±0,05	4,03 0,06	0,74 0,04	1,00 0,06	4,27 0,10	5,78 0,14
8	Fehér cipó BL 55	1,90 ±0,10	2,80 0,14	0,60 0,05	0,90 0,08	2,40 0,13	3,60 0,19
9	Makaróni (2 to- jásos) TL 50	1,50 ±0,08		1,80 ±0,07		5,20 ±0,16	
10	4 tojásos száraz- tészta TL 50	1,70 ±0,10		2,20 0,11		6,70 0,09	
11	4 tojásos száraz- tészta TL 50	1,30 ±0,03		1,70 0,10		6,50 0,13	
12	8 tojásos száraz- tészta TL 50	2,10 ±0,07		2,00 0,14		15,8 0,33	
13	8 tojásos száraz- tészta TL 50,	1,60 ±0,13		1,80 0,07		12,0 0,43	

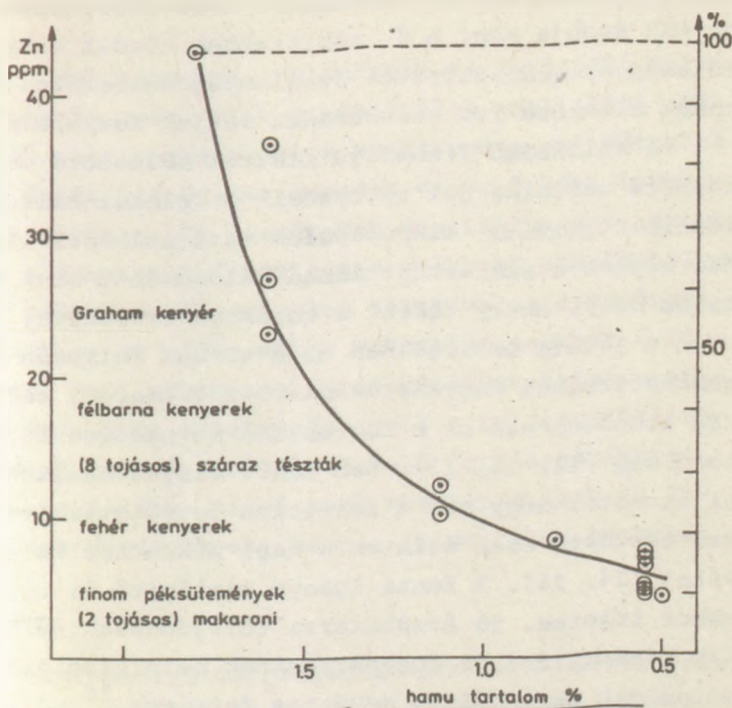
A finom pékárukban a buza eredeti mangántartalmának 15, réz tartalmának 20 és cink tartalmának 10 %-át találtuk meg.

Sütőipari termékek mikrotápelem tartalma

Számos magyar szabvány szerint készített ke-
nyeret, péksüteményt és száraztésztát is megvizsgáltunk.



2. ábra: A malomipari technológia során fellépő réz tartalom csökkenés az egyes termékeknél a hamutartalom és finomítás függvényében 100 % = a kiindulási búza réz tartalma



3. ábra: A malomipari technológia során fellépő cink tartalom csökkenés az egyes termékeknél a hamutartalom és finomítás függvényében
100 % = a kiindulási búza cink tartalma

Általában 6 párhuzamos mintát vettünk és 6 mérés középértékét adjuk meg a standard deviáció fel-tüntetésével. /Ahol a standard deviáció nincs fel-tüntetve, ott kevésszámú párhuzamos minta analizise történt/. A magyar kenyerek általában keverék-lisz-

tek felhasználásával készülnek. A keverési arányt az MSZ szabja meg. A 6. táblázatban közölt kenyérféleségek, szárasztáltak nyersanyag összetételét ennek ellenére itt célszerűnek látjuk felsorolni.

A különböző finomságu lisztek különböző mikrotápelem tartalma jól tükröződik a felhasználásukkal készített pékáruk mikrotápelem tartalmában. A liszt-hez képest a szárasztáltakban különösen a cink tartalom nagy, amely főként a tojásból származik.

A jóléti országokban az évszázad folyamán a gabonatermékek fogyasztásában bekövetkezett csökkenés szűnőben van és a fogyasztás növekedése figyelhető meg /11, 12, 13/. Nem lehet eleget hangsúlyozni azonban, hogy nem a feltétlen fogyasztásnöveléssel tartható csak szinten a napi mikrotápelem felvétel /14, 15/. A fenti igényt kielégítő és ugyanakkor izletes, jó érzékszervi tulajdonságu termékek kialakítása és fogyasztásának befolyásolása a malomipar és sütőipar együttes feladata.¹⁶ Nálunk inkább a termékválaszték bővítése a cél, ezzel állítva döntés elé a fogyasztót, hogy egészséget szolgáló tudatos választással élhessen. A termékválaszték bővítés eredményei - Graham kenyér, barna kenyér, korpa étkezési célra, buzacsira étkezési célra, stb. - jelzik, hogy e téren megtörténtek az első lépések.

Összefoglalás

A gabonamagvak, őrlemények és sütőipari termékek mangán, réz, cink mikrotápelem analizisét végeztük el atomabszorpciós spektrométeren. Két kísérleti őrlés kiindulási anyagát és az őrlési technológia során nyert termékeket analizálva azt kaptuk, hogy a fokozatos finomítás a csökkenő hamutartalommal, csökkenő mikrotápelem tartalmakat eredményez, ugyanakkor az előtermékek mikrotápelemekben feldusulnak. Napi mikrotápelem felvételünk szintentartása érdekében törekednünk kell a teljes kiőrlésű termékek emberi táplálékul való felhasználására, annál is inkább, mivel azok rostanyagokban is lényegesen gazdagabbak, mint a finom fehér termékek.

Summary

Microanalytical measurements were carried out on the Mn, Cu and Zn content of different grains, milling products and bakery products.

Having analyzed the original material of two experimental millings and the products got in the course of milling technology, we found that the progressive refinement and decreasing ash content had resulted decreasing micronutrient contents as well. At the same time the increase of micronutrient content could be observed in the pretreated products. To ensure the needed daily micronutrient level, we should make an effort to utilize the pro-

ducts of whole extraction yield as they are also much richer in fibres than the fine white bakery products.

IRODALOMJEGYZÉK

1. W. Steller: Brot zwischen Verbraucher und Wissenschaft, Mühle, Mischfuttech, Detmold, 116, 12, pp. 157-158 /1979/
2. W. Steller, Brot bleibt Brot. Brotindustrie. Hamburg, 10, pp. 10-13 /1978/
3. W. Steller: Mehr Faserstoffe im Brot - weniger Cholesterin im Blut, Mühle, Mischfuttech, Detmold, 115, pp. 51-52, 795 /1978/
4. W. Seibel: Kleine für die menschliche Ernährung Mühle, Mischfuttech Detmold, 112, 50-51, pp. 669-670 /1975/
5. R.J. Ferretti, O.A. Levander: Effect of mil-ling and processing on the selenium content of grains and cereal products, J. Agric. Fd. Chem., Washington 22, 6, pp. 1049-1051 /1974/
6. M.J. Jones: Trace elements in Human Nutrition the Contribution of Cereals, Cereals F., Wld.St. Paul, 22, 11, pp. 573-578 /1977/.
7. C.P. Czerniejewski, C.W. Shank, W.G. Bechtel and W. B. Bradley: The minerals of wheat, flour and bread, Cereal Chemistry 41, pp. 65-72 /1964/

8. G. Brückner: Die Bedeutung des Brotroggens. Mühle Mischfuttech., Detmold, 113, 40, pp. 554-556 /1976/
9. R. D. Graham: Tolerance of triticales, wheat and rye to copper deficiency, Nature, London, 271, 5645, pp. 542-543 /1978/
10. K.D. Fibian, W. Borchmann, J. Kienemann, D. Gerlach: Kupfergehalt des Winterroggens im Vergleich mit anderen Getreidearten, Wiss. Z. W. Pieck Univ. Rostock, 26, 3, pp. 291-295 /1977/
11. A. Angermann: Brotsorten und Spezialbrote, Mühle Mischfuttech, Detmold, 116, pp. 207-211 /1979/
12. H. Huber: Was kann die Mühle zur Steigerung des Brotverzehrs beitragen? Mühle Mischfuttech, Detmold 116, 13, 167-168, 170-172 /1979/
13. 2. Jugenheimer Diskussionstagung am 22. und 23. März 1979 in Darmstadt, Mühle Mischfuttech, Detmold 116, 13, 169 /1979/
14. B. Thamas: Brot als Ballaststoffträger, Ernährung, Wien, 78, 5, 235-237 /1979/
15. G. Ritzel: Der Brotkonsum bei älteren Menschen - Zur Frage der Bevorzugung bestimmter Brotsorten, Ernährung, Wien, 78, 5, 238-242 /1979/
16. M.M. Tabekhia, R.B. Toma: Macro- and micromineral distribution in bread produced by conventional and continuous /mechanical development methods, Cereal, Chem. St. Paul, Minn 55, 6, 1050-1056 /1978/

A NAPI TÁPLÁLÉKKAL FELVETT MANGÁN, RÉZ, CINK MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE MAGYARORSZÁGON

Murányiné, Szeleczky Annamária

MTA ATOMKI, Debrecen

Korábbi munkáink eredményeképpen rendelkezésünkre állt a magyar lakosság által fogyasztott élelmiszeranyagok teljes skálájának Mn, Cu, Zn mikrotápelem tartalma.^{1,2,3} Ugy találtuk, ezek az adatok alkalmasak arra, hogy segítségükkel a magyar lakosság mikrotápelem felvételét kiszámíthassuk. A felvétel megítélésére más lehetőségeket is ismerünk /egyensúly-vizsgálatok, radiokémiai módszerek/, mi azonban az említett számítási módszert követtük.

