ROCZN. PZH, 1995, XLVI, NR 2

JOANNA MASŁOWSKA, BARBARA SWAT

BADANIE ZAWARTOŚCI RTĘCI CAŁKOWITEJ W PREPARATACH PRZECIWPIANOTWÓRCZYCH I ODPIENIAJĄCYCH

DETERMINATION OF TOTAL AMOUNTS OF MERCURY IN UNFROTHING PREPARATIONS

Z Zespołu Chemii Bionieorganicznej i Analitycznej
Instytutu Podstaw Chemii Żywności Politechniki Łódzkiej
Kierownik: prof. dr hab. *J. Masłowska*

Przedstawiono wyniki oznaczania śladowych ilości rtęci w próbkach preparatów przeciwpianotwórczych i odpieniających stosowanych w przemysłach cukrowniczym i drożdżowym. Zastosowano metodę absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej w „zimnych parach", która pozwala oznaczyć rtęć w mineralizatach badanych próbek na poziomie 0,01 mg/kg produktu.

WSTĘP

Powstawanie wysokich i stabilnych pian jest często obserwowanym zjawiskiem utrudniającym w znacznym stopniu prawidłowy przebieg określonego procesu technologicznego. Ma to miejsce głównie w przemysłach cukrowniczym i drożdżowym.

Podczas przerobu buraków szczególnie niedojrzałych, zmarzniętych, nadgniłych (co nie powinno mieć miejsca) i długo przechowywanych soki cukrownicze pienią się i przy jednoczesnym wzroście zabarwienia utrudniają procesy filtracji, zagęszczania oraz gotowania. Związkami odpowiedzialnymi za powstawanie piany są: kwasy humusowe, proteiny, substancje białkowe, petyny i saponiny.

Jako środki zwalczające pianę w przemyśle cukrowniczym stosuje się mieszaniny hydrofobowych środków przeciwpianotwórczych, odpieniających i jednocześnie zwilżających. Preparaty te produkuje się z wykorzystaniem niejonowych związków powierzchniowoczynnych oraz w oparciu o związki silikonowe i oleje rafinowane z ropy naftowej. Stosuje się je najczęściej w postaci emulsji [1].

Prace badawcze prowadzone między innymi przez Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Warszawie [6, 7] mają na celu ustalenie bezpiecznych dla środowiska naturalnego warunków stosowania środków do zwalczania piany w przetwórstwie buraków cukrowych.

Pełna ocena przydatności technologicznej dla przemysłu cukrowniczego tych preparatów powinna obejmować określenie: 1) – zdolności przeciwpianowej preparatu; 2) – stężeń preparatu nie powodujących zaburzeń w procesach rozkładu zanieczyszczeń w biologicznych oczyszczalniach ścieków oraz 3) – stężeń preparatu nietoksycznych dla biocenozy odbiorników wód powierzchniowych, do których cukrownie usuwają oczyszczone ścieki.

Celem pracy było określenie poziomu zanieczyszczeń rtęcią preparatów szeroko stosowanych w Polsce w cukrownictwie, głównie w procesach dyfuzji soku, saturacji, nawapniania, zatężania i gotowania cukrzycy oraz do wód spławiakowych.

Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31 marca 1993 r. w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i używkach przewiduje, że dopuszczalne zanieczyszczenie rtęcią nie powinno przekraczać 0,03 mg/kg produktu, jeżeli zawartość substancji dodatkowej w środku spożywczym nie przekracza 1 g/kg lub 0,01 mg/kg, jeżeli zawartość dodatku w środku spożywczym przekracza 1 g/kg [8].

Rtęć i jej związki są bardzo silnie toksyczne. Wprowadzone do ustroju są bardzo powoli wydalane z organizmu i dlatego łatwo kumulują się, powodując przewlekłe zatrucia. Żywność jest głównym źródłem rtęci dla człowieka, wyłączając narażenie zawodowe. Jak wykazały badania [5] poważnym źródłem rtęci są także wody studzienne. Najwięcej rtęci zawierają ryby, które wybiórczo kumulują rtęć, przede wszystkim w formie związków metylortęciowych, pomimo że do rzek, jezior i mórz dostaje się ona głównie w postaci związków nieorganicznych i rtęci metalicznej. Zarówno nieorganiczne związki rtęci, jak i jej połączenia organiczne ulegają przemianom w środowisku. Związki organiczne mogą być w środowisku łatwo rozkładane do rtęci nieorganicznej. Ta z kolei może podlegać procesowi metylacji, co ma szczególne znaczenie toksykologiczne. Doświadczalnie potwierdzono metylowanie rtęci w środowisku wodnym przy udziale bakterii beztlenowych osadów dennych, a także w śluzie na powierzchni ryb, na skutek zjawiska naturalnej metylacji, zachodzącej pod wpływem enzymów niektórych bakterii w obecności metylokobalaminy (jednej z prostych pochodnych witaminy B_{12}) jako donora grup metylowych. Proces metylacji może zachodzić również w glebie oraz w przewodzie pokarmowym ssaków.

