

Elem tartalmi vizsgálatok az Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézetben

Kovács Béla – András Dávid – Fekete István

Debreceni Egyetem Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma, Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet, Debrecen
kovacs@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

Az elemek szerepe egészségünk biztosításában, fenntartásában vitathatatlan. Egy részük nélkülözhetetlen a szervezet – akár emberi, állati vagy növényi – helyes működéséhez, más részük mérgező hatások miatt betegségek kiváltó okai. A szervezet ásványi anyag készletét az élelmiszerek biztosítják, amihez csak kis hányadban járul hozzá az ivóvíz, tehát az élelmiszereken keresztül felvehető elemek mennyiségének ismerete elengedhetetlen és folyamatos vizsgálatokat igényel, akár a minőségbiztosítás akár a táplálkozástudomány területét tekintve.

A spektroszkópiai készülékek fejlődésével egyre kisebb koncentrációk határozhatók meg, ezáltal egy-egy minta elem-összetétele egyre pontosabban és részletesebben megadható. A kapott eredmények az eddigi ismeretek elmélyítése mellett olyan új tapasztalatokkal szolgál, amely a komplex biológiai rendszerek működésének egyre alaposabb megértését segíti.

Élelmiszereink minőségét a teljes termelési folyamat határozza meg, tehát a mezőgazdasági termelésnél kezdődik és ezért az elem tartalmi vizsgálatok gyakran a talaj – növény – (állat) – élelmiszer teljes láncra terjednek ki és ennek köszönhetően ezen a területen is érvényesül a „Fork-to-Farm” azaz az „Asztaltól a szántóföldig” elv.

A Debreceni Egyetem Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézetében (DE AGTC MÉK ÉMMI) zajló elem tartalmi mérések története az 1980-as évekig nyúlik vissza és az akkori Regionális Műszerközpont biztosított hátteret a vizsgálatoknak. A fokozatos fejlődés, fejlesztés során 1988-ban beszerzett induktív csatolású plazma atom-emissziós spektrométer (ICP-AES), az atomabszorpciós- (FAAS) és láng-emissziós spektrométerekhez (FES) viszonyítva kiemelkedőbb teljesítmény-jellemzői mellett, az elemek szélesebb körét tette vizsgálhatóvá. A műszerpark lépést tartva az elemanalitikai technikák fejlődésével 1998-ban bővült egy korszerűbb ICP-AES, és 2004-ben az ICP-AES-hez képest három nagyságrenddel érzékenyebb induktív csatolású plazma – tömegspektrométerrel (ICP-MS). Az Intézetben folyó vizsgálatokat 2011 óta saját ICP-AES és ICP-MS készülékek biztosítják.

Kulcsszavak: elem tartalom, elem tartalom-vizsgálat

SUMMARY

The role of chemical elements to ensure and promote our health is undisputed. Some of them are essential for plants, animals and human, others can cause diseases. The major source of mineral constituents is food, drinking water has a minor contribution to it, so the knowledge of elemental intake through food is crucial and needs continuous monitoring and by this way it promotes the food quality assurance and dietetics.

With the evolution of spectroscopic methods increasingly lower concentrations could be determined, so the elemental composition of a sample could be more precisely and fully described. Due to the results the gathered knowledge up to the present is supported and new observations can be done helping us to understand such complex systems as biological organisms are.

The quality of a food is determined by the full process of its production, consequently it starts with agricultural production so elemental-analysis usually cover the whole soil – plant – (animal) – food chain, by this way the „Fork-to-Farm” precept is true in elemental analysis field also.

The history of elemental analysis in the University of Debrecen, Centre for Agricultural and Applied Economic Sciences, Faculty of Agricultural and Food Sciences and Environmental Management, Institute of Food Processing, Quality Assurance and Microbiology goes back to 1980s when the so called Regional Measurement Central gave the background for research. The continuous deployment resulted in an obtain of an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) in 1988, which extended the scope of examinations due to its excellent performance characteristics compared to flame atom absorption (FAAS) and flame emission spectrometers (FES). The instrumental park retain up to date correlate to the developing analytical techniques due to acquiring a newer ICP-AES in 1998 and an inductively coupled plasma mass spectrometer in 2004 – which sensitivity is three order of magnitude better compared to ICP-AES. The Institute supports the work with its own ICP-AES and ICP-MS since 2011.

