

Distribúcia olova a kadmia v technologickom procese výroby rastlinných olejov

ANNA PRUGAROVÁ — MILAN KOVÁČ — ROMAN ŠPLHÁČEK

Súhrn. Uskutočnila sa základná monitorizácia obsahu rizikových prvkov Pb a Cd v olejnatých materiáloch, odoberaných z vybraných technologických stupňov výroby rastlinných olejov na báze slnečnicového a repkového semena. Cieľom práce bolo štúdium distribúcie týchto prvkov v technologickom procese výroby rastlinných olejov za použitia metódy atómovej absorpčnej spektrofotometrie a diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde. Dosiahnuté výsledky porovnávame so záväznými limitmi, pričom je pozoruhodná najmä zistená relatívne vysoká koncentrácia Cd v slnečnicových semenách a šrotoch.

Štúdium negatívnych dôsledkov postupujúcej industrializácie a chemizácie je v súčasnosti predmetom všeobecného záujmu, pričom jedným z aktuálnych problémov je riziko reziduí toxických prvkov v poľnohospodárskych surovinách a v potravinárskych výrobkoch. V poslednom čase sa problematika výskytu ťažkých kovov, najmä olova, kadmia a ortuti, stala veľmi aktuálnou a v odbornej literatúre sa jej venuje veľa prác.

Znepokojujúce údaje o vzrastajúcom obsahu Pb v životnom prostredí, zapríčinenom rozvojom automobilovej dopravy, vedú v poslednom období ku konkrétnym snahám nahradiť toxické olovo v automobilových benzínoch inými antidetonáčnymi látkami.

Pokiaľ ide o kontamináciu životného prostredia kadmium, je situácia zložitejšia. Nebezpečenstvo výskytu kadmia v pôdach a následne v rastlinách rýchle vzrastá najmä v poslednom čase, keď enormne stúpa znečisťovanie pôdy imisiami kadmia z rudných baní, hút a z priemyselných prevádzok. Zanedbateľný nie je ani zvýšený prísun kadmia do pôdy odpadovými vodami a aplikáciou rozličných druhov čistiarenských kalov z priemyselných technologických vôd

Ing. Anna Prugarová, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc., Ing. Roman Šplháček, Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

a predovšetkým z fosfátových hnojív [1]. V československých podmienkach sú v poľnohospodárstve významným zdrojom kadmia superfosfáty dovážané ako hnojivo zo zahraničia [2]. Hnojivo obsahuje schránky fosílnych kôrovcov s vysokým obsahom Cd, pričom obsah kadmia veľmi závisí od lokality ťažby apatitu.

Podľa meraní, vykonaných vo Výskumnom ústave anorganickej chémie v Ústí nad Labem, obsahujú fosfority spracúvané v ČSSR tieto množstvá Cd [3] (tab. 1):

Tabuľka 1. Obsah Cd v surovine (fosforitoch)
Table 1. Cd content in raw material (phosphorites)

Lokalita ťažby fosforitov ¹	Obsah Cd ¹ [mg.kg ⁻¹]
Kola ³	1,5
Sýria ⁴	10,5
Jordánsko ⁵	14,8
Maroko Safi ⁶	37,1
Tunis ⁷	43,9
Togo ⁸	107,9
Senegal ⁹	110,0

¹Locality of phosphorites extraction; ²Cd content; ³Kola; ⁴Syria; ⁵Jordan; ⁶Marocco Safi; ⁷Tunis; ⁸Togo; ⁹Senegal.

Mortved a kol. [4] tiež zistili veľké rozdiely v obsahoch kadmia vo fosforitoch podľa lokality ťažby: Florida (USA) 15 mg.kg⁻¹, západná časť USA až 130 mg.kg⁻¹ a Austrália až 109 mg.kg⁻¹.

Olovo aj kadmium sa pre svoje toxické vlastnosti zaraďujú medzi cudzorodé látky, definované ako chemické prvky, ktoré sa môžu v požívatinách vyskytovať v takom množstve, pri ktorom sú schopné za určitých podmienok svojím účinkom ohroziť zdravie ľudí, a to bez ohľadu na to, či sú prítomné ako prvok alebo vo forme zlúčenín [5]. Preto boli zavedené platné predpisy, limitujúce obsah olova a kadmia v požívatinách a krmovinách.

