

Az élelmiszerekbe került mérgező anyagok szétválasztási módszerei

KOVÁCS JÓZSEF, GYARMATI LÁSZLÓ ÉS DÁVID GÁBOR

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete és Magyar Néphadsereg Egészségügyi Szolgálat

Érkezett: 1961. augusztus 16

A toxikus kémiai anyagokkal szennyeződött élelmiszerek vizsgálatakor feladat a mérgező anyagok, vagy bomlástermékeik szétválasztása (izolálása), azonosítása, esetleg mennyiségi meghatározása.

E dolgozat keretében az egyes mérgező anyagok csoportosítási lehetőségeivel, az izolálási eljárásokkal foglalkozunk, de kiegészítésként bevezetőben meg kell említenünk néhány az elemzési módszerekkel kapcsolatos általános szempontot is. A vegyipar gyors fejlődése során a megismert mérgezőhatású vegyületek száma több tízezerre tehető és ezek jelentős részéhez a lakosság is hozzáférhet (gyógyszerek, növényvédő-, rágcsálóirtó-szerek stb.), nehéz feladatot jelent és nagy gyakorlatot igényel élelmiszerszennyeződés esetén a mérgező anyag pontos meghatározása. Figyelembevéve, hogy ezeknek a mérgező vegyületeknek jelentős része a szerves vegyületek csoportjába sorolható és elemzésükre nem áll rendelkezésünkre egy olyan jól kidolgozott eljárás, mint amilyen az ionok elválasztására és azonosítására, az egyes vegyületek megkeresése sokszor hosszú időt igényel.

A toxikus szennyeződések vizsgálatát még jobban nehezíti az, hogy a szennyeződött élelmiszerek különböző összetételűek lehetnek (nagy víz, vagy zsírtartalommal) és ezek természetes alkotórészei is zavarhatják az egyes kimutatási eljárásokat.

Ez indokolja egy olyan szétválasztási eljárás kidolgozását, amellyel lehetséges a szennyező anyagok egy-egy nagyobb csoportjának izolálása, majd ezt követően esetleges tisztítási eljárások alkalmazása után a kersett vegyület azonosítása. Az ilyen irányú elemzési munka megkezdése előtt mindenesetre szükség van némi tájékozódásra, hogy ismerve az esetleg már kifejlődött mérgezési tüneteket, bizonyos vegyületcsoportok kizárásával célirányos analitikai kutatómunkát végezhesünk.

A toxikus kémiai vegyületek kémiai és fizikai tulajdonságainak figyelembevételével még a múlt században kidolgoztak *Stas* (2) és *Otto* (3) egy elválasztási rendszert, amely azóta is alapul szolgál a mérgező vegyületek ilyenirányú analitikai vizsgálatához.

Az utóbbi időben többen közöltek különböző szétválasztási és csoportosítási eljárásokat, így meg kell említenünk *Kay* (4), *Thienes*, *Haley* (5), *Jacobs* (6) *Gonzales* és *Umberger* (7) munkáit.

Mi a legátfogóbb és gyakorlati szempontból is aránylag könnyen kivitelezhető *Gonzales* és *Umberger* által közölt elválasztási rendszert ismer-tetjük a következőkben.

A toxikus kémiai anyagokat a következő főbb csoportokba sorolják:

- I. Gáz-halmazállapotú mérgek.
- II. Vízgőzzel illó szerves és szervetlen mérgek.
- III. Vízgőzzel nem illó szerves mérgek.
- IV. Szervetlen mérgek.

I. Gáz-halmazállapotú mérgek

Gyakrabban előforduló gáz-halmazállapotú mérgező anyagok a következők:

Arzénhidrogén	Kéndioxid
Foszforszénhidrogén	Kénhidrogén
Foszgén	Nitrozus gázok
Halogénezett szénhidrogének	Szénhidrogének
Hidrogénianid	Szénmonoxid

E gázok kimutatása többnyire a szennyeződés helyén vett levegőmintákból történik, de lehetséges, főként szennyezett levegőjű helyiségek esetében, egyes élelmiszerek felületén megkötődött gázok (mérgező anyagok) kimutatása is. Az ilyen típusú szennyeződések esetén rendszerint érezhető az élelmiszerek felületén idegen szag, esetleg felületi színváltozás is látható, így az egyes szennyező anyagokra egyszerűbb leoldás, kigőzölgetés után is végezhetünk vizsgálatokat.

II. Vízgőzzel illó szerves és szervetlen mérgek

Az e csoportba tartozó mérgező anyagok részben savanyú közegből, részben lúgos közegből vízgőzzel kidesztillálhatók.