Keywords: element content, elemental analysis

BEVEZETÉS

Az elem tartalmi vizsgálat, mint minden analitikai feladat több munkafolyamatból áll. A reprezentatív mintavételt követi a minta előkészítés – ami fizikai (őrlés, aprítás, homogenizálás) és kémiai (oldás, feltárás, elválasztás, kivonás, dúsítás vagy hígítás) műveleteket is magában foglal, majd a mérésre alkalmas formába (halmazállapot, mátrix) hozott minta az adott célnak megfelelő (elemek köre, koncentrációja, minőségbiztosítás) elemzése után az adatok értékelésével dől el a vizsgálat sikeressége.

Az egyes részfolyamatok módszereinek a teljes folyamathoz kell igazodniuk: a rendelkezésre álló készülék teljesítmény jellemzői meghatározzák a vizsgálható elemek körét és azok mérhető koncentrációit, amihez a minta előkészítésnek illeszkednie kell és mivel a mai berendezések precizitása miatt az elemzések hibájának 95%-a róható a minta előkészítés műveleteire (Mester és Sturgeon, 2003), ezért a legmegfelelőbb módszer használata szükséges.

Az elemek csoportosítása

Az emberi szervezetet felépítő elemeket két csoportba oszthatjuk biológiai hatásuk alapján:

Esszenciális elemek vagy biogén elemek

Egy elem esszencialitása azt jelenti, hogy fiziológiai hiány lép fel az étrendből történő elvonásával, amely az elem pótlásával helyreállítható, továbbá az adott elemhez egyedi biokémiai szerep rendelhető (Reddy, 2005). Négy csoportba sorolhatóak (Malone, 2007):

- szerkezet kialakító elemek (C, H, N, O),
- makroelemek (Na, K, Ca, Mg, P, S, Cl), az emberi szervezet tömegének 0,005%-ánál nagyobb mennyiségben vannak jelen (Csapó és Csapóné, 2003), illetve naponta 50 mg-nál nagyobb mennyiség bevitele szükséges (Hajós, 2008),
- mikroelemek (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, Cr, Se, Ni, F, I), tömegük az emberi szervezetben 50 mg/kg alatt van (Csapó és Csapóné, 2003), illetve naponta 50 mg-nál kisebb mennyiség bevitele szükséges (Hajós, 2008),
- ultramikroelemek: azon elemek tartoznak ide, melyek csak részlegesen kulcsfontosságúak (Al, As, B, Ba, Br, Cd, Cs, Ge, Hg, Li, Pb, Rb, Si, Sb, Sn, Sr, Ti, W) (Hajós, 2008).

Előnyös hatással nem rendelkező elemek (pl. ritkaföldfémek)

Az előbbi csoportosítás azonban a kutatási eredményekkel folyamatosan változik: a szelén esszencialitása az ezredforduló után vált bizonyítottá, míg a kadmium és ólom állatkísérletekben hasonlóan nélkülözhetetlen elemeknek bizonyultak, de funkcionalitásukat az emberi szervezetben még nem sikerült igazolni; továbbá a felosztás organismusonként változik – például a bőr számos növény számára esszenciális (Hajós, 2008).

A tényleges biológiai hatás azonban koncentráció és speciesz, azaz vegyérték- és/vagy vegyület-függő; például a szelén keskeny koncentráció-tartományban hat kedvezően, s felette toxikusságot mutat, az arzén pedig szerves vegyületben, mint az arzenobetain nem okoz mérgezést, a szerves arzenit-, illetve arzenát ionokkal ellentétben (LD50 14 és 20 mg/kg) (Cornelis, 2005).