Maximálne prípustné množstvá olova v požívatinách v ČSSR sú deklarované v záväznom opatrení MZ SSR, č. 35, 1977 „Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách“, resp. v smernici MZ ČSR, č. 50, 1978. Tu sú uvedené maximálne hodnoty obsahu Pb pre požívatinu všeobecne 1,0 mg.kg⁻¹ a pre nápoje 0,1 mg.l⁻¹. Podľa jednotlivých druhov požívatin kolíše maximálne povolené množstvo olova v rozmedzí od 0,1 mg.kg⁻¹ (napr. detská výživa, mlieko, rastlinné oleje) do 10,0 mg.kg⁻¹ (napr. čaj, droždie, sušená zelenina).

Pre krmoviny všeobecne bola určená limitná hodnota obsahu olova 10 mg Pb.kg⁻¹ sušiny [6].

Maximálny povolený obsah kadmia v požívatinách v ČSSR je deklarovaný v záväznom opatrení MZ SSR, č. 35, 1977, resp. v smernici MZ ČSR, č. 50, 1978. Tieto predpisy limitujú obsah Cd na 0,02 mg.kg⁻¹. Táto hodnota platí všeobecne pre všetky požívatiny [5]. Stála Komisia RVHP pre spoluprácu v oblasti zdravotníctva však na zasadnutí v Moskve roku 1983 určila záväzné medzné prípustné hodnoty obsahu ťažkých kovov a iných chemických prvkov v potravinárskych výrobkoch, kde sú uvedené maximálne tolerovateľné koncentrácie kadmia pre jednotlivé typy požívatín, podľa ktorých kolíše limit pre Cd v rozmedzí od 0,01 mg.kg⁻¹ (napr. mlieko) do 1,0 mg.kg⁻¹ (obličky).

Pre krmoviny všeobecne bola určená limitná hodnota obsahu kadmia 0,2 mg Cd.kg⁻¹ sušiny[6].

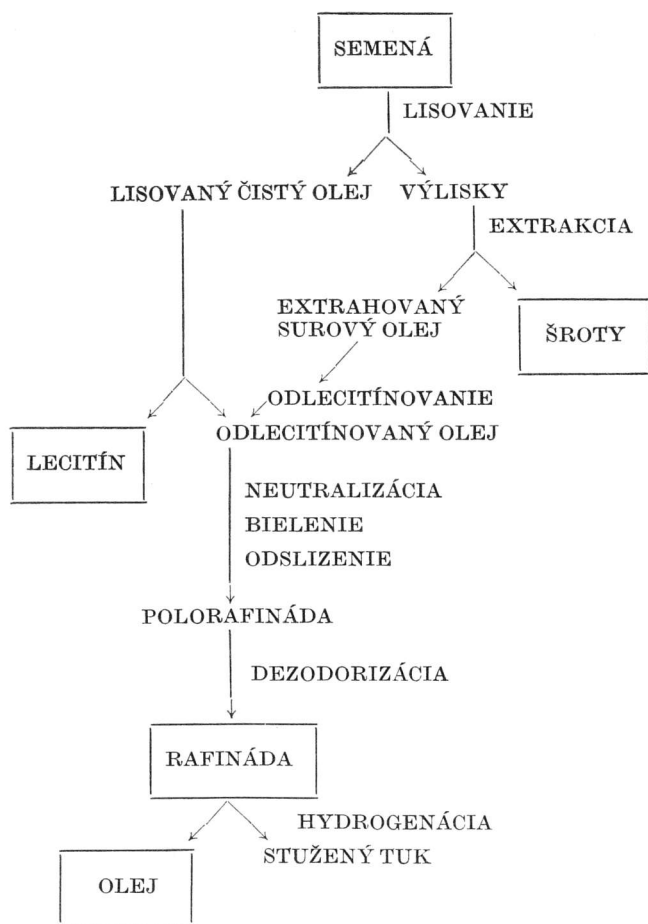
Vydávanie takýchto hygienických noratívov má však význam iba vtedy, ak existujú reálne možnosti analytickej kontroly prítomnosti rizikových prvkov v predpísaných hladinách ich koncentrácie. Možnosť takejto analytickej kontroly je podmienená dostupnosťou dostatočne citlivých analytických metód stanovenia.

