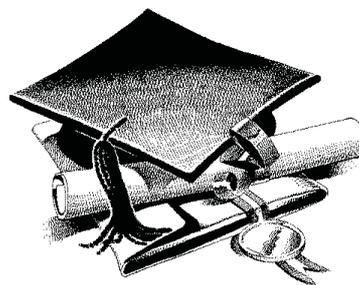


## **ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ**



**А.М. БРАЙКОВА, Н.П. МАТВЕЙКО**

---

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ВИДАХ РЫБ И РАКООБРАЗНЫХ**

---

В настоящее время сохранение окружающей среды является одной из наиболее важных задач. С одной стороны, результаты деятельности человека определяют условия его жизни, темпы развития общества, а с другой — влияют на экологическое равновесие. Загрязнение окружающей среды носит глобальный характер, поскольку токсичные вещества в окружающей среде распространяются далеко за пределы своего первоначального местонахождения, оказывая вредное воздействие на растения, животных, человека.

Наибольшее количество токсичных веществ в организм человека поступает с пищей. Крайне опасными токсичными веществами являются тяжелые металлы и их соединения. В связи с этим важно постоянно контролировать их содержание именно в пищевых продуктах. В Республике Беларусь действуют санитарные правила и нормы, регламентирующие предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов, в различных пищевых продуктах (СанПиН от 09.06. 2009 № 63) [1].

Для получения объективной информации о содержании токсичных веществ применяются различные современные инструментальные методы анализа, в том числе электрохимические. Наиболее перспективным электрохимическим методом определения тяжелых металлов является метод инверсионной вольтамперометрии. Его суть заключается в следующем: определяемый компонент предварительно концентрируется на поверхности индикаторного электрода, затем полученный концентрат электрохимически растворяется при одновременной регистрации зависимости «величина тока электрообразования — потенциал», называемой вольтамперограммой.

Основным достоинством данного метода является его высокая чувствительность ( $10^{-8}$  моль/л), поскольку содержание определяемого компонента в концентрате на поверхности индикаторного электрода на несколько порядков выше, чем в растворе. Методики инверсионно-вольтамперометрического анализа селективны, просты в исполнении, доступны, оборудование и реактивы имеют низкую стоимость. Все это дает возможность широкого применения метода и методик инверсионно-вольтамперометрического анализа в лабораториях различного уровня [2; 3].

---

*Алла Мечиславовна БРАЙКОВА, кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета;*

*Николай Петрович МАТВЕЙКО, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета.*

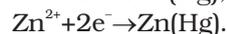
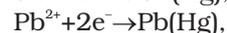
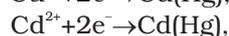
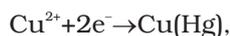
Статья посвящена определению цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в некоторых видах рыб и ракообразных методом инверсионной вольтамперометрии.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны креветки, различные виды морских рыб — морской окунь, тилапия, хек, пангасия, горбуша, форель, а также речная щука, отловленная в Западной Двине и Припяти.

**Методика эксперимента.** Исследования проводили на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-3, выпускаемом серийно НПО «Буревестник» (г. Санкт-Петербург). В состав анализатора входит трехэлектродная ячейка, состоящая из индикаторного углеситаллового электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

Известна стандартизированная методика определения цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии (СТБ 1313) [4], в соответствии с которой исследования проводят на анализаторе марки ТА-4 («Томьаналит») с ртутным пленочным индикаторным электродом. Поскольку природа индикаторного электрода существенно влияет на условия проведения анализа, необходимо было определить параметры и условия инверсионно-вольтамперометрического анализа с применением углеситаллового индикаторного электрода, прежде всего состав и концентрацию фонового электролита, потенциал и продолжительность концентрирования определяемых металлов, скорость развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой и др.

В соответствии с СТБ 1313 в качестве фонового электролита для определения Zn, Cd, Pb и Cu на ртутном пленочном индикаторном электроде используется 0,5 М водный раствор муравьиной кислоты, поэтому было целесообразно применить такой же фоновый электролит для определения металлов с углеситалловым индикаторным электродом. При этом для улучшения концентрирования Zn, Cd, Pb и Cu на поверхности электрода в фоновый электролит было введено 0,1 г/л ртути в виде Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Благодаря этому при электролизе на поверхности углеситаллового индикаторного электрода облегчается концентрирование металлов за счет образования амальгам:



Для того чтобы установить оптимальный потенциал накопления металлов на поверхности индикаторного электрода, были зарегистрированы анодные вольтамперные кривые при потенциалах накопления –1550, –1500, –1450, –1400, –1350, –1300, –1200 и –1100 мВ. Содержание каждого из металлов в ячейке составляло 20 мкг/л. Накопление металлов на поверхности индикаторного электрода проводили в течение 60 с. Регенерацию (электрохимическую очистку) электрода выполняли в течение 10 с при потенциале +450 мВ. Наилучшие результаты были получены при потенциале накопления –1400 мВ (относительная погрешность определения каждого из четырех металлов не превышает 10 %). При более низких потенциалах накопления относительная погрешность определения металлов существенно увеличивалась, например, для меди достигала 50 %. При потенциале накопления –1300 мВ максимум тока окисления цинка значительно снижается, увеличивается погрешность его определения до 30–40 %, а при потенциалах –1200 и –1100 мВ накопление цинка на поверхности индикаторного электрода не происходит, о чем свидетельствует отсутствие пика окисления цинка.

Время накопления определяемого компонента на поверхности индикаторного электрода зависит от его концентрации в растворе — с ростом концентрации компонента оно уменьшается. С целью определения оптимального време-

ни накопления Zn, Cd, Pb и Cu при их совместном присутствии были зарегистрированы анодные вольтамперные кривые при электролизе в течение 20, 40, 60, 80, 100 и 120 с. Содержание каждого из металлов в ячейке изменяли в диапазоне от 5 до 80 мкг/л. Накопление металлов проводили при потенциале  $-1400$  мВ. Наилучшие результаты определения в указанном диапазоне концентраций были получены при накоплении металлов в течение 60—80 с (относительная погрешность определения металлов не превышала 8—10 %). Увеличение времени накопления до 100 с и выше не привело к существенному снижению относительной погрешности определения металлов. Уменьшение времени накопления менее 60 с приводит к росту относительной погрешности более 20 % при концентрации металлов в ячейке 5—20 мкг/л.

Скорость развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой существенно влияет на результаты вольтамперометрического анализа. В ходе проведенных исследований было установлено, что в интервале концентраций металлов в ячейке 5—80 мкг/л скорость развертки потенциала должна составлять 400—600 мВ/с. Увеличение, как и снижение, скорости развертки потенциала приводит к ухудшению метрологических характеристик определения металлов.

В результате исследований были установлены следующие условия определения Zn, Cd, Pb и Cu при их совместном присутствии: фоновый электролит — водный раствор, содержащий 0,5 моль/л муравьиной кислоты и 0,1 г/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; потенциал накопления  $-1400$  мВ; время накопления 60 с; регистрация вольтамперной кривой от  $-1400$  до  $+350$  мВ при скорости развертки потенциала 500 мВ/с.

Определение неизвестных концентраций металлов проводили методом добавок. В качестве добавки использовали стандартный раствор, содержащий по 2 мг/л каждого из определяемых металлов.

Выбранные условия определения металлов иллюстрируются вольтамперными кривыми модельного раствора, содержащего по 20 мкг/л Zn, Cd, Pb и Cu (рис. 1). На вольтамперных кривых модельного раствора наблюдаются четыре максимума тока растворения (окисления) металлов. При введении в анализируемый раствор добавки стандартного раствора максимумы токов растворения пропорционально возрастают. При этом обнаружено цинка 22,0 мкг/л, кадмия 20,2, свинца 19,1, меди 19,4 мкг/л. Относительная погрешность определения металлов не превышает 10 %.