Élelmiszerek elemtartalmának meghatározása

Mintaelőkészítés

Az elemanalitikai vizsgálatokat valamilyen minta-előkészítési eljárás előzi meg, bár néhány technika esetében ez csak a fizikai műveleteket jelent melyeknél, a minta alkotóinak oldatba vitele szükségtelen (neutronaktivációs analízis – NAA, röntgen-fluoreszcenciás spektroszkópia – XRF). A kémiai előkészítés elhagyása miatt a kontamináció esélye kisebb, a mintaelőkészítés időt nem igényel és nincs elemvesztés, a NAA és XRF hátránya viszont, hogy a kalibráláshoz standard referencia mintákra van szükség, a magas szervesanyag tartalom pedig összetett spektrális zavarásokat okoz.

Az elterjedtebb optikai spektroszkópiai módszerek elsődlegesen oldatos módszerek, néhány speciális min-

tábeviteltől eltekintve (pl. lézerabláció). Az elemek oldatba viteléhez a szerves anyagokat eloxidáljuk és a felszabaduló elemek oldásához megfelelő közeget biztosítunk.

A szerves anyagok eltávolítása történhet:

- Hamvasztással: A hagyományos hamvasztás egyszerűbb, de ha a vizsgálandó elemeket nézzük, elsősorban a makroelem-tartalom meghatározás előkészítő művelete, ugyanis a mineralizációhoz alkalmazott 400–700 °C-on a mikroelemeknél és ultramikroelemeknél (As, Se, Ni, Cr, Cu, Hg) veszteség lép fel szublimációjuk miatt. Az elem-vesztés kiküszöbölésére zárt rendszerű, oxigén atmoszférás roncsoló edények is elérhetőek. A kapott ásványi maradékot általában sósav, esetleg salétromsav oldattal oldják.
- Savas roncsolással: Az oxidációt tömény ásványi savakkal (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄) és oxidálószerrel (H₂O₂, K₂S₂O₈), illetve ezek keverékeivel végezzük. Az oldást HF és HCl segítségével tehetjük teljessé. A roncsolás maximális hőmérsékletét nyílt terű esetben a savkeverék forráspontja (salétromsav: 120 °C, kénsav: 380 °C), zárt rendszerű roncsolásnál a roncsoló edény anyaga korlátozza. Az alacsonyabb hőmérséklet miatt nyílt rendszer mellett csökken az elillanó elem veszteség, ami a zárt rendszer alkalmazásával elhanyagolhatóvá válik.

ICP technikáknál a salétromsav az előnyösebb roncsolószert, mivel a felsorolt ásványi savak közül a salétromsav okozza a legkevesebb spektrális zavarást, ezáltal javítva az elemek kimutathatóságát, valamint a többi ásványi savval összehasonlítva több elem oldatba vitelére képes.

Az elemtartalom meghatározás kimutatási határait nagymértékben befolyásolja a felhasznált vegyszerek, eszközök és az ioncserélt víz tisztasága, javítva ezzel a háttér-koncentrációkat.

Analitikai módszerek

Elemanalitikai célra a kémiai elemzés minden módszer alkalmas, a leggyakrabban – előnyeiknek köszönhetően – atom-spektroszkópiai módszereket alkalmaznak, ezek:

- atomabszorpciós spektrometria (láng, vagy elektrotermikus atomizálás; F-AAS illetve ETA-AAS),
- atomfluoreszcens spektrometria (AFS),
- emissziós szinképelemzés (láng-, ICP emisszió; FES, ICP-AES),
- valamint az egyre elterjedtebb szerves-tömegspektroszkópiát (ICP-MS).

Az egyes technikák összehasonlítását az 1. táblázat tartalmazza.