Cieľom analýz Pb a Cd v požívatinách je kontrola dodržania, resp. zisťovanie prekročenia uvedených limitov, čiže uvedené kovy sa stanovujú v rozsahu koncentrácií od 0,01 mg.kg⁻¹ do max. 10,0 mg.kg⁻¹. Na stanovenie takýchto nízkych koncentrácií už nemožno používať klasické analytické metódy. Podľa klasifikácie Musila [7] je zrejmé, že analýzy obsahu Pb a Cd v požívatinách patria do oblasti stopových, resp. ultrastopových analýz. V súčasnosti sa vo svete na stanovenie stopových množstiev Pb a Cd v požívatinách používajú najčastejšie metódy spektrálne (predovšetkým AAS) a elektrochemické (najmä anodická rozpúšťacia voltametria).

Materiál a metódy

V rámci štúdia distribúcie toxických prvkov olova a kadmia v technologickom procese výroby rastlinných olejov sme v Centrálnom analytickom laboratóriu Výskumného ústavu potravinárskeho uskutočnili základnú monitorizáciu obsahu týchto dvoch rizikových prvkov v olejnatých materiáloch odoberaných z jednotlivých technologických stupňov výroby rastlinných olejov na báze slnečnicového a repkového semena (pozri schéma).

Technologický postup výroby rastlinného oleja z uvedených surovín je takýto:



Na základe predošlých poznatkov [8], poukazujúcich na možnosť kumulácie ťažkých kovov v šrotoch a v lecitíne, sme sledovali obsah Pb a Cd v týchto vybraných technologických stupňoch:

1. surovina (repkové a slnečnicové semeno),
2. vedľajšie produkty (šroty a lecitín),
3. polotovary (rafináda)
4. finálne výrobky (rastlinné oleje Vitol, Maja a Heliol). (Vitol je 100 % repkový olej, Heliol je 100 % slnečnicový olej a Maja obsahuje 70 % repkového a 30 % slnečnicového oleja.)

Uskutočnilo sa päť odberov série vzoriek zo spracovania repky a dva odbory série vzoriek zo spracovania slnečnice z o. p. Palma, Bratislava.

Pred stanovením Pb a Cd sme vzorky mineralizovali suchou cestou v kremenných kelímkoch pri 450 °C v muflovej peci s presne regulovaným tep-

lotným režimom, podľa postupu uvedeného v ST SEV 4877-84 [9]. Popol bol rozpustený v definovanom množstve základného elektrolytu $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Stanovenie olova. Na stanovenie olova v kyslých výluhoch popola vzorky sa použila metóda diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde (HMDE), za použitia čs. polarografického analyzátoru PA-3 v spojení so statickou ortuťovou kvapkovou elektródou SMDE-1 v kombinácii s plošným súradnicovým zapisovačom XY 4205.

Stanovenie kadmia. Na stanovenie kadmia sa použila metóda atómovej absorpčnej spektrofotometrie za použitia prístroja Varián AA-875 ABQ s kyvetou CRA-90, dávkovačom AD-53 a lineárnym zapisovačom TZ 4100. Pracovalo sa bezplameňovým spôsobom.

Výsledky a diskusia

Výsledky stanovenia Pb a Cd v analyzovaných vzorkách na báze slnečnice a repky zhŕňajú tabuľky 2 a 3 (každý výsledok je aritmetickým priemerom dvoch paralelných stanovení z každej vzorky).

V tabuľke 4 sa posudzuje reprodukovateľnosť použitých analytických metód stanovenia, vyhodnotená vo forme miery presnosti stanovenia M' počítanej s 95 % pravdepodobnosťou.

Olovo. Rozpúšťacia krivka obsahovala za uvedených podmienok práce pík pre Pb s maximom pri asi $-0,42 \text{ V}$ (versus SCE). Príklady rozpúšťacích kriviek pre niektoré merané roztoky uvádza obrázok 1.