Módszer

A számításnál felhasználtuk egyrészt a szerző mikrotápelem analízis eredményeit,^{1,2,3} melyeket Beckman 485 típusu atomabszorpciós spektrofotométeren végzett, másrészt a Központi Statisztikai Hivatal /K.S.H./ kiadványait.^{4,5,6} A statisztikai adatgyűjtés pontatlansága az oka, hogy számításun -

kat csupán becslésnek minősíthetjük. A fogyasztási adatok gyűjtése ugyanis háztartási napló-bejegyzések és kikérdezésre adott válaszok alapján történt. Mindkét esetben fennállhat az elhallgatás, elfelejtés, vagy nem tudás ténye. A statisztika nem számol a háztáji-, és kiskerti termékekkel, de a fel nem használt háztartási hulladékkal sem. A Háztartásstatisztika felmérése 241, 5000-nél népesebb lélekszámu településre, ezen belül 738 népszámlálási számlálókörzetre terjedt ki, 8500 háztartás /nem feltétlenül család/ véletlenszerű jelölése után. A háztartáson kívül fogyasztott mennyiségek felmérési adatai lehetővé tették számunkra az össz-mikrotápelem felvétel kiszámítását. Ugyanakkor, mivel a különböző társadalmi osztályok, ill. rétegek fogyasztását külön is tárgyalja,⁵ lehetőségünk volt a munkásosztály és értelmiség háztartásában és háztartáson kívüli fogyasztása alapján a mikrotápelem felvételek kiszámítása mellett a kapott eredmények összehasonlítására is.

Eredmények

Számításaink eredményét az 1. és 2. táblázatban közöljük - az áttekinthetőség kedvéért - összevont formában. Ezalatt azt értjük, hogy pl. a hus, hús-készítmény rovatban nem soroljuk fel a fogalom körébe tartozó összes kapható húsféleségeket, hanem csupán napi átlagos fogyasztási értékeik összegét

1. Táblázat (Magyar munkásosztály, 1978)

**A HÁZTARTÁSBAN ELFOGYASZTOTT TÁPLÁLÉKKAL FELVETT Mn, Cu, Zn
MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE**

Táplálék	Napi fogyasztás g/nap.fő	Mn felvétel mg/nap. fő	Cu	Zn
Husok, húsélesztmények	159	0,047	0,122	4,676
Tojás (db)	0,60	0,0084	0,003	0,349
Tej, tejtermékek	229,73	0,0076	0,010	0,883
Zsírok, olajok	58,0	0,0002	0,0033	0,022
Sütőipari termékek	255	1,26	0,161	1,595
Malomipari termékek	87,7	0,486	0,191	0,800
Burgonya	125	0,111	0,091	0,344
Hüvelyesek	5,32	0,038	0,035	0,158
Dió, mogyoró, mák, mandula	2,80	0,067	0,026	0,103
Cukor	52,5	0	0	0
Friss és tartósított zöldség	161,1	0,283	0,132	0,535
Friss és tartósított gyümölcs	121,83	0,0971	0,068	0,118
Déligyümölcs	15,7	0,008	0,009	0,011

**A HÁZTARTÁSBAN ÉS A HÁZTARTÁSON KIVÜL (étterem, üzemi étkezdé)
ÖSSZESEN ELFOGYASZTOTT TÁPLÁLÉKKAL FELVETT Mn, Cu, Zn
MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE**

Husok, húsélesztmények	180	0,053	0,138	5,294
Tojás (db)	0,6	0,0084	0,003	0,349
Tej, tejtermékek	243	0,0073	0,010	0,802
Zsírok, olajok	64,2	0,0002	0,004	0,024
Sütőipari termékek	264	1,31	0,167	1,65
Malomipari termékek	101	0,56	0,220	0,92
Burgonya	164	0,15	0,12	0,45
Hüvelyesek	6,69	0,048	0,044	0,20
Dió, mogyoró, mák, mandula	2,96	0,071	0,028	0,11
Cukor	57,2	0	0	0
Zöldségek	187,4	0,323	0,152	0,621
Gyümölcsök	144,9	0,1111	0,0821	0,1391
Élelvezeti szerek összesen	342,95	0,334	0,146	0,343
Összes felvétel (mg/nap.fő)		2,98	1,12	11,0

2. Táblázat (Magyar értelmiség, 1978)

A HÁZTARTÁSBAN ELFOGYASZTOTT TÁPLÁLÉKKAL FELVETT Mn, Cu, Zn
MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE

Táplálék	Napi fogyasztás g/nap.fő	Mn felvétel mg/nap.fő	Cu mg/nap.fő	Zn
Husok, húsélesztmények	144	0,0423	0,115	4,424
Tojás (db)	0,6	0,0084	0,003	0,349
Tej, tejtermékek	257,86	0,0092	0,0125	1,113
Zsírok, olajok	46,4	0,0002	0,0027	0,024
Sütőipari termékek	198	0,945	0,127	1,207
Malomipari termékek	64,9	0,343	0,138	0,600
Burgonya	101	0,089	0,073	0,276
Hüvelyesek	3,26	0,023	0,022	0,097
Dió, ,mogyoró, mák, mandula	2,52	0,061	0,023	0,093
Cukor	48,4	0	0	0
Friss és tartósított zöldség	155,8	0,275	0,1349	0,522
Friss és tartósított gyümölcs	147,4	0,1172	0,083	0,145
Déligyümölcs	22,8	0,012	0,013	0,015

A HÁZTARTÁSBAN ÉS A HÁZTARTÁSON KIVÜL (étterem, üzemi étkezdé) ÖSSZESEN ELFOGYASZTOTT TÁPLÁLÉKKAL FELVETT Mn, Cu, Zn MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE				
Husok, húsélesztmények	184	0,054	0,147	5,653
Tojás (db)	0,63	0,0088	0,0032	0,349
Tej, tejtermékek	278	0,0083	0,011	0,917
Zsírok, olajok	57,8	0,00025	0,0034	0,030
Sütőipari termékek	216	1,0309	0,139	1,317
Malomipari termékek	89,3	0,472	0,190	0,826
Burgonya	172	0,152	0,124	0,470
Hüvelyesek	5,78	0,041	0,039	0,172
Dió, mogyoró, mák, mandula	2,80	0,068	0,026	0,103
Cukor	57	0	0	0
Zöldségek	197,5	0,349	0,172	0,682
Gyümölcsök	183,1	0,140	0,105	0,176
Élekezeti szerek összesen	342,95	0,334	0,146	0,343
Összes felvétel (mg/nap.fő)		2,66	1,11	11,3

mikrotápelem tartalmaik középértékét és az általuk felvett napi mikrotápelem tartalmak összegét. Ugyan-
ilyen módon jártunk el a többi táplálék-féleségnél is.

Eredményeinket az irodalomban ajánlott érté-
kekkel összevetve /3. táblázat/ úgy találtuk, hogy
a mangán és réz mikrotápelemek mindkét társadalmi
osztálynál, ill. rétegnél az ajánlott érték alsó
határa alatt vannak. Cink ellátottságunk még kie-
légitőnek mondható, bár a cink értéke is az aján-
lott érték alsó határán van. Feltűnő, hogy a társa-
dalmi osztályok, ill. rétegek mikrotápelem ellátott-
sága szinte azonos, ami a fogyasztási adatok hason-
lóságából egyenesen következik.

3. Táblázat

A NAPI TÁPLÁLÉKKAL FELVETT MIKROTÁPELEM MENNYISÉGE 1978-BAN MAGYARORSZÁGON

	Mn mg/fő	Cu mg/fő	Zn mg/fő
Irodalomban ajánlott érték (9)	6,4–7,5	2–4	12–15
Számított érték (Munkásosztály)	2,98	1,12	11
Számított érték (Értelmiség)	2,66	1,11	11,3

Érdeemes megvizsgálni azt a kérdést is, hogy a különböző eredetű élelmianyagok milyen arányban járnak a napi mikrotápelem felvételhez. A 4. táblázatban közöljük az erre vonatkozó számításokat.

