

АНАЛІЗУВАННЯ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ БЕЗПЕКИ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

О. Вяткін, заступник генерального директора,
Р. Гапонова, кандидат хімічних наук, начальник лабораторії,
ДП «Дніпростандартметрологія», м. Дніпропетровськ

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

А. Вяткин, заместитель генерального директора,
Р. Гапонова, кандидат химических наук, начальник лаборатории,
ГП «Днепрстандартметрология», г. Днепропетровск

ANALYSIS OF CURRENT METHODS FOR DETERMINING THE FOOD SAFETY INDICATOR

O. Viatkin, Deputy General Director,
R. Gaponova, Candidate of Chemical Sciences, Laboratory Chief,
«Dniprostandartmetrologiia» State Enterprise, Dnipropetrovsk

Останнім часом дещо зменшилася кількість публікацій щодо впливу важких металів на організм людини і разом з тим зменшилася кількість публікацій щодо шляхів потрапляння таких забруднювачів у харчові продукти. Актуальнішою стала проблема визначення вмісту генетично модифікованих організмів (ГМО) або барвників та консервантів у харчовій продукції. Але для промислових областей України з розвиненою металургійною, хімічною, вугле- та рудодобувною галузями промисловості проблема забруднення довкілля та визначення важких металів, зокрема у харчових продуктах, є завжди актуальною [1].

Формально визначенню «важкі метали» відповідає велика кількість елементів. Однак, як вважають дослідники, які займаються практичною діяльністю, пов'язаною із організацією спостережень за станом та забрудненням довкілля, сполуки цих елементів не є рівнозначними забруднюючим речовинам. Тому у багатьох роботах звужуються рамки групи важких

У статті проведено аналіз існуючих поширених методів визначення показників безпеки харчової продукції, точніше токсичних елементів. Визначено переваги та недоліки атомно-абсорбційного та вольтамперометричного методів, встановлено, що для невеликих обсягів випробувань можливе використання одного з методів, а для великого потоку досліджень доцільне оснащення випробувальної лабораторії кількома приладами, у яких реалізовано названі методи.



О. Вяткін



Р. Гапонова

металів відповідно до критеріїв пріоритетності, обумовлених напрямком та специфікою робіт. Так, у класичній роботі Ю. А. Израеля [2], у переліку хімічних речовин, які слід визначати в природному середовищі на фонових станціях у біосферних заповідниках, у розділі **важкі метали** названо свинець (**Pb**), ртуть (**Hg**), кадмій (**Cd**), миш'як (**As**). З іншого боку, згідно з рішенням Цільової групи з викидів важких металів, яка працює під егідою Європейської Комісії ООН та збирає й аналізує інформацію стосовно викидів забруднюючих речовин, у європейських державах до важких металів було віднесено лише цинк (**Zn**), миш'як (**As**), селен (**Se**) і стибій (**Sb**). За визначенням М. Ф. Реймерса [3], окремо від важких металів стоять благородні та рідкісні метали, відповідно залишаються лише свинець (**Pb**), мідь (**Cu**), цинк (**Zn**), нікель (**Ni**), кадмій (**Cd**), кобальт (**Co**), стибій (**Sb**), станум (**Sn**), вісмут (**Bi**), ртуть (**Hg**). У прикладних роботах до переліку важких металів частіше за все додається платина (**Pt**), срібло (**Ag**), вольфрам (**W**), залізо (**Fe**), золото (**Au**), марганець (**Mn**).

Сьогодні згідно з «Медико-біологічними вимогами та санітарними нормами якості продовольчої сировини та харчових продуктів (МБВ № 5061-89)» [4] у харчовій продукції визначаються частіше за все шість елементів — **Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, As**. Слід відзначити, що даний документ не переглядався і не перераховувався з часу його затвердження (1989 рік).

Переважає більшість методів визначення малого вмісту елементів у різних об'єктах — це різноманітні інструментальні методи. Серед них найпоширенішими є оптичні атомно-абсорбційні методи (метод атомної абсорбції — полуменева атомізація та електротермічна атомізація) і електрохімічні методи (полярографія та вольтамперометрія). Це багатовіелементні, чутливі та експресні методи, які дозволяють визначити елементи концентрацією 10^{-6} — 10^{-10} моль/л.