ELEMANALITIKAI VIZSGÁLATOK AZ ÉMMIBEN

Mintaelőkészítés

A korábban említett roncsolási módszerek mindegyikére van lehetőség, azonban csak a nedves roncsolást alkalmazzuk, mivel az előkészített minták elemzése makro- és mikroelemekre valamint ultramikro-ele-

mekre is kiterjed, a hamvasztó-szekrényt (Nabertherm L9/11 típus) csupán hamutartalom-meghatározásra használjuk.

1. táblázat

Atomspektroszkópiai módszerek jellemzői

	F-AAS	ETA-AAS	FES
Mérhető elemek száma/elemzés(1)	1	1	1
Kimutatási határ(2)	1–100 µg/L	0,10–10 µg/L	10–100 µg/L
Mintaigény(3)	> 5 ml	< 1 ml	> 5 ml
Beruházási költség(4)	++	+++	+
Üzemeltetési költség(5)	+	++	+
	AFS	ICP-AES	ICP-MS
Mérhető elemek száma/elemzés(1)	1	~70	~70
Kimutatási határ(2)	0,10–10 µg/L	0,10–10 µg/L	0,001–1 µg/L
Mintaigény(3)	~ 5 ml	> 5ml	~ 5ml
Beruházási költség(4)	+++	++++	+++++
Üzemeltetési költség(5)	++	++++	+++++

Table 1: Properties of atom-spectroscopic methods
Measured element/acquisition(1), Limit of detection(2), Sample need(3), Investments costs(4), Operating costs(5)

Nyílt rendszerű salétromsavas – hidrogén-peroxidos roncsolással (Kovács et. al., 1996) LABOR MIM OE-718/A típusú elektromos blokkroncsolóban egyszerre maximum 50 minta készíthető elő 50 és 100 ml-re kalibrált kvarcövekben. A roncsolás időtartama 2 óra, hőmérséklete 120 °C körüli.

Ha a teljes feloldáshoz erélyesebb körülményekre van szükség (pl. magas zsirtartalmú minták) Milestone Ethos Plus teflonbombás mikrohullámú roncsolóban is készítünk elő. A hőmérsékletprogramot, az ajánlott

minta- és roncsolószerszermennyiséget a gyártó módszer- gyűjteményéből adott élelmiszerre, növényi-anyagra választjuk ki. A maximális alkalmazható hőmérséklet 260 °C, egy roncsolás 50 percet vesz igénybe, melyből 20 perc a lehűtési fázis, azonban egyszerre csak 10 minta kezelhető.

A minták előkészítésekor nagy tisztaságú ioncserélő vízzel (18 MΩ cm, Millipore Corporation) és forráspont alatt desztillált salétromsavval dolgozunk (Milestone SubPur/DuoPur).

Elemanalitika

A jelenleg rendelkezésre álló készülékekkel makro-, mikro- és ultramikro elemek is mérhetőek, ezek:

- Carl Zeis AAS5 láng-atomabszorpciós készülék,
- ThermoFisher Scientific iCAP 6300 ICP-OES,
- Thermo Fisher XSeries II kvadrupól ICP-MS.

Mivel az ICP-AES mintánként 40–50 elem mérését végzi, ezért az atomabszorpciós készülék használatára csak kivételes esetben van szükség, az ICP-MS pedig az iCAP 6300 kimutatási határa alatti koncentrációk mérését teszi lehetővé, főként arzén, kobalt, molibdén, ólom, kadmium, nikkel és szelén elemeknél.

Az elem-specieszeket nagynyomású-folyadékromatográf és ICP-MS kapcsolással C18-as és anioncserélő (Hamilton PRP-X100) oszlopokkal választhatunk el.

Korábbi elemtartalmi kutatások

A rendelkezésre álló eszközökkel élelmiszerek széles köre vonható vizsgálat alá, amint azt az Intézetben elem-tartalom vizsgálatok területén született hallgatói diplomamunkák (2. táblázat) és doktori disszertációk (3. táblázat) mutatják.

