

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ STANOVENÍ CIZORODÝCH LÁTEK V POTRAVINÁCH

V. JEDLIČKA, A. PAŠEK

Ústřední výzkumný ústav potravinářského průmyslu v Praze

Byl učiněn pokus o rychlé stanovení cizorodých látek v potravinách. Jsou navrženy základní elektrolyty pro stanovení As_2O_3 , CS_2 , HCN , tetramethylthiuramdisulfidu v potravinách a různých směsí rozpustidel.

Při studiu cizorodých látek ve vztahu k potravinám je často pocíťován nedostatek objektivních analytických metod, vhodných pro rychlé a specifické stanovení residuálních množství cizorodých látek v biologickém a potravinářském materiálu.

V našem příspěvku chceme upozornit na způsob, kterým lze přispět k řešení uvedeného problému. Způsob spočívá ve využití principů oscilografické polarografie, vhodně aplikovaných k rychlé detekci a k rychlému stanovení některých cizorodých látek v životním prostředí.

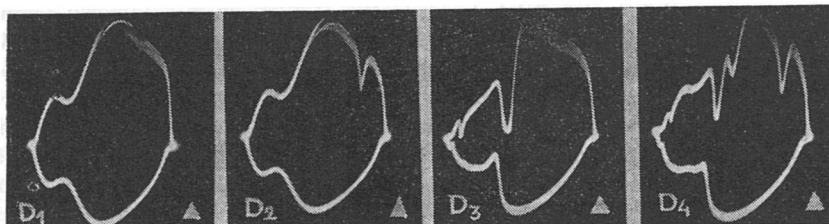
Experimentální část

Bylo oscilopolarografováno na polaroskopech zn. Křižík (typ P 524 a P 576) za použití rtuťové kapkové elektrody. Na stínítku katodové trubice oscilografu byly zobrazovány křivky $dE/dt = f_1(E)$.

Kvalitativní stránka dějů byla ověřována standardy čistých látek a proměřením potenciálů zářezů na oscilopolarografických křivkách způsobem podle R. Kalvody [5] nebo jednoduchým vyjádřením kvocientů Q .

Kvantitativní stránka dějů byla sledována na přístroji P 576 se zabudovaným již zařízením, které popsal R. Kalvoda [4] a které umožňuje ve vertikálním směru posuvatelnu osou odečítat na kalibrované stupnici potenciometru vzdálenost hrotu zářezu od potenciálové osy.

Z cizorodých látek byly vybrány pesticidy na basi As^{3-} , S^{2-} a CN^- a sledováno jejich chování v různých elektrolytech. V elektrolytu 1 M chloridu amonného bylo studováno



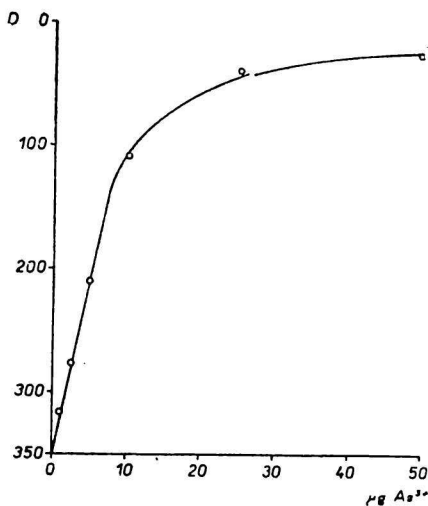
Oscilogram 1. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku 1 M- NH_4Cl . — Oscilogram 2. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku 1 M- NH_4Cl po přidavku arsenu v koncentraci $6,7 \cdot 10^{-5}$ M. — Oscilogram 3. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku 1 M- NH_4Cl , k němuž bylo přidáno 100 μl 0,01 N roztoku 2,3-dimerkaptopropanolu. — Oscilogram 4. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ $6,7 \cdot 10^{-5}$ M roztoku arsenu v elektrolytu s dimerkaptopropanolem.

chování kysličníku arsenitého, a to v samotném elektrolytu a také v přítomnosti 2,3-dimerkaptopropanolu, jehož polarografickou aktivitu podrobně studoval metodou klasické polarografie P. Zuman [7].