4. Táblázat

AZ ÁLLATI- ÉS NÖVÉNYI – EREDETŰ ÉLELMIANYAGOK MEGKÖZELÍTŐ SZÁZALÉKOS MEGOSZLÁSA A NAPI MIKROTÁPELEM FELVÉTELNÉL

	Mn	Cu	Zn
Állati eredetű élelmianyagok	2 %	14 %	60 %
Növényi eredetű élelmianyagok	98 %	86 %	40 %
Állati eredetűn belül hus és húskészítmények	76 %	89 %	80 %
Növényi eredetűn belül sütőipari termékek	64 %	40 %	58 %

A 4. táblázat adatainak ismerete feltétlenül szükséges a mikrotápelem felvétel tudatos irányítása és megtervezése szempontjából, ugyanakkor rávilágít arra a tényre is, hogy az egyoldalú táplálkozás a mikrotápelem felvétel káros eltolódásaihoz vezethet/makroelem; mikrotápelem arány tolódik el/. Érdekes feladatnak tűnt régebbi fogyasztási adatok alapján számított mikrotápelem felvételek jelen adatainkkal való összehasonlítása is. Sajnos legkorábbi statisztikai fogyasztási adatok csupán az 1934-38 évekre állnak

5. Táblázat

A LEGFONTOSABB ÉLELMIANYAGOK FOGYASZTOTT MENNYISÉGÉNEK VÁLTOZÁSA 40 ÉV ALATT, ÉS A FOGYASZTÁS VÁLTOZÁSÁBÓL SZÁMITHATÓ NAPI MIKROTÁPELEM FELVÉTEL VÁLTOZÁS

	Hús	Tej	Tojás (db)	Zsíradék	Liszt és rizs	Cukor	Burgonya	
1934 - 38 kg/év.fő	33,9	101,9	93	17,0	147,0	10,5	130,0	
1978 " "	73,8	163,5	313	29,8	118,5	38,4	80,5	
Különbség "	+ 39,9	+ 61,6	+ 220	+ 12,8	- 28,5	+ 27,9	- 69,5	
A különbség meg- felel								A változás a felvételben mg/nap.fő
Mn mg/év.fő	+ 11,7	+ 1,54	+ 2,87	+ 0,04	- 158	0	- 63,8	- 0,56
Cu " "	+ 30,6	+ 2,11	+ 1,02	+ 0,80	- 87,5	0	- 51,0	- 0,23
Zn " "	+ 1171	+ 189	+ 118,2	+ 4,78	- 198	0	- 191	+ 2,95

rendelkezésre Magyarországon. Az 5. táblázatban a 40 év alatt bekövetkezett fogyasztási adatváltozás alapján végzett számításainkat közöljük.

A napi mikrotápelem felvétel 40 év alatt a fogyasztási értékek változása alapján szintén változást mutat. 1978 egy bizonyos napján 0,5 mg-al kevesebb mangánt és 0,2 mg-al kevesebb rézet, ugyanakkor 2,95 mg-al több cinket veszünk fel a táplálékkal, mint 40 évvel ezelőtt. A változás tehát a mangán és réz vonatkozásában elszegényedési tendenciát mutat és ez a felvett mikrotápelemek egymásközi arányában is változást idéz elő.

Összefoglalás

Célunk az volt, hogy a szerző korábbi élelmi-anyag analitikai vizsgálati eredményei, valamint a Központi Statisztikai Hivatal fogyasztási adatai alapján kiszámoljuk a magyar lakosság napi mikrotápelem felvételét három fontos mikrotápelem, a mangán, réz, cink vonatkozásában. Megállapítottuk, hogy cink ellátottságunk /11 mg/nap.fő/ kielégítőnek mondható, bár az ajánlott érték /12-15 mg/nap.fő/ alsó határán van.

A mangán és réz ellátottság már kedvezőtelenebb képet mutat, 3 mg/nap. fő, ill. 1,1 mg/nap.fő értékeivel.

Az elszegényedése két elemnél tendencia jellegű, amint azt a 40 év előtti fogyasztási adatokkal való számításunk mutatja.

Summary

The aim of this study was to estimate the average daily dietary intake of the Hungarian population from Mn, Cu and Zn micronutrients. Practically all important components of the diet of the population have been analyzed in an earlier work of the author. Statistical data of the Central Statistical Office of Hungary about the annual consumption of various food components were utilized in the estimation of the micronutrient intake. The separated data of the Statistical Office for physical workers and for the intelligentsia enabled to estimate the intake of the two classes separately, however the differences in the micronutrient intake were modest. The daily intake is about 11 mg Zn/day. person, and this amount seems to be sufficient as the assumed requirement from Zn is between 12-15 mg/day. person. The situation is less favourable in the case of Cu, the intake of which amounts to 1,1 mg/day. person which seems to be marginal according to international recommendations. The intake of Mn amounts to less than 3 mg/day. person which seems to be again just on the margin of the recommended requirement.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Murányiné, Szeleczy Annamária: A hazai élelmianyagok, mint bioelem források. Egyet. doktori értekezés /1976/
2. Murányiné, Szeleczy Annamária: Hazai élelmianyagok mangán-, réz-, cink- és molibdén tartalmának meghatározása atomabszorpciós spektrofotométerrel. Élelmiszervizsgálati Közlemények XXIII, 202-203, /1977/
3. Murányiné, Szeleczy Annamária: Gabonaneműek mikrotápelem tartalma. MTA DAB kiadvány /megjelenés alatt, 82. jul. 1/
4. A lakossági fogyasztás nemzetközi adatai. " K.S.H. /1980/
5. Háztartásstatisztika 1978. K.S.H. Statisztikai időszaki közlemények 457, 36-37, 40-41, /1979/
6. Magyar Statisztikai Zsebkönyv, K.S.H. Statisztikai Kiadó V. Bpest, 139, /1980/
7. Szalay Sándor, Murányiné Szeleczy Annamária, Antti Alasoini: Investigations on the micronutrient supply of the diet of the population in North Karelia. Acta Alimentaria 11 /1/, 87-101, /1982/
8. National Research Council: Food and Nutrition Board, Recommended Dietary Allowances, National Academy of Sci., Washington, D.C. /198/
9. E.J. Underwood: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Acad. Press, New York and London /1971/

KORSZERŰ MŰSZERES—ANALITIKAI MÓDSZEREK VIZEK, NÖVÉNYEK, TALAJOK MIKROELEMTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

Papp Lajos

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai
Kémiai Tanszék, H—4010 Debrecen

1/ Bevezetés

A mezőgazdasági termelésben és kutatásban új dimenziót nyitottak azok a korszerű műszeres analitikai-kémiai módszerek, melyekkel lehetővé vált a $\mu\text{g/g}$ - ng/g /ppm-ppb/ koncentrációtartományban levő mikroelemek nagypontosságu meghatározása.

Az alábbiakban néhány példán keresztül hívnam fel a figyelmet ennek jelentőségére. A műtrágyázás - több évtizedes - kezdeti szakaszában seholsem alkalmaztak nyomelemadalékokat a műtrágyákhoz, mivel részben kellő analitikai-kémiai módszerek hiányában ismeretlen volt azok koncentrációja, illetve vízben talajban-növényben levő koncentrációviszonya, szerepe. Miután a megfelelő analitikai módszerek több éves, ill. évtizedes késéssel fejlődtek ki, ekkor észlelték a már bekövetkezett súlyos problémákat. Ekkor már a talaj nyomelem-egyensúlyának felborulása következtében a növényeken, a termésen nyomelemhiány-betegségek jelentek meg. Ugyancsak e módszerekkel lehet kimutatni a növény

számára értékesíthető, ill. értékesíthetetlen nyomelemkoncentráció-viszonyt.

Mivel a műtrágyázás kedvezőtlen hatásai - a talajszerkezet romlása, talajok elsavanyodása, nyom- és főelemkoncentrációk kedvezőtlen megváltozása - az egész világon jelentkeznek, ezért új trágyázási koncepciók alakultak ki egyes fejlett mezőgazdaságokban. Ezek az új biointenzív trágyázási módszerek - ahol ismert minőségű és mennyiségű nyomeleket tartalmazó természetes ásványokat, ill. kőzeteket tárnak fel biológiai /bakteriális/ módszerekkel /magában az istállótrágyában/ - eleve megkövetelik a pontos és érzékeny analitikai eljárásokat. E - jelenleg legkorszerűbb - trágyázás, amely mind a talaj szerkezetét, mind mikro- és makroelem egyensúlyát fenntartó, ill. korrigáló, pH-ját optimáló módszer, - mely semmiféle mesterséges adalékot nem tartalmaz - nem képzelhető el a legkorszerűbb analitikai-kémia alkalmazása nélkül. /E módszerrel termesztett gyümölcsök, zöldségek, élelmiszeranyagok a nyugati piacokon 30-50 %-al magasabb áron értékesíthetők./

További példákat lehetne sorolni a csapadék-víz-öntözővíz-talajvíz nyomelemkoncentráció viszonyainak ellenőrzésére, mely a növény nyomelemellátottságának kulcskérdése. A talajban végbemenő fő- és nyomelem migrációk csakis nagypontosságu műszeres analitikai módszerekkel ellenőrizhetők, s végül a növény, a termés analízise hívhatja fel a szakember figyelmét a helyes, ill. helytelen ter-

mesztésre.

2. Előkészítési módszerek műszeres nyomelemanalitikai vizsgálatokhoz

Az alábbiakban a vizsgálandó anyagrendszerek - vizek, növények, talajok - szerint csoportosítom az előkészítési eljárások tárgyalását. Ez azért célszerű, mert az előkészítési módszerek is e rendszereknek megfelelően differenciálhatók, haladván az egyszerűtől /vizes oldattól/ a bonyolultabb /talajrendszerek/ előkészítési módszerek irányába.

2.1. Talaj- öntöző-, csapadék- vizek előkészítése

A talaj és víz kölcsönhatása a tápanyagforgalmat /igy a nyomelemtárgalmat/ illetően részleteiben még ma sem teljesen tisztázott.

Az egymás mellett lejátszódó - rendkívül sok változós paraméterrel rendelkező - közegek olyan reakciókinetikai /egyensúlyi/ problémákat vetnek fel, melyek ismerete nélkül nem tudjuk helyesen értelmezni a talajokban lejátszódó kémiai folyamatokat. Vizsgáljuk meg ezt egy egyszerű talajvíz modellen, melynek nyomelemtartalmát műszeres-analitikai módszerrel kívánjuk meghatározni. Az 1. táblázatban három elemet /Cu, Pb, Fe/ tüntettem fel. Ezen elemek vizes oldatban ionos alakban kerülnek a talajba, s azzal a legkülönbözőbb kölcsönhatásba lépnek.