Атомно-абсорбційний (АА) аналіз — це метод визначення концентрації по відношенню до поглинання шаром пари елемента монохроматичного світла [5, 6]. Зразок речовини, у якій необхідно визначити потрібний елемент, розпилюється у вигляді струменя дрібних краплин. Невелика кількість цього струменя переноситься до комірки атомізації, де атомізатором є полум'я. У випадку використання електротермічного розчин проби вносять у кювету точним дозатором або за допомогою системи автоматизованого дозування проби. У високотемпературному середовищі комірки атомізації розчинник (частіше вода) миттєво випаровується, залишаючи частинки аналізованої речовини. Ці частинки швидко перетворюються в газоподібні молекули, вільні нейтральні атоми або іони, які здатні поглинати. Аналізування проводять згідно з градувальним графіком, який побудовано у системі координат: атомне поглинан-

ня (аналітичний сигнал) — концентрація елемента у аналізованому розчині. Відносний вміст кожного типу частинок дуже залежить від температури та середовища в комірці атомізатора. Залежно від типу атомізатора розрізняють АА аналіз із полум'яною атомізацією, АА аналіз із електротермічною атомізацією, АА аналіз методом холодної пари та його різновид — метод генерації гідридів. АА аналіз методом холодної пари використовується виключно для визначення ртуті. Методом генерації гідридів можливо визначати ряд елементів, які утворюють леткі гідриди — миш'як, селен, телур, стибій, станум. Як джерело випромінювання в АА аналізі використовуються звичайні лампи з порожнистим катодом. Оскільки матеріал катоду містить той самий елемент, визначення якого проводиться, то випромінюється світло необхідної довжини хвилі. Проба речовини перетворюється в атомізаторі в атомну пару, яка поглинає світло відповідної довжини хвилі, у результаті початкова інтенсивність світла зменшується. У АА спектрометрі реєструється величина різниці поглинання. Можливі різноманітні засоби реєстрації залежно від конструкції приладу, а саме: гальванометри, вольтамперметри, стрічкові самописці, комп'ютери [7]. Оскільки метод «холодної пари» використовується лише для визначення ртуті, а метод генерації гідридів виключно для визначення миш'яку, ми порівнюємо АА аналіз з полум'яною та електротермічною атомізаціями.

Основною перевагою АА метода є його висока селективність, із одного розчину можливо визначити велику кількість різних елементів без розділення, простота проведення вимірювань. Загальним недоліком методу називають необхідність переведення проби у розчин, використання складних, громіздких, коштовних приладів та підведення газів (у полуменевому варіанті атомізації — ацетилену та інертних газів для електрохімічної атомізації).

Перевагами АА методу з полуменевою атомізацією можна назвати достатньо невеликий час проведення аналізування значної кількості проб, незначний вплив складної матриці проби на визначення необхідного елемента; також метод має високу відтворюваність.

Перевагами АА методу з електротермічною атомізацією є висока чутливість визначення, невелика кількість зразка для проведення випробувань, можливість проведення випробувань рідких проб без попередньої мінералізації.

Основними недоліками АА методу з електротермічною атомізацією є те, що відтворюваність його нижча, ніж у полум'я, більш тривале проведення вимірювань, складніший процес розроблення методики, потреба у високій кваліфікації оператора.

Можна ще наводити аргументи «за» й «проти» полум'яної або електротермічної атомізації

у АА методі визначення токсичних елементів у харчовій продукції, але слід зазначити, що вони не замінюють один одного, а органічно доповнюють. Наприклад, за умови невеликого вмісту свинцю та кадмію краще використовувати електротермічну атомізацію або концентрування названих елементів для полум'яної атомізації, а під час визначення проб із складною матрицею — полум'яну атомізацію або додавати в мінералізацію проби модифікатори для електротермічної атомізації.