Zjistili jsme, že arsen tvoří jediný zářez v negativní části křivky elektrolytu již v koncentraci $1,3 \cdot 10^{-6}$ M. Byla zjištěna hodnota $Q = 0,77$ (oscilogram 1 a 2).

2,3-Dimerkaptopropanol sice deformuje výrazně křivku čistého elektrolytu, ale v pozitivnější části křivky (oscilogram 3). Detekce arsenu vedle 2,3-dimerkaptopropanolu je i v prahové koncentraci $1,3 \cdot 10^{-6}$ M opět jednoznačně zřetelná (oscilogram 4).

Ze známých koncentrací depolarisátoru byly pak v uvedených standardních podmínkách z tříkrát na sobě nezávisle provedených měření získány hodnoty, jež v grafickém vyjádření zobrazují kalibrační křivku arsenu, vhodnou pro měření v koncentračním rozmezí od 0 do 15 μg depolarisátoru (graf 1).

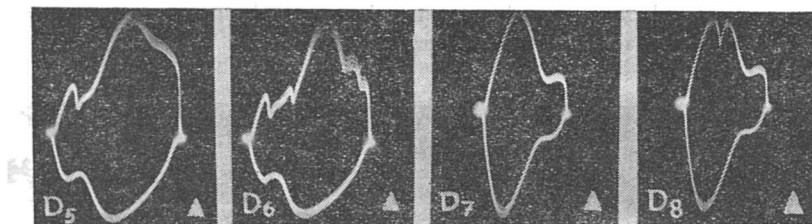


Graf 1. Kalibrační křivka arsenu.

Další sledovanou cizorodou látkou ze skupiny prudkých respiratorních nervových jedů byl kyanovodík. Oscilopolarografické chování některých škodlivých plynů v ovzduší — zejména kyanovodíku a sirouhlíku — popsal již v roce 1956 J. Heyrovský [1]. V naší dřívější práci byl kyanovodík dokázán a stanoven metodou oscilografické polarografie v nejrůznějších potravinách, ve vodě, v krvi a v moči [3].

Z důvodů, které se mohou často vyskytnout v běžné praxi průmyslové desinsekce potravinářských surovin a hotových výrobků, jisté významnosti nabývá otázka možného rozlišení u nás používaných insekticidů fumigantního typu, kyanovodíku a sirouhlíku vedle sebe. Jak bylo již v citované práci řečeno, vytváří kyanovodík v elektrolytu 1 M-NH₄Cl jeden ostrý zářez (oscilogram 5), kdežto sirouhlík se projevuje jedním větším a dvěma menšími zářezy v negativnější části křivky elektrolytu. Rozlišovací schopnost čistého elektrolytu je dobrá, neboť hodnoty kvocientů Q zářezu kyanovodíku a nejbližšího hlavního zářezu sirouhlíku jsou 0,22 a 0,40 (oscilogram 6).

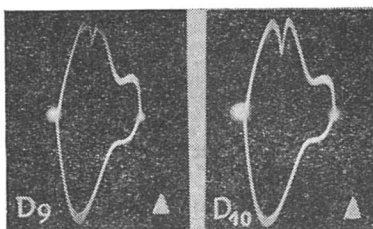
Vedle rozlišovací schopnosti elektrolytů při analýze směsi účinných látek pesticidů je nutno reálně uvažovat ještě rušící vliv emulgátorů a různých ředidel pesticidních látek.



Oscilogram 5. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku $9,2 \cdot 10^{-4}$ M-HCN v 1 M- NH_4Cl . — Oscilogram 6. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku $9,2 \cdot 10^{-4}$ M-HCN a $1,3 \cdot 10^{-3}$ M- CS_2 v 1 M- NH_4Cl . — Oscilogram 7. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ elektrolytu 0,25 M triethanolaminu v 1 M- NaOH . — Oscilogram 8. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku $1,3 \cdot 10^{-4}$ M- CS_2 v elektrolytu jako sub. 7.

Tak například z bezpečnostních důvodů aplikační forma „Pilomoru“ — insekticidu na basi sirouhlíku — obsahuje jenom 5 % účinné látky a 95 % trichlorethylenu.