/1. táblázat/

1. Táblázat

Fémek (Me) előfordulási formái természets vizekben

Szabad ionok	Szervetlen ionpárok	Szerves komplexek, kelátok	Fémkomplexek nagymolekulájú szerves anyaghoz kötve	Fémjaiták erősen diszpergált kolloidok formájában	Kolloidokhoz kötött fémek	Élő szervezetekből származó szerves csapadékként
részecske átmérő példák Cu^{2+} Fe^{2+} Pb^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^+$ Cu CO_3 AgSH $[\text{Cd Cl}]^+$ $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$		Me- lipidek Me- humátok Me- poliszaharidok	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Mn/IV/oxidok Ag_2S	$\text{Me}_2(\text{OH})_n$ MeCO_3 Me S agyagon megkötve, vagy $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Mn(IV) oxidon	

A táblázat adataiból látható, hogy vizes oldatban az analitikus számára egyszerűen meghatározható ionos alakban vannak jelen a nyomelemek. Azok talajba kerülve bonyolult folyamatokon keresztül - /komplexxképződési, kolloid kémiai-, konglomerációs folyamatok eredményeként/ - az analitikus számára elveszhetnek. Ezeket többé olyan reakciókkal melyekkel ionos oldaltból meghatározhatók voltak, lehetetlen meghatározni.

A táblázatban feltüntetett, végeredményeket jelző reakciók közbeeső termékei sem határozhatók meg a szokásos ionreakciók felhasználásával, ill. kellő pontossággal műszeres analitikai módszerekkel sem. Pl. oldatban levő - vízben jól oldódó - fémkomplexek abszorpciós vagy emissziós szinképanalitikai meghatározásánál más abszorbancia, ill. emisszió értékeket nyerhetünk fémkomplexekből, mint egyszerű ionos alakban levő u.azon koncentrációjú fémsó oldatokból.

A fenti példák tehát azt igazolják, hogy *tiszta*, tehát szilárd részecskéket nem tartalmazó, *vagy szűrt talajvizek* esetén is célszerű - műszeres meghatározások előtt - az oldat szirupsűrűre történő bepárlása, s ezt követően az abban levő fémkomplexek, ill. egyéb szerves fémvegyületek roncsolása, azért, hogy azokat a hitelesítő oldatsorozatunkkal azonos, egyszerű ionos vegyületté alakítsuk át. A roncsolást - tapasztalataink szerint - célszerű tömény salétromsav és tömény hidrogénperoxid elegyével végezni. Az eljárás alkalmazásánál először a szirupsűrű maradékhoz annak háromszoros mennyiségét kitevő tömény, szobahő-

mérsékletű salétromsavat adunk, majd 1-2 cm³ tömény hidrogénperoxidot. Amennyiben szobahőmérsékleten nem indul be a gázfejlődéssel járó reakció, akkor a reakcióelegyet olyan mértékben kell melegíteni, hogy enyhe nitrózusgáz és oxigén fejlődést észleljünk. Könnyen roncsolható anyagok esetén előfordulhat, hogy melegítés után olyan hevessé válik a reakció, hogy annak sebességét az edény hideg vízbe állításával csökkenteni kell, egyébként a reakcióelegy kifut. Ezt az elegyet roncsolás után szirupsűrűre kell párolni, majd még kétszer meg kell ismételni a salétromsav - hidrogénperoxid hozzáadást és bepárlást. Ezzel az oldatban levő fémnyomokat nitráttá alakítottuk. Amennyiben a hitelesítő /etalon/ oldatsorozatunk fémnitrátból készült, akkor ezen roncsolt maradék 0,1 mólos salétromsavval ismert térfogatra történő feltöltése után műszeres analitikai vizsgálatokhoz felhasználható, ill. tárolható. Amennyiben a hitelesítő oldatsorozatunk nem nitrát/ok/ból készült, úgy célszerű a roncsolt oldatot a hitelesítő oldatsorozattal azonos anionvá konvertálni. Nitrát oldatsorozatot azért célszerű alkalmazni, mert minden fémnitrát oldható vízben. /Kloridokból az I/a kationosztályba tartozó fémnyomok meghatározása bizonytalan, vagy lehetetlen./

Kolloidokat, szilárd szennyeződések tartalmazó vizek esetén tisztázni kell az analitikusnak, hogy a teljes vízmintából, vagy a szűrt mintából kell-e elvégezni a meghatározást. Amennyiben teljes; te-

hát az oldatban lebegő vagy ülepedő komponensekre is ki kell terjeszteni az elemzést, akkor a mintavétel megtervezésénél, ill. a mintavételnél is célszerű az analitikusnak résztvenni. Nem körültekintő mintavétellel többszáz százalékos hibát lehet elkövetni.

A szilárd részek elemzését - ha azok elővizsgálatok alapján a roncsolásnál alkalmazott roncsoló elegyben nem oldódnak - a víz szűrése után a szilárd /szűrőn maradó/ rész mennyiségének ismeretében a talajvizsgálatoknál leírt módszer /2.3. fejezet/ szerint kell oldatba vinne.

Végül igen fontos a roncsoláshoz használt edények /erlenmeyerek, ill. főzőpoharak/ előkészítése úgy, hogy azok felülete - roncsolás előtt - passzívalva legyen, azaz minimális legyen roncsolás során az edény fémnyomleadása. Erre a célra megfelelőnek látszik az edények előzetes, 2-3-szor történő, tömény salétromsavas főzése. Ennek ellenére elengedhetetlen - a felhasznált vegyszerek miatt is - a vizsgálandó mintával teljesen azonos módon történő vakpróba készítése mind e vizsgálatoknál, mind a 2.2., ill. 2.3. fejezetben tárgyalandó előkészítéseknel.

2.2. Növényi minták előkészítése

Növényi mintáknál azok nedvességtartalma határozza meg az előkészítés első lépését. Nedves min-

táknál alapvető fontosságu azok nedvességtartalom meghatározása. 105 °C-on /vagy más fix hőmérsékleten/ szárítva a mintát, megkapjuk a vizsgálatához - ill. további előkészítéshez - szükséges száraz anyagot. E szárításnál azonban esetenként olyan problémák merülhetnek fel, hogy a növényi minta pl. 105 °C-on történő szárítás hatására folyamatosan /ötször-hatszor történő kontroll szárítás után is/ veszít súlyából. Ez a súlyveszteség azonban ekkor már nem a víztartalom eltávozásából, hanem a termolabilis fehérjék, s egyéb szerves anyagok bomlásából adódik. Ilyenkor a szárítást súlyállandóságig alacsonyabb hőmérsékleten /40-70 °C-on/ vákuumban kell végezni, s az eredmények megadásánál meg kell adni a szárítási módszert.

Légszáraz minták közvetlen elemzése ma már rendkívül háttérbe szorult. A légszáraz súly u.is nem definiálható egyértelműen. Ez esetleg csak akkor alkalmazható, ha a méréskor fennálló hőmérséklet, nyomás, levegőnedvesség tartalom, stb. értékeket ismerjük, s összes mérési eredményünket u.ezen környezeti paraméterek mellett nyertük, de más adatokkal így sem vethetők össze, épp ezért ez kerülendő.

A vízmentesre szárított növényi mintákat megfelelő méretű darabokra kell *aprítani*. Az aprítás mértéke a növény jellegétől függ. Levelek, vékony /1-2 mm átmérőjű/ száraz esetén 5-10 mm-es darabokra, a vastag /5-10 mm átmérőjű fás/ részeket maximum 1 mm-es darabokra aprítjuk. Homogenizálás után

történik ezek *roncsolása*. Előzetesen forró tömény salétromsavval kezelt, majd kétszer desztillált vízzel kimosott száraz $100-250\text{ cm}^3$ -es erlenmeyer lombikba mérjük a száraz minta $1,00-5,00\text{ g}$ -ját. Egy lapos edényt /petri csészét, vagy porcelán tálat/ $3/4$ -ig hideg vízzel töltünk meg, s ezt, valamint a mintát tartalmazó edényt jól szivó vegyifülke alá helyezzük. A mintához lassan hozzáadunk $5-20\text{ cm}^3\text{ cc}$. 63% -os/ nagy tisztaságu /spec.pur./ salétromsavat. Amennyiben a sav hozzáadást heves /nitrózusgáz fejlődési/ reakció követi /pl. levelek, fiatal növényi részek roncsolásánál/, akkor a reakcióelegyet tartalmazó erlenmeyer lombikot gyorsan a hideg vizes edénybe helyezzük, s a reakció sebességét a hőmérséklet beállításával úgy szabályozzuk, hogy az elegy ne fusson ki és a reakció enyhe nitrózusgáz fejlődése közben menjen végbe. Ha a reakcióelegy csakis *könnyen roncsolható* növényi részeket tartalmazott, akkor a szobahőmérsékleten végbement reakció után az oldat kristálytiszta lesz. Ezután cseppenként hozzáadunk $2-3\text{ cm}^3$ 30% -os spec. pur. minőségű H_2O_2 -ot és homokfürdőn szirupsűrűre pároljuk. Majd $0,1$ mólos salétromsavval mérőlombikba mossuk és feltöltjük.