A vizsgálat végrehajtásához mindkét esetben a vizsgálandó anyagot homogenizáljuk (pl. aprítás után mozsárban) kb. 50–100 g-nyi mennyiségét vizes oldatban elkeverjük és borkősavval vagy kénsavval kb. pH 3-ra, lúgosítás esetében nátriumhidroxiddal pH 8–9 értékre állítjuk be. Ezután a mintegy 200 ml össztérfogatú vizsgálandó anyagból vízgőzdesztillációval 50–100 ml-t ledesztillálunk. (A habzás elkerülése végett célszerű pár csepp oktilalkoholt vagy parafinolajat cseppenteni a vizsgálandó anyaghoz.)

a) *Savanyú közegben vízgőzzel illó mérgek:*

Aceton	Kantaridin
Acetaldehid	Krezol
Alkoholok	Kis molekulású zsírsavak
Anilin	Kloral
Benzin	Klórozott naftalin
Benzol	Naftalin
Cianidok	Naftol
Dinitrobenzol	Nitrofenol
Éter	Nitrobenzol
Fenolok	Pidin
Foszfor (sárga)	Toluol
Formaldehid	Triklóretilén

b) *Lúgos közegben vízgőzzel illó mérgek:*

Alifás és aromás aminok (primer, szekunder, tert.)	Klorál
Ammonia	Kloroform

III. Vízgőzzel nem illó szerves mérgek

Ez a csoport a legjelentősebb, idetartoznak majdnem az összes szerves eredetű mérgek. Az e csoportba tartozó vegyületek savanyú és lúgos tulajdonságai, valamint oldhatósági viszonyai alapján további alcsoportokba sorolhatók:

1. Savanyú közegből éterrel és (vagy) kloroformmal kirázható mérgek. Ezeket a vegyületeket viszonylagos kémiai jellegük alapján a következőképpen lehet szétválasztani:

a) Éterből, kloroformból nátriumhidrogénkarbonát-oldattal kirázható: erősen savanyú jellegű mérgek.

b) Éterből, kloroformból híg nátriumhidroxid-oldattal kirázható: közepes erősségű savanyú jellegű mérgek (fenolok).

c) Éterből, kloroformból sem nátriumhidrogénkarbonáttal, sem nátriumhidroxid-oldattal ki nem rázható mérgek: semleges vegyületek.

2. Lúgos közegből éterrel és (vagy) kloroformmal kirázható mérgek: bázikus jellegű vegyületek.

3. Ammóniás közegből kloroform-alkohol eleggyel kirázható mérgek: amfoter jellegű vegyületek.

E három alcsoporton kívül még kell említenünk még a kisebb jelentőségű oldhatósági differencián alapuló szétválasztási lehetőségeik alapján a következőket:

4. Vízben, alkoholban oldódó, de éterben, kloroformban nem oldódó mérgek.

5. Vízben oldódó, alkoholban, éterben, kloroformban nem oldódó mérgek.

6. Vízben, alkoholban nem oldódó, csak speciális oldószerekben oldódó mérgek.

1. Savanyú közegből éterrel és (vagy) kloroformmal kirázható mérgek:

a) erősen savanyú jellegűek

Acetilszalícilsav

p-aminobenzoésav

Fenokinolinkarbonsav (Atophan)

Fenilbutazolidin

Oxálsav

Savureid alapú altatók (pl. Albroman)

Szalícilsav

b) közepes erősségű savanyú jellegűek

Barbitursav-származékok

Hidantoin-származékok (pl. Diphedan)

Fenilbutazolidin

c) semleges vegyületek

Acetanilid

Amidazofen

Antipirin

Digitoxin

Fenacetin

Fenilszalícilat

Glutarimid-származékok (Noxyron)

Hidantoin-származékok

Koffein

Koniin. HCl.

2. Lúgos közegből éterrel és (vagy) kloroformmal kirázható mérgek: Alkaloidok:

Atropin

Bručin

Etilmorfin

Hidrokodein

Kinidin

Kodein

Szolanin

Sztrichnin

Szintetikus nitrogéntartalmú bázisos szerves mérgek:

Aminoketonok (pl. Spiractin, Mideton)

Fenilpropilamin-származékok (pl. Aktedron, Centedrin)

Fenmetrazin (Gracidin)

Promazinok és származékaik (Hibernal, Pipolphen)

Szuprasztin

Tolazolidin-származékok

3. Ammóniás közegből kloroform-alkohol eleggyel kirázható mérgek:

Brucin Kodein Sztrichnin

Digitalis Morphin Teobromin

Dihidromorfinon Procainamid Teophyllin

4. Vízben, alkoholban oldódó, de éterben, kloroformban nem oldódó mérgek: Szulfanilamid (Deseptyl)

Szulfadiazin

5. Vízben oldódó, alkoholban nem oldódó mérgek (Pl. Ricin)

6. Vízben, alkoholban nem oldódó, csak specialis oldószerekben oldódó mérgek:

Antu (Alfa-naftil-tiourea) dioxanban vagy glikolban Szulfapiridin (Superseptyl) híg savban vagy lúgban

IV. Szervetlen mérgek

1. Illó fémek

2. Nem illó fémek

3. Nem fémes elemek és anionok

Az e csoportokba tartozó mérgező anyagok elválasztási módszerei általában jól ismertek, de ezenkívül lehetőség van arra is, hogy megfelelő gyors módszerek alkalmazásával a szennyezett élelmiszerek előzetes roncsolása után sőt bizonyos esetekben roncsolás nélkül és közvetlenül végezhesünk vizsgálatokat az egyes mérgező anyagok jelenlétének megállapítására.