Z těchto důvodů na rozdíl od jiných autorů [1, 2, 5, 6] provádíme oscilopolarografii sirouhlíku v elektrolytu 0,25 M roztoku triethanolaminu v 1 M- NaOH . V uvedeném elektrolytu (oscilogram 7) se sirouhlík projevuje jediným výrazným zářezem, jehož kvocient zářezu Q má hodnotu 0,35 (oscilogram 8). Oscilogram 9 zobrazuje detekci sirouhlíku v půdě s 1 mg % sirouhlíku.



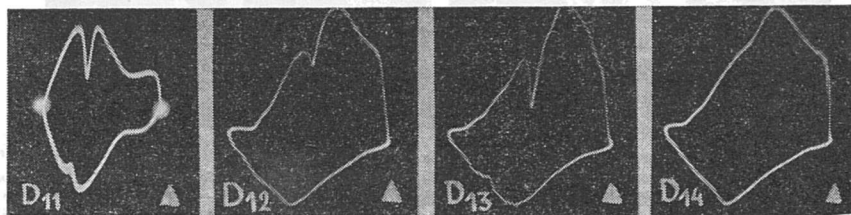
Oscilogram 9. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ elektrolytu s extraktem půdy obsahující 1 mg % CS_2 . — Oscilogram 10. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ elektrolytu + 10 μg CS_2 + 190 μg trichlorethylenu na 1 ml elektrolytu.

Použitý elektrolyt je na detekci depolarisátoru citlivější, než je například elektrolyt z ekvimolekulární směsi octanu sodného a kyseliny octové, v němž sirouhlík sice vytváří jediný ostrý reversibilný zářez, ale kyanovodík také dva zářezy, které jsou velmi blízko zářezů prvního depolarisátoru. Trichlorethylen křivku octanového elektrolytu deformuje, kdežto v námi používaném triethanolaminovém elektrolytu se neprojevuje žádným rušícím efektem. Na oscilogramu 10 je znázorněn elektrolyt plus směs 10 μg sirouhlíku a 190 μg trichlorethylenu v 1 ml. Tímto způsobem byl dokázán sirouhlík ve vzduchu, v obilí, v mouce, v luštěninách i v půdě.

Také zde hloubka zářezu je úměrná koncentraci depolarisátoru, takže bylo možné z opakovaně získaných dat sestavit kalibrační křivku sirouhlíku, vhodnou pro měření v koncentračním rozmezí od 2 do 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (graf 2).

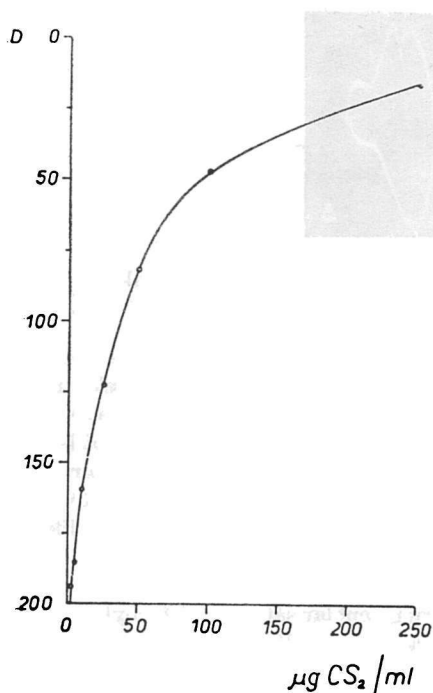
Obdobným způsobem byl sledován plynný sirovodík. Připravená plynovzdušná směs obsahovala 352 μg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$. Při výpočtu se přihlíželo ke korekci na teplotu a tlak. Různé objemy plynovzdušné směsi byly probublány elektrolytem v oscilografické nádobce

a byly zhotoveny oscilogramy. Elektrolyt se ukázal vhodným i pro oscilopolarografickou detekci plynného sirovodíku (oscilogram 11).