Pokiaľ ide o výsledky štúdia distribúcie olova vo vybraných stupňoch technologického procesu výroby rastlinných olejov je zrejmé, že podstatná časť olova sa nachádza v šrotoch a polárnom lecitíne. V slnečnicových šrotoch sa zistil obsah Pb $0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v repkových šrotoch kolísal od $0,38$ do $1,37 \text{ mg.kg}^{-1}$. V analyzovaných finálnych rastlinných olejoch kolísal obsah Pb od $0,09$ do $0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ [9]. Mierne zvýšenie obsahu Pb v olejoch oproti limitu môže zapríčiniť okrem iného aj interferencia Sn a Pb v kyslom prostredí.

Kadmium. Z výsledkov uvedených v tabuľke 3 sú pozoruhodné pomerne vysoké koncentrácie Cd vo vzorkách slnečnicového semena ($0,39$ a $0,59 \text{ mg.kg}^{-1}$) a najmä v slnečnicových šrotoch ($0,73$ a $1,10 \text{ mg.kg}^{-1}$). Väčšina kadmia „odchádza“ z technologického procesu výroby slnečnicového oleja v šrotoch. Vo finálnom výrobku (olej Heliol) sme použitou metódou za uvedených podmienok nezistili prítomnosť Cd (hodnoty prakticky porovnateľné so slepým pokusom).

Údaje o vysokom obsahu kadmia v slnečnicových semenách sa objavujú aj

Tabuľka 2. Obsah olova a kadmia v surovine, vo vedľajších produktoch, polotovare a vo finálnom výrobku pri výrobe rastlinného oleja z repkového semena
Table 2. Content of lead and cadmium in raw material, in by-products, semi-finished products and in finished product at the production of vegetable oil from rape seed

Analyzovaný materiál ¹	Obsah Pb ² [mg.kg ⁻¹]					Obsah Cd ³ [mg.kg ⁻¹]				
	14. 3. 1985	19. 3. 1985	22. 3. 1985	26. 3. 1985	28. 3. 1985	14. 3. 1985	19. 3. 1985	22. 3. 1985	26. 3. 1985	28. 3. 1985
Repkové semeno ⁴	2,13	1,07	1,33	1,41	0,31	0,12	0,05	0,05	0,10	0,07
Šroty ⁵	1,32	1,12	0,65	1,37	0,38	0,18	0,09	0,19	0,19	0,12
Lecitín ⁶	1,15	0,48	1,54	0,51	0,37	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Rafináda ⁸	0,24	0,29	0,32	0,22	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Finálny rastlinný olej ⁸	Maja 0,18 (0,1)	Maja 0,16 (0,1)	Vitol 0,16 (0,1)	Vitol 0,18 (0,1)	Vitol 0,09 (0,1)	Maja 0,00 (0,05)	Maja 0,00 (0,05)	Vitol 0,00 (0,05)	Vitol 0,00 (0,05)	Vitol 0,00 (0,05)

Hodnoty v zátvorkách — medzné prípustné hodnoty obsahu Pb a Cd v rastlinných olejoch.
Values in brackets — limiting admissible values of the content of Pb and Cd in vegetable oils.
Analysed material; ²Content of Pb; ³Content of Cd; ⁴Rape seed; ⁵Extracted meals; ⁶Lecithin; Raffinate; ⁸Final vegetable oil.

Tabuľka 3. Obsah olova a kadmia v surovine, vo vedľajších produktoch, polotovare a vo finálnom výrobku pri výrobe rastlinného oleja Helioľ zo slnečnicového semena
Table 3. Content of lead and cadmium in raw material, in by-products, semi-finished products and in final product at the production of vegetable oil Helioľ from sunflower seed

Analyzovaný materiál ¹	Obsah Pb ² [mg.kg ⁻¹]		Obsah Cd ³ [mg.kg ⁻¹]	
	21. 2. 1985	4. 3. 1985	21. 2. 1985	4. 3. 1985
Slnečnicové semeno ⁴	0,48	0,50	0,39	0,59
Šroty ⁵	0,45	0,46	1,10	0,73
Lecitín ⁶	0,51	1,08	0,33	0,16
Rafináda ⁷	0,11	0,12	0,00	0,00
Finálny rastlinný olej Helioľ	0,16 (0,1)	0,15 (0,1)	0,00 (0,05)	0,00 (0,05)

Hodnoty v zátvorkách — medzné prípustné hodnoty obsahu Pb a Cd v rastlinných olejoch.
Values in brackets — limiting admissible values of the content of Pb and Cd in vegetable oils
For 1—3 and 5—7 see Table 2. ⁴Sunflower seed; ⁸Final vegetable oil Helioľ.

