

УДК 543:664.3

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОДГОТОВКИ ПРОБ К АТОМНО-АДСОРБЦИОННОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

© 2005 г. С.А. Ливинская, П.В. Владимирский, В.П. Данильчук, В.Х. Паронян¹

*Московский государственный университет пищевых производств
Московский государственный университет технологий и управления*

Разработана методика подготовки проб для атомно-адсорбционного анализа тяжелых металлов в растительных маслах. Определение содержания ионов тяжелых металлов осуществлено на различных стадиях технологического процесса рафинации растительных масел. Согласно полученным результатам, содержание тяжелых металлов находится в пределах, допустимых санитарными нормами. После рафинации уровень контаминирования металлами снижается в 3-10 раз. Разработанная методика позволяет оперативно определять тяжелые металлы в широких пределах концентраций с нижней границей порядка 0,001 мг/кг. Полный анализ продуктов занимает не более 0.5 часа с учетом многократной повторяемости измерений для получения доверительного интервала измеряемых концентраций металлов.

Требования обеспечения безопасности продуктов питания находят отражение в действующих санитарных правилах и нормах на продукты питания. Сравнение отечественных и зарубежных нормативных документов, регулирующих содержание вредных веществ в продуктах питания показывают, что отечественные нормативы отличаются качественными и количественными показателями.

Наиболее опасные загрязнители продуктов питания обозначены в международных требованиях статей Кодекс Алиментариус. В соответствии с этим документом наиболее важными в гигиеническом контроле пищевых продуктов являются восемь элементов – ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, медь, цинк, олово и железо. В последнее время многие страны включают в этот перечень также никель, хром, селен, алюминий, фтор и йод [1-3]. С другой стороны, сегодня изучены и признаны незаменимыми для обеспечения жизнедеятельности пятнадцать элементов: железо, йод, медь, цинк, кобальт, хром, молибден, никель, ванадий, селен, марганец, астат, фтор, кремний и литий. Их роль в минеральном обмене веществ трудно переоценить. Эти составляющие большинства биохимических процессов могут поступать в организм человека только извне, обеспечивая постоянную связь с внешней средой.

Ряд проведенных медицинских исследований показал, что повышение содержания почти любого «элемента жизни» сразу превращает его в «тяжелый»,

в источник болезни и патологий. При кажущейся ясности понятия “тяжелые металлы” его значение следует определить более четко из-за встречающихся в литературе неоднозначных оценок. Термин “тяжелые металлы” связан с высокой относительной атомной массой. Эта характеристика обычно отождествляется с представлением о высокой токсичности. Одним из признаков, которые позволяют относить металлы к тяжелым, является их плотность. В современной цветной металлургии различают тяжелые цветные металлы – плотность 7,14–21,4 г/см³ (цинк, олово, медь, свинец, хром и др.) и легкие цветные металлы – плотность 0,53–3,5 г/см³ (литий, бериллий и др.).

Согласно одной классификации, к группе тяжелых металлов принадлежит более 40 элементов с высокой относительной атомной массой и относительной плотностью больше 6. По другой классификации, в эту группу включают цветные металлы с плотностью большей, чем у железа (свинец, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, олово, сурьма, висмут, ртуть).

Ранее, к тяжелым металлам были отнесены элементы, плотность которых более 5 г/см³. Если исходить из этого показателя, тяжелыми следует считать 43 из 84 металлов Периодической системы элементов. Среди этих 43 металлов 10 обладают наряду с металлическими свойствами признаками неметаллов (являющиеся *p*-элементами), поэтому более строгим был бы термин “тяжелые элементы”. Таким образом, к тяжелым металлам относят более 40 химических

элементов число же опасных загрязнителей, если учитывать токсичность, стойкость и способность накапливаться во внешней среде, а также масштабы распространения указанных металлов, значительно меньше. Прежде всего, представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк.

В работе [4] приводятся биогеохимические свойства тяжелых металлов и их влияние на живой организм.

В исследованиях [5] описаны количественные связи между концентрациями различных загрязняющих веществ в окружающей среде и показателями здоровья населения.

Учитывая имеющиеся различия в отечественной и зарубежной практике в оценке безопасности продуктов питания, актуальны исследования направленные на определение содержания тяжелых металлов в жировых продуктах отечественных производителей, сравнение полученных результатов с условиями безопасности исследуемых продуктов по отечественным и зарубежным нормативным материалам и совершенствование технологий, направленных на их выведение.

Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа (АА) основан на явлении поглощения резонансного излучения свободными атомами элемента [6]. Для каждого элемента существуют определенные разрешенные состояния – энергетические уровни. Следовательно, для каждого элемента существуют определенные длины волн излучения и поглощения. В АА используются резонансные линии, соответствующие переходам атомов с невозбужденного уровня на возбужденные уровни. В качестве источников резонансного излучения применяются лампы с полым катодом (ЛПК). Перевод пробы в состояние атомного пара производится в аналитической ячейке (графитовой трубчатой печи) электротермического атомизатора (ЭТА), нагреваемой до температуры атомизации определяемого элемента. При испарении реальной пробы в аналитической ячейке, кроме атомов определяемого элемента, может присутствовать фон (частицы и молекулы), поглощение света которым приводит к появлению систематической погрешности измерений методом АА. Для автоматической коррекции фонового поглощения в спектрометре используют обратный эффект Зеемана – графитовая печь помещена в продольное переменное магнитное поле, что позволяет реализовать идеальную двухлучевую двухканальную схему АА измерений.

Существующие методики определения тяжелых металлов в сырье и продуктах питания изложены в действующих стандартах [7]. Для всех методов, пре-

Таблица 1.

Биогеохимические свойства тяжелых металлов

Свойство	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	—	В	—	—	В	—	—
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость соединений	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	В	В	В	Н	В	Н	В

В — высокая, У — умеренная, Н — низкая

дусмотренных ГОСТом, подготовка проб исследуемого продукта представляет собой сложный и трудоемкий технологический процесс, включающий в себя длительные экспозиции пробы от нескольких часов до суток и более. Кроме этого, для определения некоторых из металлов до сих пор используется колориметрический метод, требующий большого объема вводимой пробы и имеющий низкий порог чувствительности по определяемому металлу, не удовлетворяющий современным требованиям, предъявляемым к безопасности продуктов питания.

В условиях современного производства важно своевременно и оперативно принять решение по приемке сырья в технологический процесс. Существующие экспресс-методы определения металлов, традиционно применяемые на территории Российской Федерации, основаны на экстракции или сорбции анализируемых компонентов из жирового сырья с последующим анализом концентрата методом фотоколориметрии, или АА.

В последнее время для определения содержания металлов в поваренной соли Госстандарт утвердил современный метод анализа с использованием АА. Метод позволяет анализировать водные растворы солей металлов с высокой селективностью даже при их следовых количествах. В связи с явным преимуществом по скорости проведения измерений, остро стоит проблема разработки методик анализа и других видов сырья с помощью этого метода, обращая особое внимание на ускорение подготовительных операций, чтобы сохранить указанные преимущества для метода в целом.

Экспресс-метода анализа жирового сырья для проведения измерений с помощью отечественных атомных спектрометров до настоящего времени не было разработано. Из зарубежных методик для подобных приборов известно, что существует возможность определения металлов в жировых продуктах путем создания слабых (до 10%) растворов жиров в неполярном растворителе – диизобутилкетоне. Для анализа пищевых эмульсий, включающих в свой состав водную фазу, все существующие методы используют сложную и длительную пробоподготовку. Выполнение стандартных методик часто приводит к внесению анализируемых металлов (особенно – железа) в процессе пробоподготовки.

Нами апробирован следующий алгоритм выполнения эксперимента. В колбу на 100 мл вносят навеску жира массой от 0,5 – 10 г в зависимости от предполагаемого уровня содержания тяжелых металлов, затем при помощи бюретки – 40 мл гексана. Колбу закрывают пробкой и осторожно перемешивают ее содержимое, стараясь минимизировать ис-

парение гексана. После полного растворения навески в гексане в колбу добавляют 20 мл изопропанола, вновь закрывают ее пробкой и аккуратно взбалтывают для перемешивания. В прибор вносят пробу микрошприцем по 5-10 мкл. Измерения проводили с помощью российского атомно-абсорбционного спектрометра «КВАНТ ЗЕТА» с электротермической атомизацией пробы [8]. При исследовании содержания свинца применялся модификатор – хлорид палладия. Рекомендуется использовать свежеприготовленные растворы. Специальная калибровка по органическому растворителю не требуется – калибровочные коэффициенты по металлам такие же, как у водных растворов. С ростом содержания металла увеличивался и фоновый уровень, причем, опережая скорость роста концентраций, что заставляет определить 16% раствор продукта в бинарном (гексан-изопропанол) органическом растворителе как максимально достоверительный.