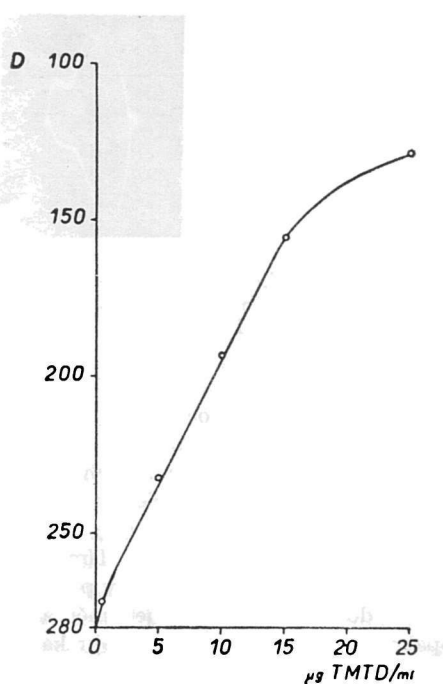


Oscilogram 11. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ elektrolytu 0,25 M triethanolaminu, kterým bylo prosáto 0,5 l vzduchu s obsahem 176 $\mu\text{g H}_2\text{S}$. — Oscilogram 12. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ roztoku $8,3 \cdot 10^{-6}$ M tetramethylthiuramdisulfidu v 1 M kyselině citronové. — Oscilogram 13. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ smyvu zdi fungicidně ošetřené tetramethylthiuramdisulfidem. — Oscilogram 14. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ smyvu zdi kontrolní, fungicidně neošetřené.

Z četných dalších sírných sloučenin, polarograficky aktivních a intenzivně studovaných mnoha autory, z hlediska cizorodých látek nás zajímal účinný a prakticky netoxický fungicid a současně dobrý antioxydant tetramethylthiuramdisulfid.



Graf 2. Kalibrační křivka sirovíku.



Graf 3. Kalibrační křivka tetramethylthiuramdisulfidu.

Byl studován v elektrolytu 1 M kyseliny citronové, jejíž křivka je v přítomnosti tetramethylthiuramdisulfidu deformována zářezem, jehož Q má hodnotu 0,55. Citlivost detekce je značná. Oscilogram 12 zachycuje koncentraci $8,3 \cdot 10^{-8}$ M. Metodou byl dokázán residuální tetramethylthiuramdisulfid na zdi opatřené olejovým nátěrem. Zed byla ošetřena fungicidem v koncentraci 2 g/m². Detekci zobrazuje oscilogram 13. Pro úplnost a srovnání oscilogram 14 dokumentuje slepou zkoušku tampónového smyvu fungicidně neošetřené zdi.

Citlivost stanovení umožňuje měření v koncentračním rozmezí od 1 do 15 μ g depolarisátoru/ml elektrolytu, jak je patrné z grafického vyjádření kalibrační křivky (graf 3).

Závěr

Při studiu cizorodých látek ve vztahu k potravinám je často pocíťován nedostatek objektivních analytických metod, vhodných pro rychlé a specifické stanovení residuálních množství cizorodých látek v biologickém a potravinářském materiálu.

Při řešení této otázky byly získány dobré výsledky metodami založenými na principu oscilografické polarografie. Na tomto principu vypracované analytické postupy se vyznačují velmi dobrou reprodukovatelností a ve srovnání s běžně používanými metodami neporovnatelně větší rychlostí stanovení.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНОРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

В. ЕДЛИЧКА, А. ПАШЕК

Центральный исследовательский институт пищевой промышленности
в Праге

Выводы

Была сделана попытка о разработку скорых аналитических методов качественного и количественного определения инородных веществ в пищах с помощью осциллографической полярографии переменным током при применении ртутного капельного электрода.

Из инородных веществ были избраны пестициды на базе As^{3-} , S^{2-} и CN^{-} и исследовано их поведение в различных электролитах. Для деполаризаторов этого рода нашлись удобные электролиты, которые дают возможность качественно и количественно определить активные вещества (мышьяковистый ангидрид, тетраметилтиурамдисульфид, сероуглерод, синильная кислота) в разных условиях и в пищевых продуктах, определение активного вещества в смеси с разбавителем (сероуглерод—трихлорэтилен) и качественно определить некоторые деполаризаторы возле себя (синильная кислота—сероуглерод).

Разработанные аналитические методы отличаются хорошей воспроизводимостью и селективностью, в сравнении с обычно применяемыми методами несравнительно большой скоростью определения.