Enymás mellett könnyen és nehezen roncsolható növényi részeket /pl. leveleket és fás szárrészeket/ tartalmazó minták esetén a fás részek szobahőmérsékleten alig, vagy egyáltalán nem roncsolódnak. Ekkor a szobahőmérsékleten befejeződött reakció után az elegyet homokfürdőn melegítjük. Amennyiben a

szilárd részek nem roncsolódnak el az oldat elpárolgásáig /azeotropos salétromsavban/, ekkor újabb tömény salétromsav hozzáadása után ismét melegítjük az oldatot, úgy, hogy a salétromsav hozzáadása után $2-3 \text{ cm}^3$ 30 %-os H_2O_2 -ot is adunk hozzá. A H_2O_2 hozzáadását - esetenként már szobahőmérsékleten - heves oxigénfejlődés kíséri. Ennek megszűnése után homokfürdőn szirupsűrűre pároljuk. Amennyiben ezután is találhatók szilárd részek a reakcióelegyben, akkor azt óvatosan szárazra pároljuk /vigyázni kell: könnyen kifröcsöghet!/, s lehűlés után 10 cm^3 100 %-os /vizmentes! / salétromsavat adunk hozzá. A reakcióelegyet óvatosan /védőálarc alkalmazásával/ fülke alatt melegítjük. Az elegyet felére történő bepárlása után lehűtjük, s ekkor 3 cm^3 30 %-os H_2O_2 -ot adunk hozzá. Ezután hőmérsékletét úgy szabályozzuk, hogy enyhe nitrózusgáz, ill. oxigén fejlődés legyen. Amennyiben szirupsűrűre történő bepárlás után még szilárd részek találhatók az elegyben, a 100 %-os HNO_3 -30 % H_2O_2 -os roncsolást megismételjük. E roncsolási módszerrel - ha a növényi /fás/ részek kellően voltak aprítva - gyakorlatilag minden növény minta elroncsolható.

Végrezer roncsolható növényminták esetén 63 %-os HNO_3 - H_2O_2 -al csak egy /elő-/ roncsolást kell végezni, s utána az 100 %-os HNO_3 -al folytatható. A mintára közvetlenül 100 %-os salétromsavat nem szabad önteni, a könnyen roncsolható részek u. is robbanás-szerűen roncsolódnak.

A fenti HNO_3 - H_2O_2 -os roncsolási módszerek előnye, hogy alacsony hőmérsékleten történnek, így nyomelem veszteség nem lép fel, nem robbanásveszélyes, a keletkezett fémnitrátok vizoldhatók; tehát kristálytiszta oldatot nyerünk /ha szilikátok nem voltak jelen/. Az oldatban levő fémnitrátok ismételt tömény sósavas, kénsavas, vagy foszforsavas bepárlással kloridokká, szulfátokká, vagy foszfátokká konvertálhatók, így bármely műszeres meghatározáshoz használható az oldat.

2.3. Talajminták előkészítése

A 105°C -on szárított, $50\text{--}60\ \mu\text{m}$ maximális szemcseméretre porított, /műanyagszitaszöveten átszitált/, levegő nedvességétől elzárt, ill. exiccátorban tárolt talajmintából végezhető az előkészítés.

E helyen nem térek ki a különböző oldószerekben, ill. oldószerelegyekben /különböző laktát, acetát, stb. pufferekben, komplexonoldatokban/ történő parciális oldásokra, melyeket az idevonatkozó leírások tartalmaznak /1,2/. Kizárólag a talajok teljes oldását - feltárását tárgyalom.

A korszerű műszeres nyomelemanalitikai módszerek érzékenysége nagymértékben függ attól, hogy a meghatározandó nyomelem/ek/ mellett, milyen mennyiségű matrix/ok/ van/nak/ az oldatban. A matrixok koncentráció növekedésével általában rohamosan csökken a nyomelemek meghatározásának kimutatási határa, ill. csökken a hitelesítő egyenes meredeksége,

s így csökken a meghatározás pontossága.

Fentiek mellett egyes műszeres módszerek /pl. atomabszorpciós spektrometria, stb./ bizonytalanul - vagy egyáltalán nem - alkalmazhatók nagyobb /1 % fölötti/ összsókoncentráció esetén. Ezért nagyobb sókoncentrációknál kénytelenek vagyunk higitani az oldatot, annak ellenére, hogy a nyomelemek meghatározása szempontjából ez igen hátrányos.

A 2. sz. táblázatban példaként egy olyan talajminta feltárását mutatom be három különböző módszerrel, mely 1 ppm nyomelemet tartalmaz. Az első módszer a klasszikus káliumhidroxidos feltárás, a második és harmadik módszer az általunk műszeres analitikai eljárásokhoz kifejlesztett /3/ feltárás. /2. táblázat./

A táblázat adataiból látható, hogy a klasszikus káliumhidroxidos feltárásnál 1 g talajhoz 5 g KOH-ot alkalmazva feltárószerként, majd azt semlegesítve, 7,5 g KCl keletkezik. Ha az eredeti talajmintában a vizsgálandó nyomelemkoncentráció 1 ppm volt, akkor a feltárás és semlegesítés eredményeként ennek 7,5 milliószoros mennyisége keletkezik KCl-alakban. Ahhoz, hogy az oldat vizsgálható legyen, pl. atomabszorpciósan, 1 % összsókoncentrációjára kell higitani. Ez azt jelenti, hogy ha a fenti KCl-ot és a talajból keletkezett só koncentrációkat is figyelembe vesszük, akkor az 1,0 g talaj oldatát 1 literre /az eredeti sulynak ezerszeresére/ kell higitani. Eközben azonban az eredeti 1 ppm nyomelemtartalom 1/1000 részére, azaz 1 ppb-

2. Táblázat

Talajminták különböző feltárási módszerei

1 g talajminta

(1 ppm [$\mu\text{g/g}$] nyomelemtartalommal)

Klasszikus feltárás	Kombinált savas-lugos feltárás	Királyvizes-hidrogén-fluoridos feltárás
1 cm^3 telített alkoholos KOH ↓ feltárás 5 g KOH-al ↓ vizes oldás ↓ + $3 \times 5\text{ ml}$ cc HCl ↓ bepárlás ↓ az oldat szűrése ↓ semlegesítés (7,5 g KCl!) ↓ feltöltés 750 cm^3 -re ↓ 0,013 ppm nyomelem az oldatban	$3 \times 2\text{ cm}^3\text{ HF} + 3 \times 0,5\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$ ↓ szűrés ↓ mosás ↓ feltárás 0,1-0,2 g Na_2O_2 -al ↓ oldás ↓ semlegesítés (0,15-0,30 g NaCl) ↓ feltöltés 10 cm^3 -re ↓ 0,1 ppm nyomelem az oldatban	$3 \times 4\text{ cm}^3$ királyviz ↓ Bepárlás, higitás ↓ szűrés, mosás ↓ borasav lúgítása ↓ $3 \times 2\text{ cm}^3\text{ HF} + 3 \times 0,5\text{ cm}^3\text{ HCl}$ ↓ bepárlás ↓ feltöltés 10 cm^3 -re ↓ 0,1 ppm nyomelem az oldatban

re higul, mely már nem határozható meg lángtechnikás atomabszorpciós módszerrel.

Az általunk kidolgozott 2. sz. eljárásnál rendkívül csekély mennyiségű Na_2O_2 -ot használunk a HF-os füstölés utáni maradék-szilikátok oldásához; így nyomelemtartalomra nézve mintegy egy nagyságrenddel töményebb oldat nyerhető. Amennyiben semmiféle fémkationt nem kívánunk bevinni a talajmintába /pl. alkáli meghatározás is szükséges/, akkor az általunk kidolgozott harmadik módszert célszerű használni.

2.4. A teflon bombás feltérési módszer

Ma az egyik legkorszerűbb előkészítési eljárás, mely bármilyen szárazsú minta /növény, talajd, stb./ nyomelemveszteségmentes feltérására használható. Előnyei: relative gyors szennyeződésmentes feltérás, /30-60 perc/minta/, kristálytisza oldat nyerhető. Hátránya: a berendezés költséges /10-20.000 Ft/egy db teflon bomba/; s ha nagy sorozatban kell végezni a feltérást, sok - 10-20 db-berendezés kell hozzá. Erre nézve igen sok irodalmi adat található.⁴⁻¹⁰

3. Műszeres analitikai módszerek

A 2.1. - 2.4.-ben tárgyalt előkészítési eljárások eredményeként vizek, növények és talajok esetén egyaránt a vizsgálandó nyomelemek enyhén savas, vizes oldatát kell kapnunk. A műszeres analitikai vizsgálatoknál tehát nagyrészt eliminálódik az, hogy viz-, növény-, vagy talajmintából indultunk ki. Továbbra is eltérésként jelentkezik azonban a különböző minőségű és mennyiségű matrixok hatása, valamint a várható nyomelemek mennyisége. Ezek azonban nem olyan különbségek, melyek indokolnák e minták oldatainak származásuk szerinti megkülönböztetését azon szempontból, hogy más-más műszeres analitikai módszert kellene alkalmazni ezek vizsgálatához.

Az alábbiakban elsősorban a legújabban kifejlesztett azon *analitikai atomspektroszkópia módszereket* foglalom össze, melyeknek *elsődleges szerepük van a mezőgazdasági kémiai nyomelemanalízisnél.*

A 3. sz. táblázatban láthatjuk a különböző atomabszorpciós, és az optikai atomemissziós módszerek összehasonlító teljesítményadatait.

/3. táblázat/

A táblázat adatainak értelmezéséhez az alábbi kiegészítések szükségesek.