Reakcja metylacji rtęci (II) przebiega według następującego schematu [5]:

$$\underset{(Co^{III})}{CH_3 - B_{12a}} + HgCl_2 \rightarrow CH_3HgCl + \underset{(Co^{I})}{B_{12a}} + Cl^-$$

Powstały chlorek metylortęci CH_3HgCl reaguje z grupami tiolowymi białek, stąd też prawie wszystkie białka mogą w pewnym stopniu wiązać rtęć (II), przyczyniając się do tej kumulacji.

Toksyczne działanie rtęci na organizm zależy od postaci, w jakiej ona występuje (od rodzaju i budowy związku), ponieważ decyduje to o jej wchłanianiu z przewodu pokarmowego. Wiadomo, że kation metylortęci ($CH_3 - Hg^+$) wchłania się w żywności prawie w 100%, podczas gdy jej związki nieorganiczne (np. $HgCl_2$) tylko w około 10%, a wchłanianie rtęci metalicznej (Hg°) jest bardzo małe, mniej niż 0,01% w stosunku do wprowadzonej dawki. Na ogół przy jednorazowym podaniu toksyczność związków nieorganicznych jest większa niż organicznych. Inaczej jednak przedstawia się działanie toksyczne tych związków przy długotrwałym narażeniu (np. poprzez codzienne spożywanie wody zanieczyszczonej rtęcią). Najbardziej niebezpieczne są związki alkilortęciowe, a w szczególności metylortęciowe, które trudno i bardzo powoli ulegają biodegradacji.

Największe stężenia tych związków stwierdzono w nerkach, wątrobie, błonie śluzowej jelit, co prowadzi do ich uszkodzenia. Kumulacja i przemiany związków alkilortęciowych w mózgu i mięśniach szkieletowych wywołują zmiany neurologiczne, co w efekcie powoduje nieodwracalne uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego.

Głównym źródłem rtęci dla człowieka jest żywność, dlatego zachodzi konieczność szczególnej kontroli zawartości tego pierwiastka w wodzie do picia, w środkach spożywczych, w surowcach i w substancjach dodatkowych stosowanych w produkcji żywności.

Ze względu na to, że preparaty przeciwpianotwórcze i odpieniające, stosowane są jako środki pomocnicze w różnych etapach produkcji cukru i drożdży i produkowane są one głównie na bazie olejów pochodzących z przerobu ropy naftowej, celowym były badania tych preparatów na zawartość toksycznych zanieczyszczeń technicznych. Bezpośredni kontakt stosowanych preparatów z produkowanym wyrobem może być przyczyną przenikania substancji toksycznych do środka spożywczego. Jednak szczególne zagrożenie stanowiłoby usuwanie użytych preparatów, zanieczyszczanych rtęcią, ścieków z cukrowni, ze względu na opisane powyżej przemiany rtęci w środowisku, a szczególnie w wodzie.

Zespół nasz od wielu lat zajmuje się problemami oznaczania śladowych ilości metali ciężkich, w tym także rtęci w różnego rodzaju próbkach spożywczych [4].

Ilościowe oznaczanie śladowych zawartości rtęci wymaga coraz to bardziej efektywnych i nowoczesnych metod analitycznych.

METODYKA BADAŃ

Do oznaczania śladowych ilości rtęci w próbkach preparatów przeciwpianotwórczych i odpieniających zastosowano metodę spektrofotometrii absorpcji atomowej (AAS) w „zimnych parach". Opiera się ona na właściwościach rtęci, która w temperaturze pokojowej wykazuje dostateczną prężność par i względnie trudno utlenia się tlenem z powietrza.

