

УДК 543.552.054.1-034:665.585.3

**Е. Ю. Купчик**

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г.Шевченко,  
химико-биологический факультет, кафедра химии,  
ул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернигов, Украина, 14013  
E-mail: chnpu@chnpu.edu.ua

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ В ОБРАЗЦАХ КОФЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Содержание тяжелых металлов определено в кофе методом инверсионной вольтамперометрии. Пробоподготовка образцов выполнена окислительной минерализацией кофе в нитратной кислоте в присутствии пероксида водорода. Показано, что метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно применен для определения цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в образцах кофе. Установлено, что содержание свинца и кадмия не превышают допустимые нормы.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы (цинк, кадмий, свинец, медь), кофе, инверсионная вольтамперометрия.

Безопасность продуктов питания и продовольственного сырья относят к основным показателям, которые определяют здоровье населения Украины и сохранность его генофонда. Около 70% всех загрязнителей попадают в организм человека с продуктами питания. Результаты контроля качества продуктов питания свидетельствуют о высоком уровне загрязнения продуктов токсичными химическими соединениями, биологическими агентами и микроорганизмами. В целом по Украине от 1,5 до 10% проб продуктов питания содержат тяжелые металлы, из них от 2,5 до 5% в концентрациях, превышающих ГДК [1].

В настоящее время кофе является одним из самых распространенных тонизирующих напитков. В промышленных масштабах культивируется 3 вида кофе (из 50 известных): арабийский (arabica), либерийский (liberica) и робуста (robusta). Свежее кофейное зерно содержит около двух тысяч веществ, формирующих влияние кофе на здоровье человека. Часть кофе, импортируемого для домашнего потребления и коммерческих целей, является зерновым, оно содержит в себе протеины, углеводы, витамины и минеральные вещества. Однако, содержание химических веществ в кофе зависит от вида кофе, окружающей среды, в которой он произрастает, а также от степени влажности и обжарки кофе.

В Украину кофе поступает более чем из 10 стран мира, причем не только из стран, выращивающих кофе (Индонезия, Бразилия), но и из стран перерабатывающих его (США, Италия, Австрия, Германия и др.). В последнее время, в связи с ростом рынка потребителей, число импортеров существенно увеличилось. Поэтому представляет интерес оценка качества кофе, поставляемого в торговую сеть Украины.

Исследования с применением различных аналитических методов, таких как пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационный анализ, предусматривают определение некоторых минеральных веществ (макро-, микрокомпонентов и токсичных металлов) в зеленом (сыром) и обжаренном кофе, собранном в разных

частях света [2]. Однако вышеперечисленные методы отличаются сложным и дорогостоящим аппаратным оформлением, и вследствие этого — высокой стоимостью проводимого с их помощью анализа [3-5].

Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, быстротой отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкостью автоматизации и возможностью дистанционного управления, и наконец, не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и отсутствием специальных требований к его монтажу и установке [6]. Поэтому метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять цинк, медь, кадмий и свинец в одной пробе при их совместном присутствии, представляется более перспективным для анализа товаров народного потребления.

Свинец и кадмий считаются основными токсикантами, так как они отличаются высокой токсичностью и темпами накопления в окружающей среде. В гигиене питания человека кадмий считается одним из самых опасных токсикантов внешней среды. Период полувыведения кадмия составляет 17-33 года, поэтому возможно хроническое отравление этим элементом. Симптомы отравления — поражение почек и нервной системы с последующим возникновением острых костных болей, иногда нарушением функции легких [1, 7, 8].

В организме человека свинец нарушает синтез гемоглобина, нуклеиновых кислот и гормонов. Свинец поражает кроветворную, нервную и почечную системы. При накоплении в организме свинца развивается малокровие, общая слабость, происходит перерождение тканей печени и почек.