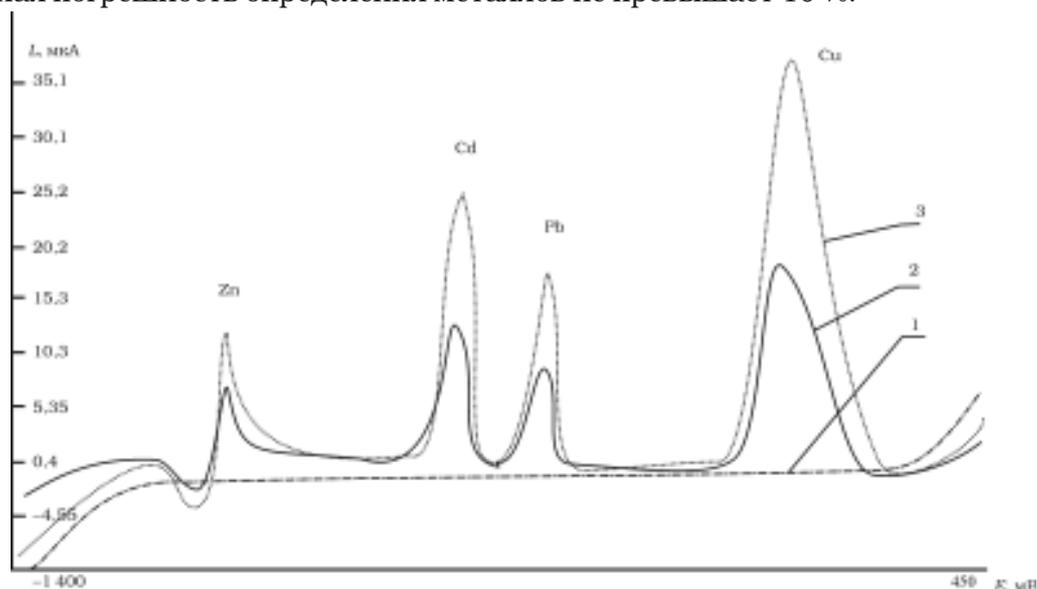


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1 — фоновый электролит, содержащий 0,5 моль/л муравьиной кислоты и 0,1 г/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 — модельный раствор, содержащий по 20 мкг/л Zn, Cd, Pb и Cu; 3 — модельный раствор с добавкой стандартного раствора

**Результаты и их обсуждение.** Выбранные условия инверсионно-вольтамперометрического определения Zn, Cd, Pb и Cu на анализаторе АВА-3 были использованы при определении металлов в пробах свежемороженой рыбы и креветках.

Подготовку каждой пробы проводили методом мокрой минерализации по ГОСТ 26929 [5] с использованием программируемой печи ПДП-18М следующим образом: высушивали навеску пробы массой 1 г при температуре 150—300 °С в течение 25 мин. Затем пробу обрабатывали смесью концентрированной азотной кислоты и 30 %-ного раствора пероксида водорода, после чего выпаривали в течение 20—30 мин при температуре 150—350 °С. Далее пробу озоляли при температуре 450 °С в течение 30 мин до получения однородной золы белого цвета. Подготовленную золу растворяли в фоновом электролите и проводили измерения каждой подготовленной пробы в выбранных ранее условиях четыре раза. Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом по методике, представленной в работе [6], определяли среднее значение ( $\bar{x}$ ), дисперсию ( $V$ ), стандартное отклонение ( $S$ ), относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ( $\pm x$ ).

На рис. 2 в качестве примера представлены вольтамперные кривые анализа пробы горбуши.

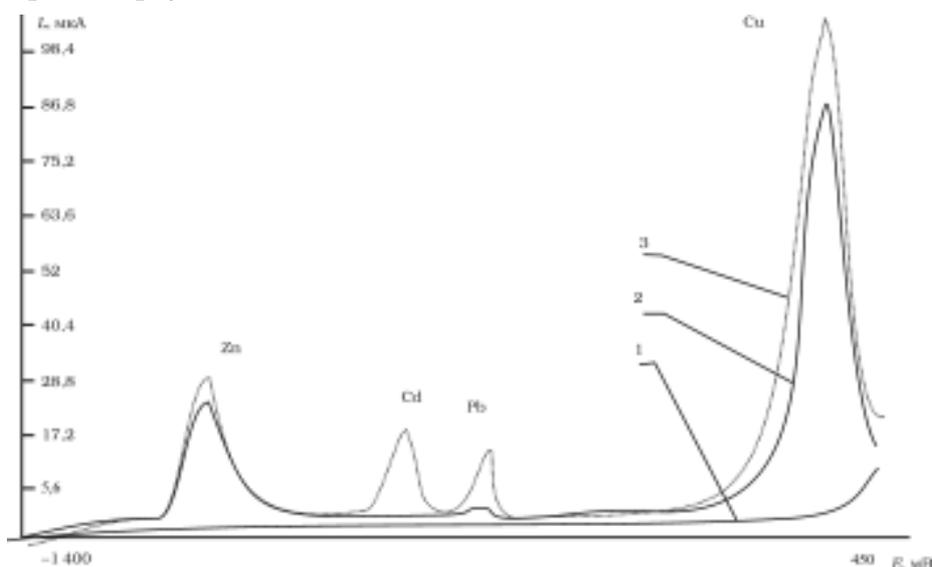


Рис. 2. Вольтамперные кривые: 1 — фоновый электролит, содержащий 0,5 моль/л муравьиной кислоты и 0,1 г/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 — пробы горбуши; 3 — пробы горбуши с добавкой стандартного раствора

Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой пробы (кривая 2) имеются три максимума тока, которые свидетельствуют об окислении Zn, Pb и Cu соответственно. При введении в анализируемую пробу добавки стандартного раствора, содержащего все определяемые металлы, максимумы токов окисления пропорционально увеличиваются (кривая 3). По относительному изменению высоты и площади пиков с использованием компьютерной программы рассчитано содержание Zn, Pb и Cu в пробе горбуши.