Tabuľka 4. Presnosť stanovenia olova (diferenčnou pulznou rozpúšťacou voltametrou na čs. polarografickom analyzátore PA-3) a kadmia (metódou AAS a použitím prístroja Varian AA-875 ABQ)

Table 4. Accuracy of determining lead (by differential pulse dissolving voltammetry on Czechoslovak polarographical analyser PA-3) and cadmium (by AAS method applying the apparatus Varian-875 ABQ)

Stanovenie ¹	Obsah Pb ² [mg. kg ⁻¹]	Obsah Cd ³ [mg. kg ⁻¹]
1	0,45	0,20
2	0,71	0,14
3	0,60	0,16
4	0,76	0,16
5	0,54	0,19
6	0,57	0,10
7	0,62	0,22
8	0,84	0,20
9	0,77	0,26
10	0,64	0,22
\bar{x} [mg. kg ⁻¹]	0,65	0,185
n	10	10
s	0,119	0,046
v [%]	18,36	24,87
M' [%]	36,7	49,7

Vzorka: repkový šrot, odobraný v o. p. Palma, 22. 3. 1985

Sample: rape extracted meal sampled in Palma ent., March 22, 1985.

\bar{x} — aritmetický priemer získaných výsledkov; arithmetical average of results obtained.

n — počet paralelných stanovení z jednej vzorky; number of parallel determinations from one sample.

s — smerodajná odchýlka; standard deviation.

v — variačný koeficient; variation coefficient.

M' — miera presnosti stanovenia; the degree of determination accuracy.

¹Determination; ²Content of Pb; ³Content of Cd.

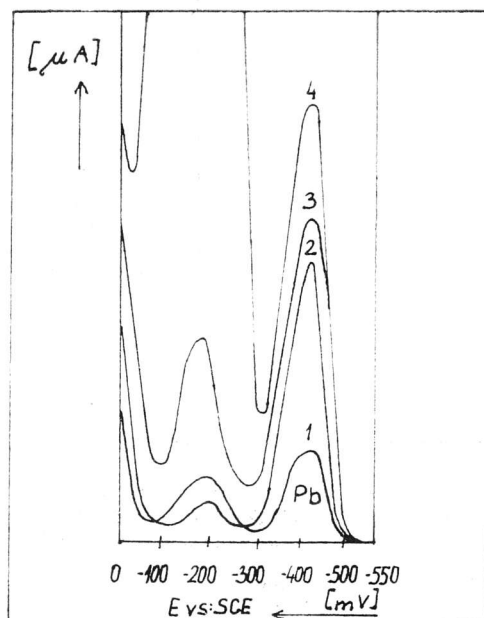
v zahraničnej literatúre [11], kde sa uvádza, že v 55 vzorkách snečnicových semien zo Severnej Ameriky a z Európy sa zistil obsah Cd 0,32—0,54 mg. kg⁻¹, pričom na stanovenie Cd autori použili metódu AAS po mokrej mineralizácii vzorky zmesou HNO₃, H₂SO₄ a H₂O₂.

Na závažnosť vysokých hladín kadmia v analyzovaných poľnohospodárskych produktoch upozorňujú aj naši autori, ktorí konštatujú, že jeden z najvýznamnejších zdrojov kadmia v poľnohospodárstve — dovážané fosfátové hnojivá — sa nedá odstrániť bez nákladných ekonomických opatrení [1].

Snečnicové šroty ako druhotná surovina na prípravu kŕmnych zmesí pre hospodárske zvieratá môžu mať podstatný vplyv na obsah kadmia vo vnútor-nostiach zvierat kŕmených takýmito zmesami. Uvádza sa, že 50—75 % z celkového množstva Cd v organizme sa kumuluje v pečeni a obličkách, pričom najvyššia koncentrácia Cd sa zisťuje v kôre obličiek [12]. Napr. pri skúmaní

obsahu Cd vo vnútornostiach hovädzieho dobytku z rozličných lokalít Východoslovenského kraja zistili v pečeni 3,55 a v obličkách dokonca 7,93 mg Cd.kg⁻¹ [13].