Медь и цинк относятся к эссенциальным элементам, т.е. элементам, которые играют особо важную роль в процессах жизнедеятельности организма. В организме человека ионы меди (II) участвуют в окислительно-восстановительных процессах, и нехватка их затрудняет лечение и профилактику воспалений. Избыток же меди приводит к поражению желудочно-кишечного тракта, анемии, гепатиту и другим заболеваниям. Цинк принимает участие в реакциях общего обмена, в остеогенезе сахара-инсулинового обмена, синтезе белков и нуклеиновых кислот, необходим для нормального функционирования половой системы. Для высоких концентраций цинка установлено генотоксическое действие [8].

Цель данной работы — методом инверсионной вольтамперометрии установить содержание таких тяжелых металлов, как цинк, кадмий, свинец и медь в марках кофе, наиболее распространенных в торговых сетях Украины.

#### **АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Образцы кофе подвергались пробоподготовке путем «мокрого» озоления с целью разложения органической составляющей матрицы и перевода определяемых элементов в раствор в электрохимически активных формах. Для этого использовали программированную печь ПДП – Lab. Кофе в зернах предварительно был измельчен в кофемолке. Навеску кофе массой 1 г смешивали с 2,5 мл концентрированной нитратной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 150 °С до прекращения газовой выделению и упаривали до 1/3 первоначального объема. Затем добавляли 2,0 мл концентрированной нитратной кислоты и 1,0 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода и выпаривали досуха в течение 60-70 мин при температуре 150-350 °С. Пробу озоляли при температуре 450°С в течение 30 мин. Операцию добавления нитратной кислоты, пероксида водорода, выпаривания и озоления повторяли три раза до получения однородной золы белого, желтого или

серого цвета. Зола растворяли в 1 мл концентрированной муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 мл. В кварцевую электрохимическую ячейку добавляли 10 мл дистиллированной воды, 0,2 мл концентрированной муравьиной кислоты и аликвоту пробы объемом 0,5 мл [9].

Содержание тяжелых металлов определяли на анализаторе вольтамперометрическом ТА-Lab (НПП «Томьаналит», РФ) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамный электрод. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный электрод.

Анализ проводили на фоновом электролите, содержащем 200 мкл концентрированной муравьиной кислоты (х.ч.), при следующих условиях: – электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +0,050 В в течение 20 с, предварительное концентрирование на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1,500 В в течение 30 с, успокоение раствора при потенциале -1,300 В в течение 5 с, анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с.

Пробу каждого образца кофе анализировали в трех параллельных опытах. Определение металлов проводили методом добавок с использованием стандартных растворов, содержащих по 1 мг/л или 10 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы ТА-Lab (версия 3.6.10).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны марки кофе вида Арабика (кофе молотый К1 и К2, кофе в зернах из экскрементов Корі Luwak К3, кофе в зернах зеленый К4, кофе растворимый К5 и К6) и кофейные напитки (К7-К9).

В качестве примера на рисунке представлены типичные вольтамперные кривые фона (1), пробы кофе без добавки (2) и с добавкой (3) стандартного раствора анализируемого металла.

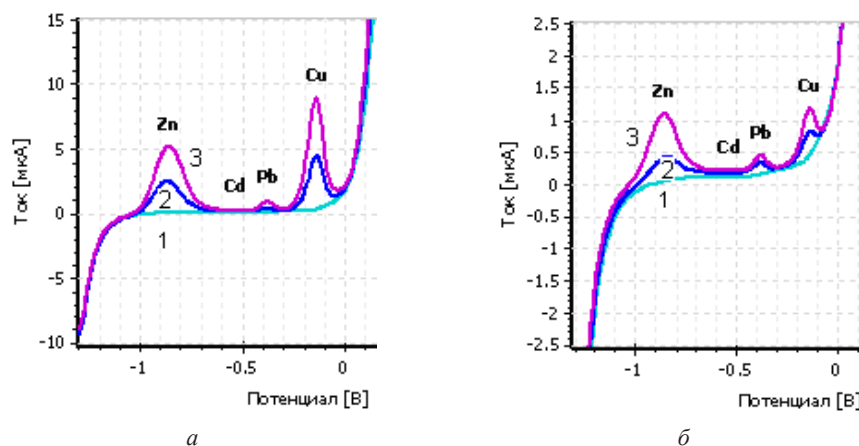


Рис. Типичные вольтамперограммы на примере проб К4- зеленый кофе «а» и кофе К7 – 3 в 1 «б»

Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой раствора фона в интервале потенциалов от -1200 мВ до +100 мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперной кривой проб кофе (кривая 2) имеются четыре максимума тока – при потенциалах -900, -550, -320 и -50 мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка, кадмия, свинца и меди соответственно. При введении добавки стандартных растворов цинка, кадмия, свинца и меди максимумы тока окисления возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов (кривая 3). Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других исследуемых образцов кофе.

Результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди приведены в таблице.

Таблица

Содержание цинка, кадмия, свинца и меди в образцах кофе

№ п/п	Содержание металлов, мг/кг							
	Zn	S <sub>p</sub> , %	Cd	S <sub>p</sub> , %	Pb	S <sub>p</sub> , %	Cu	S <sub>p</sub> , %
<b>Кофе жареный</b>								
1	7,6±0,3	0,3	0,016±0,04	2,5	0,35±0,02	0,5	12±5	0,6
2	8,3±0,5	0,5	0,034±0,007	0,5	0,28±0,07	1,7	11±3	0,5
3	6,7±0,5	1,4	0,019±0,05	1,8	0,29±0,08	1,6	11±3	0,4
<b>Кофе зеленый</b>								
4	8,4±1,4	0,5	0,014±0,04	2,8	0,60±0,17	0,5	12±4	0,5
<b>Кофе растворимый</b>								
5 (стикер)	5,3±0,4	0,6	0,011±0,04	3,4	0,25±0,08	2,8	не обн.	-
6	7,2±0,5	0,7	не обн.	-	0,94±0,3	3,2	0,33±0,11	0,9
<b>Кофейные напитки 3 в 1</b>								
7 (стикер 1)	1,1±0,3	2,5	0,011±0,03	3,7	0,25±0,07	1,8	0,87±0,28	0,9
8 (стикер 2)	0,23±0,07*	2,8	не обн.	-	0,42±0,12	1,6	0,28±0,11	1,1
9 (стикер 3)	0,49±0,16*	2,6	0,0036±0,0010	5,8	0,50±0,15	2,3	0,67±0,22	0,9
ГДК [10]	-		0,05		1,0		-	

\*- ниже предела обнаружения

Как следует из таблицы в пробах К6 и К8 кадмий обнаружен не был. Минимальное содержание кадмия (0,0036 мг/кг) установлено в образце К9, а максимальное (0,034 мг/кг) – в пробе К2. Наибольшее содержание свинца (0,94 мг/кг)

отмечено в пробе К6, которое единственное из исследуемых образцов близко к норме. Самое низкое содержание свинца (0,25 мг/кг) характерно для проб К5 и К7.

Содержание меди в исследуемых образцах кофе колеблется от 0,33 до 12 мг/кг. Лидирует по содержанию меди проба К1 и К4. В образце К5 медь не обнаружена. Максимальное содержание цинка отмечается в пробах К2 и К4, минимальное – в К8.

Относительные стандартные отклонения ( $S_r$ ) определения цинка, кадмия, свинца и меди в кофе не превышают, %: 2,8; 5,8; 3,2 и 1,1 соответственно. Интервалы определяемых содержаний цинка, кадмия, свинца и меди для всех исследуемых проб лежат в диапазонах, мг/кг: от 0,07 до 1,4; от 0,0010 до 0,05; от 0,02 до 0,3; от 0,11 до 5 соответственно.