Полученные по новой методике результаты сравнивали с показателями содержания никеля, полученных для тех же образцов продукта в аккредитованной лаборатории. Данные о содержании свинца, железа были взяты из санитарной документации масел. Все результаты измерений, полученные по новой методике, совпали с данными независимой экспертизы в рамках допустимых погрешностей [9].

Полученные по предложенной нами методике данные о содержании никеля, свинца и железа в растительных маслах отобранных с действующего масложирового предприятия после щелочной нейтрализации и после адсорбционной обработки приведены в табл. 2. Свинец выбран в качестве объекта исследования, как распространенный токсичный металл, который попадает в пищевые продукты с сырьем. Железо, несмотря на относительную безопасность для человека, выбрано исходя из того, что является катализатором процессов окисления и резко сокращает сроки годности пищевых продуктов.

Согласно полученным результатам измерений концентраций железа, свинца и никеля, представленных в табл. 2, в сырых и рафинированных (очищенных) маслах содержание тяжелых металлов находятся в пределах, допустимых санитарными нормами [10]. Сопоставление экспериментальных значений показывает, что после адсорбционной рафинации уровень контаминирования металлами снижается в 3-10 раз.

ВЫВОДЫ

Разработанная методика подготовки проб позволяет оперативно определять тяжелые металлы в широких пределах концентраций с нижней границей порядка 0,001 мг/кг. Полный анализ продуктов

Содержание металлов в маслах

№	Наименование продукта	Определяемый металл	Содержание металла (мг/кг) и нормы их содержания по [10]	
			эксперимент	Норма
1.	Кунжутное масло прессовое	Железо	1,1514	1,5
		Свинец	0,0693	0,10
		Никель	Менее 0,01	0,07
2.	Кунжутное масло после рафинации	Железо	0,3454	1,50
		Свинец	0,0045	0,10
		Никель	Менее 0,01	0,07
3.	Кукурузное масло после щелочной нейтрализации	Железо	0,3297	1,50
		Свинец	0,0146	0,10
		Никель	0,0214	0,07
4.	Кукурузное масло после адсорбционной рафинации	Железо	0,1153	1,50
		Свинец	0,002	0,1
		Никель	Менее 0,01	0,07
5	Рапсовое масло после щелочной нейтрализации	Железо	0,6983	1,5
		Свинец	0,0288	0,1
		Никель	0,0061	0,07
6	Рапсовое масло после адсорбционной рафинации	Железо	0,1047	1,5
		Свинец	Менее 0,001	0,1
		Никель	Менее 0,01	0,07
7.	Подсолнечное масло после щелочной нейтрализации	Железо	0,4884	1,5
		Свинец	0,0496	0,1
		Никель	0,0127	0,07
8.	Подсолнечное масло после адсорбционной рафинации	Железо	0,0749	1,5
		Свинец	Менее 0,001	0,1
		Никель	Менее 0,01	0,07

занимает не более 0.5 часа с учетом многократной повторности измерений для получения доверительного интервала измеряемых концентраций металлов. Проведенные исследования показали широкие возможности данного метода, что в сочетании с оперативностью позволяет рекомендовать его в качестве экспресс-метода контроля проведения рафинационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закон РСФСР “Об охране окружающей природной среды” от 19 декабря 1991 г. – Ведомости Съезда народных депутатов Российской Федерации и Верховного Совета Российской Федерации, 1992, №10, Ст. 457.

2. Оценка и регулирование качества окружающей природной среды. Учебное пособие для инженера-эколога/ Под ред. А.Ф. Порядина и А.Д. Хованского. — М.: НУМЦ Минприроды России, Издательский Дом “Прибой”, 1996. – 350 с.

3. Основы общей промышленной токсикологии: Руководство/ Под ред. Н.А. Толоконцева и В.А. Филова. – Л.: Медицина, 1976., т. 1,2,3.
4. *Беляев М.П.* Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. — М.: Госсанэпиднадзор, 1993.,-141 с.
5. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
6. *Л.А. Ермаченко, В.М. Ермаченко* Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М, 1999г., – 219 с.
7. ГОСТ 26929-94 «Сырье и продукты пищевые, подготовка проб, минерализация для определения токсичных элементов». – М.: Издательство стандартов, 1994г. -12 с.
8. Спектрометр атомно-абсорбционный «Квант-Зета» Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М. 1999, -56 с.
9. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстер Л.* Обеспечение качества результатов химического анализа.- — М.: Наука, 1993. – 167 с.
10. СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов». – М. Минздрав России, 2002, – 166 с.