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DER FREMDARTIGEN STOFFE IN LEBENSMITTELN

V. JEDLIČKA, A. PAŠEK

Zentralforschungsinstitut für die Nahrungsmittelindustrie in Praha

Zusammenfassung

Es wurde die Anwendung der oszillographischen Polarographie mit Wechselstrom zur Detektion und Bestimmung der fremdartigen Stoffe in Nahrungsmitteln studiert. Es wurde das Polaroskop Křižfk P 576 und die Quecksilbertropfelektrode angewendet.

Von den fremdartigen Stoffen wurden einige Pesticide von As^{3-} , S^{2-} und CN^- abstammend in verschiedenen Grundlösungen verfolgt. Es wurden Grundlösungen gefunden, die es ermöglichen Arsen(III)oxyd, Tetramethylthiuramdisulphid, Schwefelkohlenstoff und Blausäure in Lebensmitteln und in Mischungen mit Lösungsmitteln (Kohlenschwefelstoff-Trichlorethylen) zu bestimmen sowie einige Depolarisatoren nebeneinander zu unterscheiden ($HCN—CS_2$).

Die ausgearbeiteten Methoden sind gut reproduzierbar und selektiv und äussern sich beim Vergleich mit den anderen üblichen Methoden durch unvergleichbar grössere Geschwindigkeit der Bestimmung.

OSCILLOPOLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CONTAMINATING SUBSTANCES IN FOODSTUFFS

V. JEDLIČKA, A. PAŠEK

Central Research Institute of Food Industry, Praha

Summary

An attempt was made to work out rapid analytical procedures of detection and determination of contaminating substances in foodstuffs on the basis of oscillographic polarography with a. c. current using the mercury dropping electrode.

From contaminating substances pesticides based on As^{3-} , S^{2-} and CN^- were chosen and their behaviour was followed in various electrolytes. For depolarizers of this series suitable electrolytes were found enabling us to detect and determine the active substance (arsenic trioxide, tetramethylthiuramdisulphide, carbon disulphide, hydrogen cyanide) in various media and in foodstuffs, to determine the active substance in mixture with the solvent (carbon disulphide—trichloroethylene) and to distinguish quantitatively certain depolarizers in presence of others (hydrogen cyanide—carbon disulphide).

The described analytical procedures are well reproducible, selective and much more rapid than other methods currently used for this purpose.

LITERATURA

1. Heyrovský J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 73 (1956). — 2. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953. — 3. Jedlička V., Pašek A., Českoslov. farm. 8, 138 (1959). — 4. Kalvoda R., Chem. listy 49, 759 (1955). — 5. Kalvoda R., Chem. listy 49, 1631 (1955). — 6. Malkus Z., Jedlička V., *Některé způsoby*

stanovení stop sirouhlíku v potravinách, Praha 1955. — 7. Zuman P., *Polarografické studium biochemicky významných reakcí*. Sdělení na I. celostátním sjezdu Čs. společnosti biochemické, Praha 1957.

Diskusní příspěvky

P. Zuman připomíná, že při kvantitativních stanoveních pomocí kalibrační křivky je nutno pro vyhodnocování výsledků používat jen její strmou část.

V. Jedlička na dotazy odpovídá, že stanovení toxických látek byla prováděna po teplovzdušné extrakci kontaminovaného substrátu. Podobným způsobem byla prováděna stanovení HCN v krvi uhynulých otravou HCN. Do krve byl v tomto případě přidán jen prostředek proti pění a srážlivosti.

Z. Malkus dodává, že ačkoliv stanovení v takových komplikovaných materiálech jsou vždy obtížná, získal velmi dobré výsledky při stanovení Sn po mineralisaci, ba dokonce i v nálevech po přidavku 8 % HCl. Rozdíl ve výsledcích při tomto přímém stanovení a při stanovení po provedené mineralisaci nebyl velký. Závěrem svého diskusního příspěvku upozornil mimo jiné na práci K. Rauschera a H. Waggona [Die Nahrung 3, 161 (1959)], pojednávající o oscilopolarografickém stanovení vanilinu a bourbonalu v pudingových prášcích.

Adresa autorů:

Inž. Václav Jedlička, Antonín Pašek, Praha 16, Na Bělidle 21, Ústřední výzkumný ústav potravinářského průmyslu.