3. Táblázat

*Néhány fém kimutatási határa emissziós és atomabszorpciós
módszerrel*

Elem vegyjele	Kimutatási határ ppm-ben	
	Atomemissziós (ICP) ^x	Atomabszorpciós (lángtechnikás) ^{xx}
Ag	0,005	0,005
Al	0,02	0,2
As	0,1	0,4
B	0,002	35
Ba	0,002	0,2
Ca	0,001	0,005
Cd	0,001	0,002
Co	0,001	0,02
Cr	0,005	0,008
Cu	0,005	0,002
Fe	0,005	0,02
K	0,1	0,004
Mg	0,0001	0,0005
Mn	0,001	0,002
Mo	0,005	0,1
Na	0,005	0,001
Ni	0,01	0,02
Pb	0,05	0,02
Se	0,05	0,2
Si	0,03	0,5
Ti	0,02	0,4
V	0,005	1,0
Zn	0,001	0,001

x ARL Quantoplasma kiadványa alapján (Edition 2805—6 D) Switzerland

xx W.J. Price: Atomabszorpciós spektrometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.

3.1. Atomabszorpciós módszerek

Az elemzések időtartamát figyelembe véve fontos, hogy az atomabszorpciós módszerek mind *monoelemesek*, így az egyes elemek a műszer újabb és újabb hullámhosszuságra történő átállítása után határozhatók meg. Nagy mintaszám esetén 1-1 elem szekvens meghatározása - különösen az automata mintaváltók alkalmazásával - igen meggyorsítható. A legkorszerűbb mikroprocesszoros készülékeknél a különböző elemek egymást követő meghatározása is automatizálható. Így az előkészített mintaoldatból 1-1 elem 1 percnél rövidebb idő alatt határozható meg, s egyik elemről a másikra történő áttérés is csupán 2-3 percet vesz igénybe. Ezek alkalmazása ott és akkor célszerű, ha rutinjellegűen kell ismert elemeket, várhatóan ismert mennyiségben meghatározni. A grafitküvettás /elektrotermikus atomizációs/ változata ma a legolcsóbb áron nyújtja az egyik legérzékenyebb meghatározást mintegy 40 elemre. E módszer hátránya azonban a relative nagy $\pm 10\%$ szórás, s ha automata mintaváltó és adagoló nincs a berendezéshez, e módszer igen lassú. /A lángtechnikás vizsgálat idejének kb. öt-tízszere-se./

A rutinelemzésekhez nem szükséges magasan kvalifikált szakember, azonban egy-egy új vizsgálati módszer kidolgozásához nagy szinképelemzési gyakorlattal rendelkező szakember szükséges. A készülékek költségigénye relative alacsony. Rutinelem-

zési célra már 15-20.000 dollárért felszerelhető egy 5-10 elem vizsgálatára alkalmas atomabszorpciós laboratórium.

3.2. Optikai emissziós szinképanalitikai módszerek

Az emissziós szinképelemzési módszer felfedezésétől /1870-től/ e század közepéig magasan kiemelkedő volt a nyomelemanalizisben. Előnye volt az, hogy *multielemes*, azaz egyetlen szinképfelvételből az összes fémes /ujabban nemfémes/ elem minőségi és mennyiségi elemzése elvégezhető. Hátránya volt korlátozott érzékenysége $/10^{-3} - 10^{-4} \% = 1-10 \text{ ppm}/$, valamint jelentős elemzési hibája $/\pm 5-10 \% /$.

Az atomabszorpció megjelenésével e módszer mintegy 15 éven át kissé háttérbe szorult. Az utóbbi 5-10 évben azonban mind érzékenysége, mind pontossága tekintetében tulszárnyalta az atomabszorpciós technikákat, s e mellett az az óriási előnye megmaradt, hogy multielemes, valamint egyes változatai /iv, üregkatód, sikkatód, lézer, stb./ szilárd, elektromosan nem vezető /pl. talaj, növény, stb./ minták közvetlen elemzésére is alkalmazhatók.

Az érzékenységből és pontosságból elért rendkívül nagymérvű javulás elsősorban az emissziós sugárforráskutatások eredményeinek, illetve a mikroelektronika és a fotoelektromos jelátalakítás fejlődésének köszönhető.

Az alábbiakban a ma legfontosabb néhány kor-

szerű optikai emissziós szinképanalitikai sugárforrás elvét, alkalmazási területét és teljesítményadatát ismertetem.

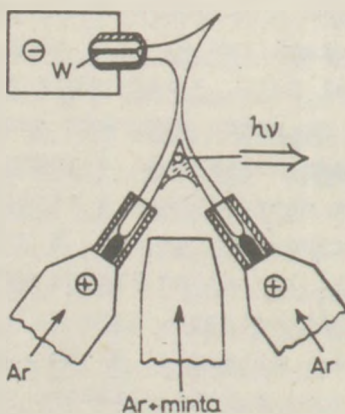
3.2.1. Induktív csatolt plazma (ICP) sugárforrás

Minegy 15 évvel ezelőtt jelentek meg az első közlemények e sugárforrásról. Öt év óta külön nemzetközi folyóirata /ICP Newsletters/ van. Ez már önmaga jelzi nagy térhódítását, s évente több ezer irodalmi közlemény lát napvilágot e sugárforrásról. Elve az, hogy egy nagyfrekvenciás /rádiófrekvenciás/ generátorról - mely általában 27,2 MHz-en működik - 1-4 KW teljesítményt csatolnak ki egy 2-3 menetű tekercsbe. E tekercsbe koncentrikus kvarcporlasztót helyeznek. Ennek segítségével argon gázzal porlasztják a vizsgálandó oldatot. A porlasztógáz mellett stabilizáló, ill. hűtő argon gázáramról is gondoskodni kell. A kicsatolt nagyfrekvenciás teljesítmény az argon atomokat gerjeszti, ill. hosszú élettartamu metastabilis argon atomok jönnek létre, melyek energiájukat a vizsgálandó atomoknak adják át, gerjesztvén azokat. E plazma hőmérséklete 6-11.000 K. Így olyan kitűnő hatásfoku gerjesztést tudunk biztosítani, hogy a 3. táblázatban látható kimutatási határokat érnük el. E sugárforrás megfelelő automatikával ellátott emissziós spektrométerhez csatolva + 0,5 %-os relatív szórással szolgáltat 1-2 percenként 20-40 elemről elemzési

eredményt. E sugárforrás és generátor beszerzési ára jelenleg kb. 10-20.000 \$. /A spektrométer 50.000 \$./ Működése annyira automatizált, hogy kezelése középszintű képzettséggel rendelkező szakembert igényel. Új módszerek beállítása, kidolgozása, az eredmények ellenőrzése azonban magasan kvalifikált szakembert igényel. Meg kell említeni, hogy üzemeltetése költséges, mivel speciálisan nagy-tisztaságu /import/ argonból percenként 15-20 litert fogyaszt.

3.2.2. Fordított Y plazma

A klasszikus egyenáramú ivnek olyan változata, amelynél két anódot és egy katódot képeztek ki az 1. ábrán látható módon.



1. ábra

Fordított Y plazma sugárforrás elvi rajza

Az ivet 7- 20 amper egyenárammal tápláljuk, s a vékony kb. 2 mm átmérőjű grafit anódokat és volfram katódot argon áram védi az oxidációtól. A minta oldatát a két anód között létrejött nagy plazmanyomású térbe porlasztjuk. A módszer előnye az ICP-vel szemben, hogy igen olcsó, egyszerű tápfeszültségforrást igényel, s igen tömény; 20 %-os! oldatok is vizsgálhatók /ez az egyetlen eljárás, amelynél a feltáráskor bevitt, ill. az alapanyagban lévő nagymennyiségű matrix irodalom szerint¹¹ nem zavar/. Kimutatási határa gyakorlatilag azonos az ICP-vel, üzemeltetése azonban jóval olcsóbb a csekélyebb mennyiségű és kisebb tisztaságigényű argon használata miatt. A sugárforrás beszerzési ára is jóval olcsóbb. Tapasztalatokkal még nem rendelkezünk, mivel jelenleg beüzemelés alatt áll az első hazai fordított Y plazma sugárforrás.

3.2.3. Elektrotermikus gerjesztés

6 éve jelent meg az első közlemény a grafitcsőben végzett elektrotermikus atomemissziós vizsgálatokról.¹² Ezt követően rohamosan növekedett a közlemények száma. E módszer széleskörű alkalmazása - véleményem szerint - nagy lehetőségeket ígér.

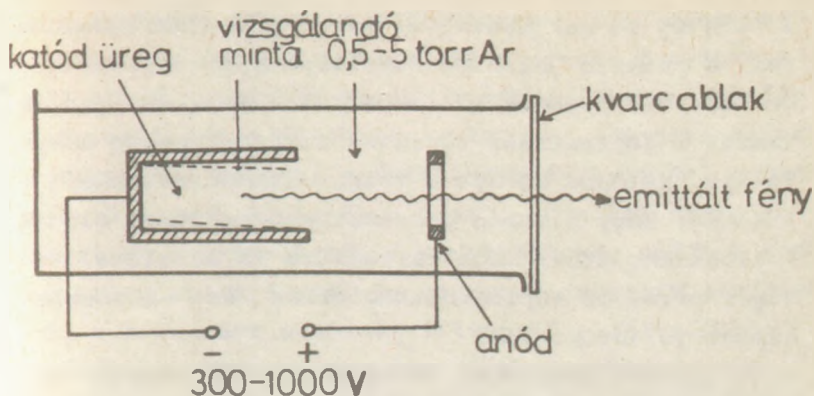
Kivitelezése gyakorlatilag megegyezik az elektrotermikus /grafitküvvettás/ atomabszorpciós atomizálóval. Az elemzésekhez alkalmazott nagy pontossággal programozható hőmérsékletek azonban el-

térőek előzőtől. Ennél a módszernél a grafitcsövet 2800 - 3400 °C-ra fűtjük a gerjesztési periódusban. E módszernél u.is a bevitt atomok optimális gerjesztése a cél, előzőnél pedig éppen az, hogy alapállapotú szabad atomok keletkezzenek, de azok ne gerjedjenek. Ezen eljárás tipikus mikromódszer. A felhasznált mintamennyiség 10-50 mikroliter. A csepp e tört részéből egyszerre - egymás mellett - kb. 10 másodperc expozíciós idő alkalmazásával 40-50 elem határozható meg ppm-ppb koncentráció-tartományban. Hazánkban 1-2 ilyen berendezés működik, s az elkövetkező évek döntik el ezek gyakorlati használhatóságát.