2. táblázat

Vizsgált élelmiszerek és az eredményekből született diplomadolgozatok

Italok(1)	Gyógynövények elemtartalmának meghatározása és értékelése Teák ásványi- és antioxidáns tartalmának összehasonlítása és táplálkozástudományi értékelése Kóla ízű szénsavas üdítőitalok vizsgálata Az energiai-italok és a presszókávék koffein, cukor és elem tartalmának vizsgálata A kisüzemi sörgyártás technológiája és a kész sör ásványi anyag tartalmának vizsgálata Az ásványvizek általános jellemzői és minőségvizsgálata
Tejtermékek(2)	A tejtermékek elemtartalmának összehasonlító elemzése A tejhelyettesítők és a tehéntej ásványi anyag tartalmának összehasonlítása A tehén- és kecsketej makro- és mikroelem tartalmának változása a sajtgyártás során
Méz(3)	Mézek ásványianyag-tartalmának meghatározása A hazai mézfajták (akác-, hárs-, és harmatméz) elemtartalom vizsgálata Fajtamézek analitikai vizsgálata
Bor(4)	A magyar borok nehézfém-tartalma Fehérborok fémes makroelem-tartalma A dülöszelektált tokaji borok elemtartalmának értékelése
Növényi anyagok(5)	Különböző kukorica genotípusok (<i>Zea mays</i> L.) makro- és mikroelem tartalmának értékelése az évjáráthatás függvényében A szelén vizsgálata talaj és növény rendszerben, tartam kísérletben A molibdén vizsgálata talaj-növény rendszerben tartamkísérletben Fűszer-, kárpia-, és paradicsomalakú paprikák ásványi anyag tartalmának vizsgálata Cigarettek mikroelem tartalmának összehasonlítása Különböző zöldségfélék mikro- és makroelem tartalmának változása főzés során

Table 2: Analyzed foods and diploma-works from the results
Drinks(1), Dairy products(2), Honey(3), Wine(4), Plant materials(5)

Fokozatot szerzett PhD hallgatók

Várallyai László (2006)	A talajvédelmi és információs monitoring (TIM) pont minták mérési eredményeinek kiterjeszhetősége
Széles Éva (2007)	Szelénvegyületek átalakulásának vizsgálata tartamkísérletből származó talaj- és növénymintákban
Simándi Péter (2008)	Különböző szerves hulladékok és kezelésük után keletkezett termékek kémiai vizsgálata
Mars Éva (2009)	A kéntrágyázás hatása az őszi búza minőségi és mennyiségi paramétereinek alakulására
Czipa Nikolett (2010)	Különböző eredetű mézek összehasonlító vizsgálata és a gyártmánykialakítás hatása a minőségre

Table 3: Graduated PhD students

Jelenleg folyó elemtartalmi kutatások

A kutatói tevékenység nagyobb lélegzetvételű és több mintát, mérést, adatot és ezzel eredményt szolgáltató tevékenysége a doktoranduszok munkája. A jelenlegi hallgatók az alábbi téma-címekkel fognak fel egy-egy területet:

- Molibdén vizsgálata növény-talaj rendszerben.
- Biológiai gazdálkodásból és intenzív növénytermesztésből származó élelmiszer alapanyagok táplálkozáselettani értékének összehasonlító vizsgálata.
- Arzén és szelén mérési módszerek kidolgozása és alkalmazása élelmiszerek és élelmiszeralapanyagok vizsgálatára.
- Potenciálisan toxikus vegyületek értékelése a borászati termékláncban.

- Mikroelem-forgalom vizsgálata tartamkísérletben, búza jelzőnövény alkalmazásával.
- Csírák elemekkel való kezelése és annak hatása azok beltartalmi és mikrobiológiai paramétereire. Amint látható, a kutatási tevékenységek elsősorban élelmiszereket céloznak, viszont számos esetben humán eredetű minták (vizelet, vörsvérsejt, anyatej) elemzése szélesíti a kutatási profilt.