Полученные данные о содержании тяжелых металлов в кофе, согласуются со значениями, представленными в литературе [3].

## ВЫВОДЫ

В результате исследования было определено содержание четырех тяжелых металлов в кофе. Анализ результатов данной работы позволяет сделать следующие выводы:

1. Методом инверсионной вольтамперометрии с относительной погрешностью не более 5,8 % установлено, что во всех изученных образцах содержатся цинк и свинец, причем наблюдается их явное преобладание в зеленом и черном растворимом кофе, соответственно.

2. Отмечено, что содержание кадмия и свинца во всех образцах кофе не превышает установленных норм. Однако для объективной оценки качества кофе рекомендуется использовать отдельное определение по каждому из токсичных металлов, то есть кадмию и свинцу.

3. Среднее количество исследуемых тяжелых металлов увеличивается в ряду: кофейные напитки (1,61 мг/кг), кофе растворимый (7,01 мг/кг), кофе в зернах и молотый (19,20 мг/кг), кофе зеленый (21,07 мг/кг).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубініна А.А., Овчиннікова І.Ф., Петрів В.О. Визначення вмісту важких металів у виноградному вині "Кагор" вітчизняного виробництва // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – 2012. – Вип. 1. – С. 224-229.
2. Ashu R., Chandravanshi B. S. Concentration levels of metals in commercially available Ethiopian roasted coffee powders and their infusions // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2011. – Vol. 25, No 1. – P. 11-24.
3. Getachew T., Worku N. Determination of essentials and toxic metals in raw and roasted coffee in Bule Hora Woreda, Borena zone, Ethiopia // International Journal of Research (UR). – 2014. – Vol.1, No 11. – P. 1386-1411.
4. Pohl P., Stelmach E., Welna M., Szymczycha-Madeja A. Determination of elemental composition of coffee using instrumental methods // Food Anal. Methods. – 2013. – Vol. 6. – P. 598-613
5. Gogoasa I., Pirvu A., Alda L. M., Velcirov A., Rada M., Bordean D. M., Moigradean D., Simion A and Gergen I. The mineral content of different coffee brands // J. of Horticulture, Forestry and Biotechnology. – 2013. – Vol. 14, No 4. – P. 68-71.
6. Осипова Е. А. Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Вып. 2. – С. 47 – 54.
7. Смоляр В. І., Петрашенко Г.І. Вміст кадмію в харчових продуктах і раціонах та його токсичність // Проблеми харчування : науково-практичний журнал. – К.: Медицина України, 2010. – No 1/2. – С.28-31.
8. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Оникс XI век, 2004. – 272 с.

9. Носкова Г.Н., Заичко А.В., Иванова Е.Е. Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практ. рук-во. – Томск: ТПУ, 2010. – 30 с.
10. МБТ 5061-89 Медико-биологические требования и санитарные нормы Качества продовольственного сырья и пищевых продуктов [Электронный ресурс]. — [Действующие с 1989-08-01]. — Режим доступа: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/v5061400-89>

Стаття надійшла до редакції 28.08.15

**О. Ю. Купчик**

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка,  
вул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернігів, 14013, Україна,  
E-mail: [chnpu@chnpu.edu.ua](mailto:chnpu@chnpu.edu.ua)

**ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ, КАДМІЮ, СВИНЦЮ ТА МІДІ  
В ЗРАЗКАХ КАВИ**

Вміст важких металів визначено в каві методом інверсійної вольтамперометрії. Пробо-підготовка зразків виконана окиснювальною мінералізацією кави в нітратній кислоті в присутності пероксиду водню. Показано, що метод інверсійної вольтамперометрії може бути успішно використаний для визначення цинку, кадмію, свинцю та міді за умови їх сумісної присутності в зразках напою. Встановлено, що вміст свинцю та кадмію не перевищує допустимі норми.