A készülék ára és üzemeltetési költsége jóval alacsonyabb, mint az ICP, ill. fordított Y plazma sugárforrásé.

3.2.4. Üregkatód sugárforrás

Az üregkatód sugárforrás igen réginek számít az emissziós szinképelemzésben. Az első közlemények¹³ mintegy 25 éve jelentek meg. A sugárforrásban lejátszódó részfolyamatok azonban még ma sem teljesen tisztázottak, s így ennek optimalálása is a jövő feladata. Ennek elve, hogy néhány száz Pascal argon-nyomású térben egy fenékfurattal ellátott katódhenger belső felületére visszük a vizsgálandó anyag 1-2 mg-nyi mennyiségét /1. 2. ábra/, vagy az oldatot e felületen szárazra pároljuk.



2. ábra

Üregkatód sugárforrás elvi rajza

Az eddig ismertetésre került eljárásoknál ez az első szilárd próbás - tehát oldást nem igénylő - módszer /pl. talajok közvetlenül vizsgálhatók/.

Az üvegcsőben elhelyezett tű vagy gyűrű alakú anód és katód közé 300-1000 V egyenfeszültséget kapcsolunk, s ekkor 10-500 mA áram folyik át a sugárforráson. Ennek hatására a kis nyomású nemesgáz atomok ionizálódnak, s a pozitív töltésű Ar-ionok a katódból kiszakított vagy elpárologtatott vizsgálandó anyag részecskéit gerjesztik. E módszer előnye a ciklikus gerjesztés, azaz a katód felületére vitt anyag onnan elvileg nem távozik. Míg a klasszikus iv-, ill. szikragerjesztésnél többszáz mg minta 10-60 mp alatt eltávozik, az iv-, ill. szikraközből, s annak csupán 0,001 %-a ionizálódik, ill. emittál; e módszerrel az 1 mg minta akár

1 órán át is gerjeszthető, mivel a katódüregben marad. E módszer jelenleg általában ppm nagyságrendben történő meghatározásokhoz alkalmas, de igen intenzív a fejlesztési törekvés az érzékenység növelésére. Különös előnye a felsorolt módszerekkel szemben, hogy nehezen gerjeszthető nemfémes elemek /halogének, stb./ meghatározására is alkalmas. A sugárforrás és tápfeszültségforrás ára előzőekhez képest jelentéktelen.

A fenti módszerek elsősorban arra hívják fel a figyelmet, hogy az optikai emissziós szinképelemzés - az új sugárforrás fejlesztések eredményeként - kilépett a közel 20 éves stagnálás állapotából, s újra a legnagyobb teljesítményű nyomelemanalitikai módszerek élvonalában áll, ill. fejlődése további lehetőségeket nyújt.

3.3. Röntgenemissziós szinképelemzés

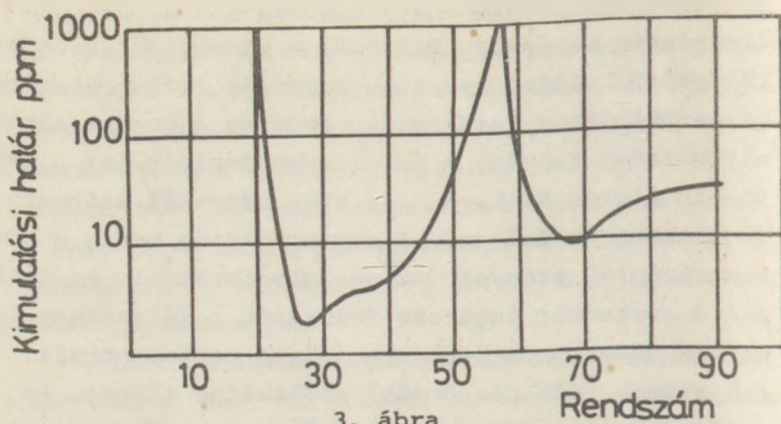
A módszer REA /röntgenemissziós analízis/, ill. angol rövidítéséből adódóan RFX /röntgen fluorescent X-ray analysis/ rövidítéssel ismert az irodalomban.

Két változata van. A klasszikus módszernél a minta gerjesztését /primer sugárzás előállítását/ volfram vagy nikkel anódu röntgen csővel, az újabb berendezéseknél különböző izotópokkal /pl. J127/ végzik. A szekunder - tehát mintától származó /fluoreszcens/ - sugárzás felbontását illetően szintén

két rendszer ismert a hullámhossz-, ill. energia-diszperzív rendszer. Előzőnél a rácsot forgatva a különböző hullámhosszuságú sugárzás soller blendén keresztül jut a detektorra. Ismerve a monokromátor elfordítási szögét, a detektoron észlelt jel a megfelelő elemek K, L, M, ... stb. héjaitól származó vonalakhoz rendelhető. A csucsmagasság pedig a koncentrációval arányos. Az energiadiszperzív rendszer-nél a szekunder sugárzás félvezető /általában 'Ge/Li/ detektorra jut, s e jeleket sokcsatornás /általában 1026 csatornás/ analizátor elemzi, és grafikus, ill. alfanumerikus displayn történik a jelek, ill. az elemek vegyjeleinek és a hozzátartozó koncentrációknak a megjelenítése.

E módszer különös jelentősége és előnye az agrokémiai analízisben 'abban áll, hogy előkészítés nélkül akár *in vivo* fő- és nyomelemanalízis végezhető vele. /Pl. egy növény tenyészedényben történő növekedése során figyelemmel kísérhető a növény egyes részeiben az elemkoncentrációk változása./ A módszer hátránya nyomelemzésnél, hogy érzékenysége erősen rendszámfüggő. A kimutatási határok és a rendszám összefüggését a 3. ábrán láthatjuk.

Amint a 3. táblázat és ezen grafikon adatainak összevetéséből látható, az optikai emissziós színképanalitikai módszerek esetenként 3-5 nagyságrenddel érzékenyebbek, de azok mind roncsolásos módszerek. Előzőek nagy koncentrációk - főkomponensek - meghatározására korlátozott pontosságuknál fogva nem annyira alkalmasak, mint a röntgenemissziós



3. ábra

Röntgenemissziós meghatározások érzékenységének összefüggése a rendszámmal

módszer. A komplett berendezés beszerzési ára közel azonos, mint az optikai emissziós spektrométerek ára, azaz 40-60.000 \$. Csak magasan kvalifikált szakembertől várható megbízható analízis.

3.4. Egyéb műszeres analitikai módszerek

Szerényebb anyagi lehetőségekkel rendelkező laboratóriumokban, kissé időigényesebben, esetleg kissé korlátozott kimutatási határral és az elemek nem olyan széles spektrumára, mint a 3.1. - 3.3. pontokban felsoroltak, végezhető agrokémiai nyomelemzés. Ezek közül az alábbiakat emliteném.

3.4.1. Molekulaabszorpció (spektrofotometriás) módszerek

A legegyszerűbb látható spektrofotometriás módszerek létjogosultsága ma is fennáll. Különösen kiterjesztették ezek alkalmazhatóságát és érzékenységi határát a Merck cég által nyomelemanalitikai célra kifejlesztett vegyszerek¹⁴ és recepturák. A 4. táblázatban a mezőgazdasági kémiai analízisben fontosabb néhány nyomelem meghatározási paramétereit láthatjuk. /4. táblázat/

Amint a táblázat adataiból látható, ezen egyszerű, olcsó készüléket igénylő módszerrel igen sok nyomelemzési feladat megoldható, esetenként olyan érzékenységgel és pontossággal, mint a bonyolult, drága készülékekkel.