Аналогичные вольтамперные кривые пробы и пробы с добавкой стандартного раствора были получены для всех исследованных морепродуктов. На основании зарегистрированных вольтамперных кривых было рассчитано содержание Zn, Cd, Pb и Cu.

Статистически обработанные результаты определения тяжелых металлов в морской, речной рыбе и креветках приведены в таблице, из которой видно, что во всех исследованных образцах продуктов содержится Zn и Cu. Наибольшее ко-

личество Zn содержится в образцах щуки (р. Западная Двина), наименьшее — в креветках. Меди больше всего содержится в пангасии, а меньше всего — в образцах щуки (р. Припять). Следует отметить, что в пробах морского окуня отсутствуют Cd и Pb. Кадмий не обнаружен также в горбуше, свинец — в креветках.

#### Содержание Zn, Cd, Pb и Cu в некоторых видах рыб и ракообразных

Наименование продукта	Концентрация металлов ( $c \pm x$ ), мг/кг продукта							
	Zn	Sr, %	Cd	Sr, %	Pb	Sr, %	Cu	Sr, %
Креветки	7,66±0,27	2,2	0,020±0,001	4,5	—	—	3,76±0,14	2,4
Морской окунь	2,30±0,09	2,6	—	—	—	—	1,03±0,05	3,0
Тилапия	13,5±0,4	1,9	0,032±0,002	4,5	0,220±0,014	4,1	1,63±0,08	3,0
Хек	24,0±0,5	1,2	0,036±0,002	4,4	0,142±0,010	4,3	0,43±0,02	3,5
Пангасия	32,8±0,4	0,7	0,022±0,002	4,5	0,151±0,011	4,4	5,56±0,19	2,1
Горбуша	18,1±0,5	1,6	—	—	0,733±0,039	3,4	2,41±0,10	2,6
Форель	8,62±0,36	2,6	0,054±0,004	4,3	0,265±0,018	4,2	0,67±0,04	3,4
Щука (р. Западная Двина)	178,9±1,7	0,6	0,081±0,005	4,2	0,258±0,017	4,2	0,79±0,04	3,3
Щука (р. Припять)	13,1±0,4	1,8	0,143±0,010	4,2	0,224±0,015	4,3	0,59±0,03	3,6
ПДК для моллюсков и ракообразных, мг/кг	200*		2,0		10		30*	
ПДК для рыбы, мг/кг	40*		0,2		1,0		10*	

\* Согласно СанПиН 11-63 РБ 98.

Согласно санитарным правилам и нормам (№ 63 от 09.06. 2009, которые вступили в силу с 20.12. 2009 г., содержание цинка и меди в рыбе не нормируется. Значения ПДК для цинка и меди взяты нами из СанПиН 11-63 РБ 98, которые с января 2010 г. утратили силу. Сравнение полученных результатов с требованиями СанПиН № 63 и СанПиН 11-63 РБ 98 показывает, что содержание Cd, Pb и Cu во всех исследованных морепродуктах не превышает ПДК. Это относится и к содержанию Zn. Исключение составляет лишь проба щуки, отловленная в реке Западная Двина, в которой содержание цинка в 4,4 раза превышает существовавшие до 2010 г. нормы.

В результате проведенных исследований выбраны оптимальные условия определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии в морепродуктах. Установлено, что исследованные образцы морепродуктов полностью соответствуют требованиям действующих санитарных правил и норм (СанПиН № 63). Вместе с тем важно осуществлять постоянный контроль содержания тяжелых металлов в морепродуктах. Это позволит минимизировать поступление тяжелых металлов по пищевой цепочке в организм человека.

#### Литература

1. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН от 09.06.2009 № 63. — Введ. 09.06. 2011. — Минск: Изд-во стандартов, 2009.
2. Брайнина, Х.З. Инверсионные электроаналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. — М.: Химия, 1988.
3. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. — М.: Техносфера, 2008.
4. Продукты пищевые и сырье продовольственное. Методика определения содержания токсичных элементов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА: СТБ 1313. — Введ. 01.01.2003. — Минск: Изд-во стандартов, 1994.
5. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация проб для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929. — Введ. 21.10.1994. — Минск: Изд-во стандартов, 1994.
6. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.П. Васильев. — М.: Дрофа, 2004. — Ч. 1.

Статья поступила  
в редакцию 21.06. 2011 г.

□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□. □□□□□□□□.  
□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□. □□□□□□□□□□.