Az elválasztási rendszerre vonatkozó általános megjegyzések:

1. A közölt táblázatos — egy-egy jellemző csoportba — felsorolt vegyületekkel kapcsolatban meg kell említenünk, hogy nem törekedtünk teljes ségre. Így elsősorban az egyes vegyület típusok jobban ismert reprezentánsait és hazánkban könnyebben hozzáférhető fajtáit soroltuk fel.

2. E felsorolás — külön csoportosításban nem tartalmazza az összes rovarirtó-, permetező-, csávázó-, növényvédőszeret. Ezek kémiai tulajdonságaiknál fogva ugyanis nemcsak egy-egy csoportban jelenhetnek meg. Másrészt ezekkel történt szennyeződés esetén gyakran — az alkalmazott vizsgálati módszertől függően, közvetlenül a szennyezett anyagban is kimutathatók. Ezekre az anyagokra érvényes kimutatási módszerek zömében egy felületi leoldást vagy legfeljebb egy szerves oldószeres — előzetes — kirázást igényelnek.

3. A táblázatokból látható, hogy az egyes csoportok és alcsoportok között nem vonható éles határ. Bár gondosan végrehajtott részletes elválasztás esetén minden csoportban a megjelölt anyagok nagyobbik része mutatható ki, de főként kvantitatív meghatározáskor figyelembe kell vennünk, hogy a keresett vegyület egy része esetleg más csoportba is átment.

4. A szétválasztási rendszer összes fázisait nem minden esetben szükséges végigvizsgálni, csak akkor, ha előzetesen semmiféle tájékoztatást nem kaptunk a várható anyag minőségére vonatkozóan.

Célirányos analitikai munka végzése esetén, tehát bizonyos vegyületcsoport kimutatására irányuló vizsgálatok alkalmával, részletes szétválasztás nélkül is elérhetjük a keresett vegyület meghatározását (pl. egy savanyú, vagy lúgos közegből történő szerves oldószeres kirázás után). Ilyenkor azonban a vízgőzdesztilláció elhagyása miatt számos vízgőzzel illó vegyület is előfordulhat az extraktumban, az a meghatározást zavarhatja. Így jellemző példaként megemlíthető, hogy savanyú közegben történő kirázás esetén fenolokat, míg lúgos kirázáskor a nikotint találjuk meg az extraktumban.

5. A szétválasztási rendszer aránylag hosszadalmas és látszólag bonyolult menete ellenére — főként az utóbbi években — sokkal előnyösebb és célravezetőbb, mint korábban. A régebben ismert és pl. a gyógyszerkönyvek által előírt azonosítási próbák ugyanis, aránylag nagyobb mennyiségű és jobban tisztított anyagot igényeltek, ezzel szemben elsősorban a papirkromatográfia e területen elterjedt alkalmazása az azonosítást nagymértékben megkönnyíti és nemegyszer az előzetes, hosszadalmas tisztításra sincs mindig szükség.

Az általunk alkalmazott vizsgálati módszer.

a) A vizsgálandó anyag előkészítése:

A rendelkezésre álló anyag és a várható szennyező anyag mennyiségétől függően kb. 50—100 g-ot használunk fel egy vizsgálathoz.

A lemért szennyezett anyagot gondosan homogenizáljuk. E célra jól alkalmazhatók a különböző turmix-készülékek, de aprítás és mozsárban, homokkal, vagy anélkül történő eldörzsölés is megfelel. A homogenizált anyagot két részre osztjuk:

egyik részletet a szerves,
másikat a fémi szennyeződések (roncsolás nélkül, vagy roncsolás után)

kimutatására használjuk fel.

Az előkészítési eljárást illetően azonban meg kell említenünk, hogy az előforduló specialis igénytől függően ez módosulhat.

Néhány példát kívánunk megemlíteni:

Mérgezett leves esetében a vizsgálat előtt a bennelevő burgonyát és tészta különválasztottuk és így hajtottuk végre a vizsgálatot.

Házi-állatok megmérgezésére a szennyezett hús felületéről vett mintát vizsgáltuk elsősorban.