**Ключові слова:** важкі метали (цинк, кадмій, свинець, мідь,), кава, інверсійна вольтамперометрія.

**E. Yu. Kupchik**

Chernihiv T.G.Shevchenko National Pedagogical University  
Hetmana Polubotka Str.,53, Chernihiv, 14013, Ukraine  
E-mail: [chnpu@chnpu.edu.ua](mailto:chnpu@chnpu.edu.ua)

**DETERMINATION OF ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER  
IN SAMPLES OF COFFEE**

The potential pollutants which can get to the body using food products were explored in this work. The content of heavy metals such as zinc, cadmium, lead and copper are determined in coffee by inversion voltammetry. Sample preparation of samples was performed by oxidizing mineralization of paint sample in nitrate acid. It is shown that the method of inversion voltammetry can be successfully applied for the determination of zinc, cadmium, lead and copper at their combined presence in coffee. It is established that lead and zinc contain in all investigated samples, most of them contain cadmium and copper. Based on the analysis of experimental data discovered that the content of lead and cadmium don't exceed permissible limits. It is noted that the average number of heavy metals increases in the order: coffee drinks- a soluble coffee – coffee beans and Grinded – green coffee. However, for an objective assessment of hair dyes quality, it is recommended to use a separate identification on each of heavy metals.

**Keywords:** heavy metals (zinc, cadmium, lead, copper), coffee, inversion voltammetry.

## REFERENCES

1. Dubinina A.A., Ovchinnikova I.F., Petriv V.O. *Viznachennja vmistu vazhkih metaliv u vinogradnomu vini "Kagor" vitchiznjanoogo virobnictva*. A technique and technologies of food productions of restaurant industry and trade are progressive. 2012, no.1, pp. 224-229 (in Ukr.).
2. Ashu R., Chandravanshi B.S. *Concentration levels of metals in commercially available Ethiopian roasted coffee powders and their infusions*. Bull. Chem. Soc. Ethiop, 2011, vol. 25, no 1, pp 11-24.
3. Getachew T., Worku N. *Determination of essentials and toxic metals in raw and roasted coffee in Bule Hora Woreda, Borena zone, Ethiopia*. International Journal of Research (UR), 2014, vol.1, no 11, pp. 1386-1411.
4. Pohl P., Stelmach E., Welna M., Szymczycha-Madeja A. *Determination of elemental composition of coffee using instrumental methods*. Food Anal. Methods, 2013, vol. 6, pp. 598-613
5. Gogoasa I., Pirvu A., Alda L.M., Velciov A., Rada M., Bordean D.M., Moigradean D., Simion A. Gergen I. *The mineral content of different coffee brands*. J. Horticulture, Forestry and Biotechnology, 2013, vol. 14, no 4, pp. 68-71.
6. Osipova E.A. *Jelegtroanaliticheskie metody i problema ohrany okruzhajushhej sredy*. Educational J. Soros, 2001, vol. 2, pp. 47 – 54 (in Russian).
7. Smoljar V.I., Petrashenko G.I. *Vmist kadmiju v harchovih produktah i racionah ta jogo toksichnist'*. Problems of feed: are a research and practice journal. Kiev, Medicina Ukraïni, 2010, no ½, pp.28-31 (in Ukr.).
8. Skal'nyj A.V., Rudakov I.A. *Biojelementy v medicine* [Bioelements are in medicine]. Moscow, Oniks XI vek, 2004, 272 p.
9. Noskova G.N., Zaichko A.V., Ivanova E.E. *Mineralizacija pishhevyh produktov*. [Mineralization of food products]. Prakt. ruk-vo. Tomsk, TPU, 2010, 30 p .
10. MBT 5061-89 *Mediko-biologicheskie trebovanija i sanitarnye normy kachestva prodovol'stvennogo syr'ja i pishhevyh produktov* [Jelektronnyj resurs]. [Dejstvujushhie s 1989-08-01]. Rezhim dostupa: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/v5061400-89>