Oznaczenie polega na pomiarze absorbancji promieniowania monochromatycznego o długości fali $\lambda = 253{,}7$ nm przez pary rtęci. Rtęć (II) i rtęć (I) znajdująca się w próbce redukuje się do postaci elementarnej (Hg°) za pomocą roztworu chlorku cyny (II) $SnCl_2$ i wydmuchuje z roztworu strumieniem gazu obojętnego (He lub Ar). Pary rtęci przechodzą przez kiuwetę pomiarową spektrofotometru atomowego, przez którą przepuszcza się monochromatyczne promieniowanie. Wartość absorbancji (A) promieniowania jest proporcjonalna do stężenia (C) rtęci w próbce.

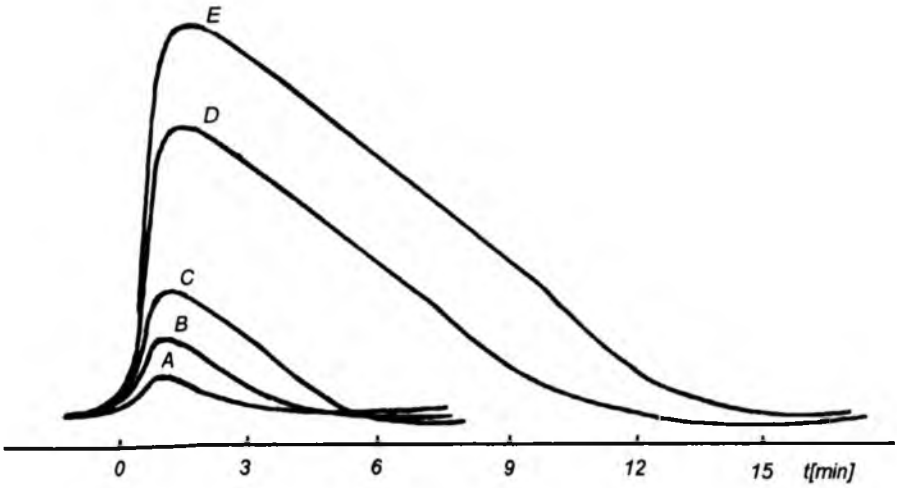
Zawartość rtęci całkowitej oznaczano w próbkach siedmiu preparatów przeciwpianotwórczych i odpieniających o firmowych nazwach: Spumol BJ, Spumol 3K, Rocamix C – 1, Rocamix S – 1, Breox, Kontramina i Oleina techniczna.

Pomiary wykonano używając spektrofotometru absorpcji atomowej AAS, z katodową lampą rtęciową i absorpcyjną kiuwetą pomiarową. Aparat sprzęgnięto ze specjalnie zbudowaną w naszym Zespole przystawką do wytwarzania i wydmuchiwania par rtęci. Schemat i opis przystawki oraz warunki i sposób oznaczania rtęci metodą „zimnych par" opisano w poprzednich pracach [2, 3]. Badane próbki mineralizowano metodą „na mokro" [4].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rycinie przedstawiono zarejestrowane pasma absorpcyjne dla wybranych próbek preparatów.

Korzystając z wyznaczonego równania regresji liniowej funkcji $h = f(c)$ (gdzie h – wysokość wykreślonych pików, c – stężenie rtęci w roztworach wzorcowych) określono stężenie całkowitej zawartości rtęci w mineralizatach próbek badanych, a następnie obliczono jej zawartość w badanych próbkach.



Ryc. 1. Przykładowe pasma absorpcyjne zarejestrowane podczas oznaczania rtęci metodą „zimnych par": A – w próbce „ślepej"; B – w mineralizacie próbki Spumolu 3K; C – w próbce Spumolu 3K z dodatkiem wzorca o stężeniu 0,01 mg/kg Hg; D – w próbce Spumolu 3K z dodatkiem wzorca o stężeniu 0,05 mg/kg Hg; E – w próbce wzorcowej o stężeniu 0,1 mg/kg Hg
Examples of absorption bands recorded during mercury determination by the "cold vapour" method. A – in blank sample, B – in mineralisate of Spumol 3K sample, C – in Spumol 3K sample with added standard in 0.01 ppm Hg concentration, D – in Spumol 3K sample with added standard of 0.05 ppm Hg concentration, E – in standard sample of 0.1 ppm Hg concentration.

Wyniki oznaczania zawartości rtęci w próbkach przeciwpianotwórczych i odpieniających zestawiono w tabeli I.