3.5. Elektrokémiai módszerek

E területen elsősorban a polarográfia korszerű változatait emlitem. A kitűnő magyar gyártmányu/ Radelkis OH-104/ négyszöghullámu polarográf-fal nagy pontossággal $\pm 2 \%$ és nagy érzékenységgel határozható meg a nyomelemek egy része. E módszerrel az 5. táblázatban felsorolt elemek meghatározása célszerű. /5. táblázat/

A fenti előkészítési és műszeres vizsgálati módszerek csupán rövid áttekintést kívántak adni azon korszerű lehetőségekről, melyeket a modern me-

4. Táblázat

Néhány fémion fotometriás színreakciója

Fémion	Reagens	Közeg	Hullámhossz, nm	Koncentrá- ció ppm
Al^{3+}	Aluminon Oxin	Vizes; pH 5 $CHCl_3$; pH 5	525 390	0,04–0,4 2–12 0
Ca^{2+}	Murexid	vizes; pH 12	506	0,1–1,2
Co^{2+}	1-nitrozo-2- -naftol	vizes; pH 8	365	0,05–2
Cr^{2+}	ditizon	CCl_4 ; pH 2	545	0,01–1,0
Fe^{2+}	1,10-ferri- trollin	vizes; pH 4	510	0,5 –5
Fe^{3+}	KSCN Szulfoszali- cilsav	vizes; pH 1 vizes; pH 1-4	490 500	0,1–5 0,04–5
Hg^{2+}	ditizon	CCl_4 ; H_2SO_4	485	0,05–0,4
K^+	Na-tetrafe- nilborát	CH_3CN	266	2–30
Mg^{2+}	Titánsárga	vizes; pH 4	530	0,1–1,2
Pb^{2+}	ditizon	CCl_4 ; pH 9	520	0,05–0,4
Zn^{2+}	ditizon	CCl_4 ; pH 8	530	0,1–1,0

OLDAT	+0,2	0	-0,2	-0,4	-0,6	-0,8	-1,0	-1,2	-1,4	-1,6	-1,8	-2,0	-2,2	-2,4 V
semleges	Fe^{2+} IO_3^-	Cu^{2+} O_2 Cu^{2+} Cu^{2+}	Ti^{4+} UO_2^{2+} Fe^{3+} Fe^{3+}	Sn^{2+} Cr^{3+} Pb^{2+} Ti^{3+} Cr^{2+}	In^{3+} Eu^{3+} Li^{+} Eu^{2+} Cr^{3+}		UO_2^{2+} Zn^{2+} NO_2^- H_2O_2 IO_3^-		Fe^{2+} NO_2^- Co^{2+} Co^{3+}	Yb^{3+} Ce^{3+} Mn^{2+} BrO_3^-	Al^{3+} BrO_3^-	Ba^{2+} Ra^{2+}	Rb^{+} NH_4^+ Sr^{2+} Na^{+} Cs^{+}	K^{+} Ca^{2+} Li^{+} $\text{N(CH}_3)_4^+$
savanyú	Fe^{3+} IO_3^- Sn^{2+}	TeO_3^{2-} SeO_3^{2-} BrO_3^- O_2 Sb^{3+} Cu^{2+} UO_2^{2+} Ti^{3+} Sn^{2+}	SO_2 Sb^{3+} Sn^{2+} Sn^{2+}	WO_3 Ti^{3+} Ti^{3+} Pb^{2+} Sn^{2+} ReO_4^- Ti^{3+}	Cr^{3+} VO_3^- H_2O_2 Ti^{3+}		Ni^{2+} Zn^{2+}		Co^{2+} Fe^{2+}	Cr^{2+} Mn^{2+}				
1n lúg		O_2		Cu^{2+} Mn^{2+} Ti^{3+}	Au^{3+} Sn^{2+}	Pb^{2+} Fe^{3+} Fe^{2+}	Cd^{2+} CrO_4^{2-}	H_2O_2 IO_3^- In^{3+} Sb^{3+}	Au^{+} ReO_4^- Co^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+}	VO_3^- Mn^{2+} BrO_3^-		Cr^{2+} Ba^{2+}	Cs^{+} Na^{+} Sr^{2+} K^{+} NH_4^+	Ca^{2+} $\text{N(CH}_3)_4^+$ Li^{+}
1n NH_3 - 1n NH_4Cl		O_2		Cu^{2+} Cu^{+} CrO_4^{2-}	Fe^{3+} Co^{3+} Ti^{3+}		Cd^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+}	Mn^{2+} Cr^{2+}				
1n KCN							Pb^{2+}	Sb^{3+} Cd^{2+} Co^{2+}	Au^{+} Ni^{2+} Mn^{2+}					
0,1m piridin + 0,1n piridin-klorid		Cu^{2+}		Cu^{+}			Ni^{2+} Cr^{3+} Co^{2+}							
0,03m trietanol- amin + lúg			Cu^{2+}	Sn^{2+} Br^{3+}	Ti^{3+} Pb^{2+} Sn^{2+}	Cd^{2+} Sb^{3+}	As^{3+} IO_3^-	Zn^{2+}						
tartarát (citrát)	savanyú 0,3 m tartarát lúgos	Cu^{2+}	Sn^{2+} Fe^{3+} Fe^{2+} Ti^{3+} Pb^{2+}	Cd^{2+} Sb^{3+}	As^{3+} IO_3^-	Zn^{2+}								
1n KCNS		Cu^{2+}	Cu^{+} Ti^{3+}	Ni^{2+}	Zn^{2+} Co^{2+}									
0,5m Na_2F_2		Fe^{2+} Cu^{2+} Rh^{3+} Bi^{3+}	Sn^{2+} Pb^{2+} Ti^{3+}	Cd^{2+} Sb^{3+} SeO_3^{2-}	Rh^{3+} Ni^{2+} IO_3^-	Zn^{2+} TeO_3^{2-} Ir^{3+} Mn^{2+}								
Anionok SO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-	N_3^- Cl^- CN^- OH^- I^-	Br^- SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CN^-	S^{2-}									

1 N kalomelektrodán mért félépítő-potenciálok

1 - 0,1 N KHF₂
 2 - 2N KOH + tartarát
 3 - kloridok

4 - 0,1 N KOH
 5 - 0,1 N Na₂SO₄
 6 - telített CaCl₂

7 - 1 N KOH
 8 - borkősav vagy
 citromsav
 9 - 0,1 N BaCl₂,
 CaCl₂, SrCl₂

10 - 0,1 N LaCl₃ + 0,1 N BaCl₂
 11 - 8 N HCl
 12 - 0,1 N KOH vagy NaOH

13 - 0,5 N NH₄Cl + 0,5 N NH₄OH
 14 - 1 N Na-oxalát
 15 - 0,1 N NH₄Cl

16 - 10 N HCl
 17 - -2,7 V-ht

! - ionok b-válása
 ! - ionok redukciója
 ! - ionok oxidációja

Z - redoxiépítő
 ! - a lépés kezdete

zőgazdasági nyomelemanalizis az analitikai kémiával szemben támaszt, s melyekkel az analitikusnak célszerű élni.

Végül azon gondolatot kell a nyomelemanalitikusnak magáévá tenni, hogy a költséges és kitűnő érzékenységgű, pontosságu műszerek csakis akkor szolgáltatnak megbízható eredményeket, ha a minta kézhezvételétől a kijelzett eredmény feldolgozásáig annak lényegi kémiáját /mintavételt, előkészítést, zavaró hatásokat, stb./ helyesen értelmezzük.

Összefoglalás

A Bevezetésben a korszerű műszeres analízis mezőgazdasági elemzéseknél betöltött szerepével, annak fontosságával foglalkozom.

A továbbiakban a csapadék-, talaj- és öntözővizek, majd a növények, s végül a talajok előkészítési /roncsolási, feltárási, dusicítási/ eljárásait ismertettem.

Végül a korszerű műszeres analitikai eljárásoknál alkalmazott készülékeket, ezek teljesítményadatait, valamint a metodikák elvét közlöm. Ezen belül az emissziós és atomabszorpciós szinképelemzést, a röntgenfluoreszcens elemzést, valamint a spektrofotometriát, továbbá néhány fontosabb elektrokémiai módszert tárgyalok.

Zusammenfassung

Der Verfasser bespricht die modernste chemische-analytische Methode in dem Agrochemie. Er erörtert die Methode der Vorbereitungen der Wässer, der Pflanzen und der Böden /Erreichungen, sauerisch-alkalisch Aufschlüssen usw./.

Er beschäftigt die Bestimmungen der Hauptkomponenten und Spurenelementen mit der spektrochemische Methode.

In diesem Rahmen bespricht die Spektrophotometrische Methode, die flammtechnischen und elektrothermischen Atomabsorptionsmethoden, die Emission-spektrochemische Anregungs-methoden /zB. ICP plasma, Inverted Y plasma, Elektrothermische-anregungsmethode Hohlkathode, Röntgen-fluorescencien usw./ und die Anwendung in dem Agrochemie.

IRODALOMJEGYZÉK

1. M.L. Jackson: Soil Chemical Analysis /USA/ Prentice-Hall Inc. /1958/
2. L.M. Walsh, J.D. Beaton: Soil Testing and Plant Analysis /USA/ Madison /1973/
3. Papp L., Dózsa A.: XXII. MSZEV Kiadvány, 241-245. oldal, Salgótarján /1979/

4. F.J. Langmyhir and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 43, 397 /1968/
5. F.J. Langmyhir and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 43, 508 /1968/
6. F.J. Langmyhir and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 45, 157 /1969/
7. F.J. Langmyhir and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 47, 371 /1969/
8. F.J. Langmyhir and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 50, 515 /1970/
9. S.H. Omang and P.E. Paus: Anal. Chim. Acta, 56, 393 /1971/
10. Bock, R.: Aufschlussmethoden der anorganischen und organischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. /1972/
11. Spectrametrics Gyártmányismertető CH-1006 Lausanne /Svájc/
12. O. Littlejohn, J.M. Ottaway: Analyst, 104, 208-223 /1975/
13. F.T. Birks: Spectrochimica Acta, 6, 169 /1954/
14. J. Fries, H. Getrost: Organische Regenzien E. Merck, Darmstadt /1975/



Analitikai kémiai vizsgálatokhoz
szerves illetve szervetlen anyagok
nyomelemvesztégmentes roncsolásához
illetve feltárásához

T E F L O N B O M B A,

továbbá bármilyen típusú

ATOMABSZORPCIÓS SPEKTROMÉTERHEZ
(importkiváltás céljából)

ELEKTROTERMÍKUS ATOMIZÁLÓ
(grafitküvette)

és ehhez szükséges

PROGRAMOZHATÓ ELEKTRONIKUS TÁPEGYSÉG

készítést vállalja a:

MATERIALTESZT GMK
Debrecen
Tanácsköztársaság u. 47. I. em.

KLTE 83-1027

2128 | X