Pályázatok

Az Intézetben kiemelt szerepet játszik a hazai pályázati kiírások mellett a nemzetközi – főleg Európai Unió – pályázatok széleskörű figyelése és azok benyújtása. A 4. táblázatban láthatóak 1998-tól azok a kutatási témák, melyek pályázati forrásból lettek támogatva.

Pályázatokból támogatott kutatási témák

2009–2012	Az életminőséget meghatározó makro- és mikroelemek vizsgálata élelmiszeripari, takarmányozási, biológiai és környezetvédelmi mintákból
2008–2010	A természetben és mesterséges rendszerekben nyomnyi mennyiségben előforduló egyes elemek kémiai formáinak hatásvizsgálata fizikai-kémiai tulajdonságaik alapján
2008–2009	Biochemical indicators of venom of Viper lebetina obtusa (biotic and abiotic factors)
2002	Toxikus elemek felvételének, mozgásának és átalakulásának vizsgálata nehézfémterheléses kísérletben'
2000	Az arzén, kadmium, szelén és ólom elemek felvételének, lemosódásának és átalakulásának vizsgálata terheléses talajkísérletben'
1998–2000	Az ember és az állat fontosabb növényi tápanyagai, valamint a zöldség és gyümölcs minősége (elem-, aminosav- és vitamintartalom)

Table 4: Research fields supported by competitions

ÖSSZEFOGLALÁS

A DE AGTC MÉK Élelmiszertudományi, Minőség-biztosítási és Mikrobiológiai Intézetében az élelmiszerek kémiai vizsgálatainak fontos részét teszik ki a környezetünk, élelmiszereinket és bennünket felépítő elemek mérése. A vizsgálatok fő célja mennyiségük meghatározása, illetve annak követése a teljes talaj–növény–élelmiszer láncban, tehát a kutatások nem csak a fogyasztásra kerülő termék elem-összetételére határoldnak, hanem kiterjednek az elemek talajbeli viselkedésére, a termesztett növények általi felvételre és kapcsolatukra.

Az Intézet a vizsgálatokhoz szükséges eszközei és készülékei a makro-, mikro- és ultramikro-mennyiségek mérését teszik lehetővé, ami hozzávetőleg 70 elemet (főként fémek, és néhány elem a p-mezőből) jelent, ezáltal vizsgálható az esszenciális (Fe, Cu, Zn, I) és főként toxikus jellegű elemek (As, Cd, Pb) mennyisége. Lehetőségünk van azonban nem csak egy-egy elem teljes koncentrációjának meghatározására, hanem az elemet tartalmazó vegyületek azonosítására is kapcsolóanalitikai módszerekkel.

IRODALOM

- Cornelis, R. (szerk.) (2005): Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. John Wiley & Sons.
- Csapó J.–Csapóné Kiss Zs. (2003): Élelmiszerkémia. Mezőgazda Kiadó. Budapest.
- Hajós Gy. (szerk.) (2008): Élelmiszer-kémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- Kovács, B.–Győri, Z.–Prokisch, J.–Loch, J.–Dániel, P. (1996): A study of plant sample preparation and inductively coupled plasma emission spectrometry parameters. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 27. 5–8: 1177–1198.

- Malone, R. M. (2007): Bioinorganic chemistry – A short course. John Wiley & Sons. [<http://books.google.hu/books?id=g--28L1G-MkC&printsec=frontcover&hl=hu#v=onepage&q&f=false> (2012. 08. 13.)]
- Reddy, K. H. (2005): Bioinorganic Chemistry, New Age International Publishers. [<http://books.google.hu/books?id=tCOyYeekT-SEC&printsec=frontcover&hl=hu#v=onepage&q&f=false> (2012. 08. 13.)]
- Mester, Z.–Sturgeon, R. (2003): Sample preparation for trace element analysis. Elsevier B. V. 61.
- WHO – FAO Vitamin and mineral requirements in human nutrition (2004): Second Edition. [<http://books.google.hu/books?id=SgflrHwAzLcC&printsec=frontcover&hl=hu#v=onepage&q&f=false> (2012. 08. 13.)]