Oszacowano również błąd zastosowanej metody. Dla większości próbek otrzymano bardzo niskie wartości błędu, tylko w dwóch przypadkach wyznaczony błąd metody wynosi powyżej 7%, co może świadczyć o błędach popełnianych w czasie analizy, związanych prawdopodobnie ze sposobem przygotowania mineralizatu próbki.

Tabela I. Wyniki oznaczania śladowych ilości rtęci w próbkach preparatów przeciwpianotwórczych i odpieniających metodą spektrometrii absorpcji atomowej w "zimnych parach" (λ = 253,7 nm).
Results of determinations of traces amounts of mercury in samples of infrothing preparations of the "cold vapour" Atomic Absorption Spectrometry method.

Nazwa badanego preparatu	Wysokość piku (h) mm	Odważka próbki g	Całkowita zawartość Hg mg/kg	Błąd metody %
Breox	13,5	5,211	0,020	4,34
Rocamix S–1	13,0	4,984	0,018	2,35
Rocamix C–1	10,0	5,009	0,012	9,77
Spumol 3K	9,5	5,023	0,010	2,19
Spumol BJ	12,0	5,175	0,016	2,48
Kontramina	13,5	5,193	0,020	3,40
Oleina techniczna	17,5	4,920	0,027	7,15

Z danych zawartych w tabeli I wynika, że w większości badanych próbek występują tylko bardzo niewielkie przekroczenia, w stosunku do wymagań krajowych podanych w Zarządzeniu MZiOS [8]. Dla większości stosowanych preparatów odpieniających średnie zużycie, w zależności od etapu produkcji cukru, wynosi od 1,5 do 4 kg na 100 t przerobionych buraków, tj. maksymalnie 0,04 g/kg. Zakładając, że w zasadzie preparaty odpieniające stosowane są jako preparaty pomocnicze, które nie są obecne w produkcie finalnym, można przyjąć wartość 0,03 mg Hg/kg za zawartość dopuszczalną w badanych preparatach. Ważnym jest aby stosunkowo często przeprowadzić pełne badania odpieniaczy przeznaczonych dla przemysłu spożywczego, polegające nie tylko na oznaczaniu zdolności przeciwpiennych oraz zdolności tworzenia emulsji, ale także oznaczaniu zawartości metali szkodliwych dla zdrowia, takich jak rtęć, ołów, kadm, miedź, cynk i arsen.

J. Masłowska, B. Swat

DETERMINATION OF TOTAL AMOUNTS OF MERCURY IN UNFROTHING PREPARATIONS

Summary

Mercury and its organic (CH_3 HgCl) and inorganic ($HgCl_2$) compounds are very poisonous.

The analytical control of trace amounts of metals in products that are used in the food industry is of greate importance.

In this work, the determination of mercury, present at trace levels in industrial unfrothing preparations. Mercury was determined by the cold – vapour atomic absorption spectrometry.

The method allows for accurate determination of mercury and as little as 0,01 mg ph Hg per kilogram of product can be determined.

PIŚMIENNICTWO

1. *Hay R.W.*: Chemia bionieorganiczna, PWN, Warszawa, 1990. – 2. *Masłowska J., Swat B.*: Sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w preparatach odpieniających stosowanych w przemyśle cukrowniczym. Bromat. Chem. Toksykol., 1989, 22, 39. – 3. *Masłowska J., Swat B.*: Badania nad zawartością śladowych ilości rtęci w osłonkach z tworzyw sztucznych do wędlin. Gospod. Mięsna 1994, (w druku). – 4. *Masłowska J., Kuś J.*: Mineralizacja próbek żywności oraz wpływ warunków mineralizacji na wyniki oznaczania składników śladowych. Przemysł Spoż., 1990, 8, 193. – 5. *Nikonorow M., Urbanek-Karłowska B.*: Toksykologia żywności. PZWL, Warszawa, 1987. – 6. *Poleć B.* i współpr.: Ocena przydatności dla przemysłu cukrowniczego preparatów do gaszenia piany w wodach spławiakowych. Gazeta Cukrow., 1993, 2, 33. – 7. *Wiśniewski M., Broniarz J.*: Środki przeciwpianotwórcze do procesu ekstrakcji cukru. Gazeta Cukrow., 1976, 12, 275. – 8. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31.03.93 w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i używkach. Monitor Polski nr 22, Warszawa, 1993.