Výsledky získané v rámci monitorizácie obsahu olova a kadmia v technologickom procese výroby rastlinných olejov umožňujú sledovať ich distribúciu



Obr. 1. Príklady rozpúšťacích kriviek. 1 — slepý pokus (základný elektrolyt), 2 — štandard Pb koncentrácie 0,1 mg.l⁻¹, 3 — vzorka Vitol, 4 — vzorka repkového semena.
Fig. 1. Examples of dissolving curves. 1 — blind experiment (basic electrolyte), 2 — standard Pb with 0.1 mg l⁻¹ concentration, 3 — sample of Vitol, 4 — sample of rape seed.

od suroviny, cez jednotlivé medzistupne až po finálny produkt, prispievajú k rozšíreniu poznatkov o optimalizácii tukárenskej technológie vzhľadom na zníženie obsahu toxických prvkov a o ich obsahu v poľnohospodárskych surovinách a potravinárskych výrobkoch, pričom súčasne poukazujú na nevyhnutnosť kontroly obsahu týchto rizikových prvkov v požívatinách a krmovinách.

Literatúra

1. CIBULKA, J. — SOVA, Z. — MADER, P.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Praha, Agronomická fakulta VŠZ 1985, s. 135.
2. FINDEJSOVÁ, M., Čs. Hyg., 27, 1982, č. 8—9, s. 440.
4. MORTVED, J. J. — OSBORN, G.: Soil Sci., 134, 1982, č. 3, s. 185.
4. HEGNER, P., Agrochémia, 23, 1983, č. 10, s. 296.
5. SZOKOLAY, A.: Posudzovanie cudzorodých látok v požívatinách z hľadiska racionálnej výživy. Bratislava, SSRV 1981, s. 208.
6. Vestník Ministerstva poľnohospodárstva a výživy SSR zo dňa 30. 3. 1984, čiastka 5, roč. XVI.
7. MUSIL, J., Chem. Listy, 77, 1983, s. 562.
8. BIELEŠOVÁ, V.: Stanovenie ťažkých kovov v rastlinných olejoch a zostatok olejnin. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
9. ST SEV 4877-84 — Metody mineralizace vzorků před stanovením těžkých kovů v požívatinách.
10. ŠUMERAJOVÁ, I.: Štúdium dynamiky zmien toxických látok pri technológiách výroby rastlinných olejov. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985.
11. ANDERSEN, A. — HANSEN, H. N., Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 179, 1984, č. 5, s. 399.
12. WALDRON, H. A.: Metals in the Environment. London—New York—Toronto—Sydney—San Francisco, Academic Press 1980.
13. KAČMÁR, P., Vet. Med., 25, 1980, č. 11, s. 663.

Распределение свинца и кадмия в технологическом процессе по производству растительных масел

Резюме

Была осуществлена основная мониторингизация содержания опасных элементов свинца и кадмия в маслянистых материалах, отбираемых из выбранных технологических степеней производства растительных масел на базе подсолнечного и рапсового семян. Целью работы было изучение распределения этих элементов в технологическом процессе производства растительных масел с помощью применения метода атомной абсорбционной спектрофотометрии и дифференциальной пульсационной растворяющей вольтамметрии на подвесном ртутном капельном электроде. Полученные результаты мы сравнивали с обязательными лимитами, причем примечательна относительно высокая концентрация кадмия в подсолнечных семенах и дерти.

Distribution of lead and cadmium in the technological process of vegetable oil production

Summary

The basic monitorization of the content of risk elements of Pb and Cd was performed in oil materials sampled from selected technological production stages of vegetable oils on the basis of sunflower and rape seed. The work was aimed at the study of distribution of these elements in the technological process of vegetable oils production, applying the method of atom absorption spectrometry and the differential pulse stripping voltammetry on hanging mercury drop electrode. The obtained results are compared with binding limits whereas the detected relatively high concentration of Cd in sunflower seeds and in extracted meals deserves attention.