Gyümölcsök vizsgálatakor felületi tisztítást (mosást) hajtottunk végre és így két részre választva külön vizsgáltuk a termést és a mosóvizet.

b) Szennyező idegen anyag elválasztása:

Olyan esetben, amikor a részletesen közölt elválasztási eljárást követjük, a megfelelően homogenizált mintát kevés vízzel elkeverjük, hogy jól kezelhető legyen és azután hajtjuk végre az egyes frakciók elválasztását. Gyakrabban előfordul azonban, hogy csak a vízgőzzel nem illó szerves mérgek vizsgálati módszereinél ismertetett módon járunk el.

Általában savanyú, vagy lúgos közegből kivonjuk kloroform, éter, alkohol, vagy ezek keverékével, esetleg specialis oldószerekkel az idegen anyagot és a kapott oldószeres részt vizsgáljuk.

Vizsgálandó minta

Savanyítás HCl vagy H₂SO₄-al | :Kongó-papírra sav:|
Kirázás éterrel ^{és} vagy kloroformmal

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Savanyú és semleges vegyületek

Bázisos és amfoter vegyületek

Kirázás 4%-os NaHCO₃-al

Lugosítás NaOH-al.
Kirázás éter vagy kloroformmal

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Gyenge és közepes erős-szerű savak
semleges vegyületek

Erős savak

Bázisos vegy.

Semlegesítés HCl-al.
Lugosítás [pH 8-8,5] NH₄OH-al

Savanyítás HCl-al.
Kirázás éter vagy kloroformmal

Kirázás kloroform-alkohol eleggyel

Kirázás 10% NaOH-al.

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Erős savak

Kiönthető!

Semleges vegyületek

Savanyítás HCl-al.
Kirázás éter vagy kloroformmal

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Közepes és gyenge savak

Kiönthető!

Oldószeres fázis

Vizes fázis

Amfoter vegyületek éterben nem oldó bázisok.

Éterben és kloroformban nem oldó vegyületek

— Kloroformos kirázás azért szükséges, mert bizonyos anyagok éterben rosszul, vagy egyáltalán nem oldódnak (pl. difenilhidantoin, koffein) viszont figyelemmel kell lennünk arra, hogy egyes bázisos vegyületek sósavas, vagy kénsavas sói is kloroformmal könnyebben extrahálhatók.

— Bázisos és amfoter jellegű vegyületek elválasztásához pH 9–9,5 értéknél vízzel nem elegyedő benzol, butanol, etilacetát felhasználásával érhetünk el jó eredményeket.

— Nagyobb zsírtartalmú anyagoknál, ha lehetséges közvetlen alkoholos kioldást alkalmazunk, ha nem, akkor előzetesen kloroformot használunk, majd az így kapott oldószeres részt bepároljuk és utána alkohollal ismételt kioldást végzünk és ezt használjuk a vizsgálathoz, vagy közvetlenül, vagy újabb bepárlás után. Az oldószeres rész bepárlásakor azonban ügyeljünk arra, hogy ne emelkedjék fel nagyon a hőmérséklet, mivel ilyenkor esetleg bekövetkezhet egyes vegyületek bomlása.

— Külön kívánjuk megemlíteni az olyan eseteket, amikor pl. valamilyen műanyaggal érintkezett élelmiszer esetében kell megmondani, hogy történt-e esetleg valamilyen kioldás, került-e idegen anyag az adott élelmiszerbe. Ilyenkor előkészítésnél célszerű az élelmiszer összetételét figyelembevéve megfelelő oldatokkal (pl. konyhasó, cukor, stb.) előzetes tárolást végezni, majd a kapott oldat éteres, vagy oldószer keverékkel történő kirázása után a vizsgálatot végrehajtani. (E kérdéssel a vizsgálati módszerek tárgyalásakor még részletesen foglalkozunk.)

Az egyes toxikus kémiai anyagok szétválasztási módszereivel kapcsolatos általános irányelvekhez befejezésként még annyit kívánunk megjegyezni, hogy az előkészítés minden tekintetben igazodjék a vizsgálati eljárás igényeihez.

IRODALOM

- (1) 4/1957. IX. 5./ EÜ. M. sz. rendelet
- (2) *Stas Z.: Ann. 84, 379, (1954)*
- (3) *Otto F. J.: Ann. 100, 39, (1956)*
- (4) *Kay S.: Handbook of Emergency Toxicology.*
(Ch. Thomas Publ.) 1954, 24–41.
- (5) *Thienes C. H. ed Haley Th. J.: Clinical Toxicology.* (H. Kimpton London) 1955, 283–387.
- (6) *Jacobs M. B.: The Chemical Analysis of Foods and Food Products.* (D. Van Nostrand Company Canada) 1958, 248.
- (7) *Gonzales Th. A., Vance M., Helpen M., Umberger Ch. J.: Legal Medicine and Toxicology.* (Appleton-Century, New-York) 1954, 1045–1146.