Останніми роками зростає кількість лабораторій, які використовують для визначення токсичних елементів вольтамперометричні методи, основою яких є дослідження вольтамперних кривих. Серед лабораторій, що взяли участь у одинадцятому раунді програми «Проф-тест» (2007—2008 роки) і яку координують Центр контролю якості продукції УкрНДІспиртбіопроду та Незалежний аналітичний центр, для визначення вмісту металів переважна кількість лабораторій застосувала метод атомної абсорбції (приблизно 80 %) та електрохімічні методи (приблизно 20 %) [8]. Вольтамперометрія включає декілька різновидів, з яких найбільш поширеними є класична полярографія та інверсійна вольтамперометрія [9]. У всіх методах досліджують залежність вольтамперних характеристик від електрохімічного окислення або відновлення речовин, що знаходяться у розчині.

У полярографії іони металу відновлюються на ртутному катоді, який має невелику поверхню у вигляді краплини. Анод — шар ртуті великої поверхні на дні електролітичної судини. Електроди з'єднують з джерелом постійного струму та поступово підвищують напругу, спостерігаючи при цьому за зміною сили струму залежно від напруги. Ця залежність носить нерівномірний характер та має вигляд кривої з перегинами — хвилями. Напруга, за якої виникають ці хвилі, залежить від складу електроліту та характерна для того чи іншого металу. Висота хвиль залежить від концентрації відновлюваного іону. Єдиним, але важливим недоліком полярографії є необхідність використання токсичної речовини — металічної ртуті як аноду й катоду.

Сутність інверсійної вольтамперометрії: на першій стадії процесу — у попередньому накопиченні досліджуваного металу на електроді електролізом з контролем потенціалом; на другій — послідовне електрохімічне розчинення з потенціалом, який лінійно знижується [10]. Коли проходить стадія розчинення, записується вольтамперна крива — залежність струму від електродного потенціалу. Пік вольтамперної кривої характеризує даний метал (характеристична величина), а висота піку пропорційна його концентрації. Переваги інверсійної вольтамперометрії: можливість визначення значної кількості хімічних елементів Періодичної системи, не лише металів, а і, наприклад,

йоду; низькі межі визначення елементів; висока селективність; порівняно дешеві прилади. Але необхідно назвати і недоліки цього методу: необхідність тривалого готування електрохімічної комірки між різними випробуваннями; необхідність розроблення окремої методики для кожного виду харчової продукції та для кожного елементу, який потрібно визначати.

ВИСНОВКИ

Серед показників безпечності харчових продуктів важливе місце належить визначенню токсичних елементів, серед яких є вельми небезпечні — **Pb, Hg, Cd, As** та ті, що у певній концентрації необхідні для нормальної життєдіяльності людини — **Cu, Zn, Fe**.

Найпоширенішими методами визначення токсичних елементів є атомна абсорбція та вольтамперометрія. У лабораторіях, де досліджують невелику кількість зразків або окремі елементи у зразках, можливе використання лише вольтамперометричних приладів (полярографів або вольтамперометричних аналізаторів). Для лабораторій, у яких визначають велику кількість зразків, зразків різноманітного складу, велику кількість елементів, доречне використання атомної абсорбції з обома типами атомізатора або одночасне використання атомно-абсорбційного спектрофотометра та вольтамперометричного аналізатора.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грабович Р. Д., Припутіна Л. С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. — Киев: Здоров'я, 1987. — 248 с.
2. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. — Л.: Гидрометеиздат, 1979. — 375 с.
3. Реймерс Н. Ф. Природопользование. Словарь-справочник. — М.: Мысль. — 1990. — 639 с.
4. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов (МБВ № 5061-89). — М.: Издательство стандартов, 1990.
5. Ермаченко Л. А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. — М.: Чувашия. — 1997. — 207 с.
6. Ермаченко Л. Г., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. — М.: Издательство ПАИМС. — 1999. — 219 с.
7. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
8. Заключний звіт про проведення одинадцятого раунду програми «Проф.-тест». — Київ, 2008.
9. Будников Г. К., Майстренок В. Н., Вяселев М. П. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. — 592 с.
10. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. — М.: Мир, 1980. — 278 с. ■