

***Современные методы
пробоподготовки пищевых
проб для определения
токсичных элементов***

Химик-эксперт: Баландина Ольга Александровна

В результате воздействия загрязненной окружающей среды, а также при нарушении технологической обработки или условий хранения в пищевых продуктах могут появиться токсичные вещества. К их числу относятся и *токсичные элементы*.

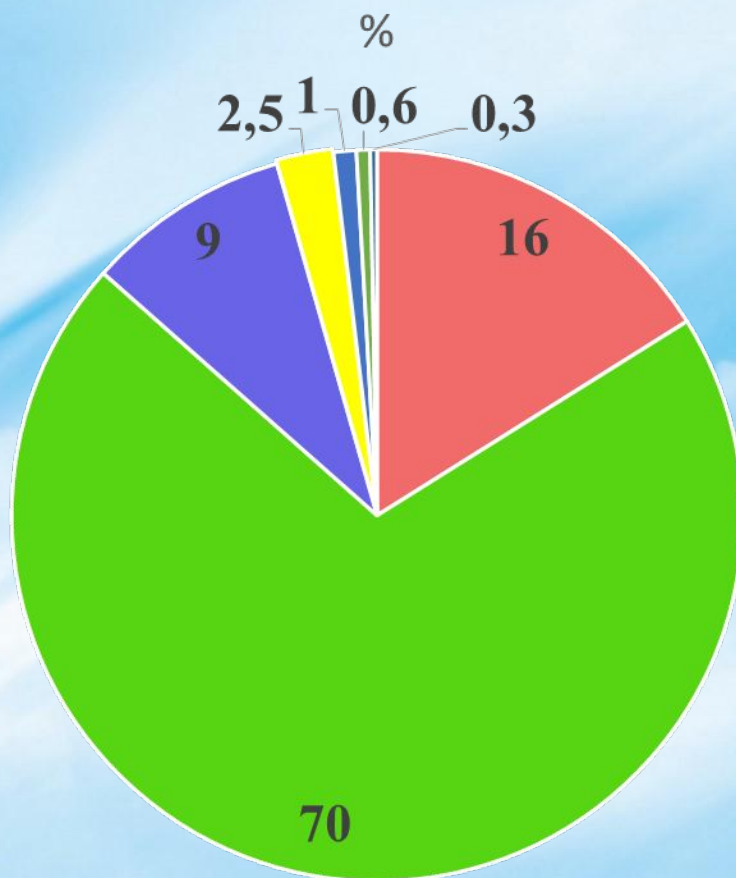
Тяжелые металлы чрезвычайно токсичны даже в микроскопических дозах. Поэтому важной задачей является постоянный контроль пищевого сырья и готовой продукции, чтобы обеспечить выпуск безвредных для здоровья продуктов питания

ТОКСИЧНОСТЬ

- Что же это такое?
- И в чем ее опасность?

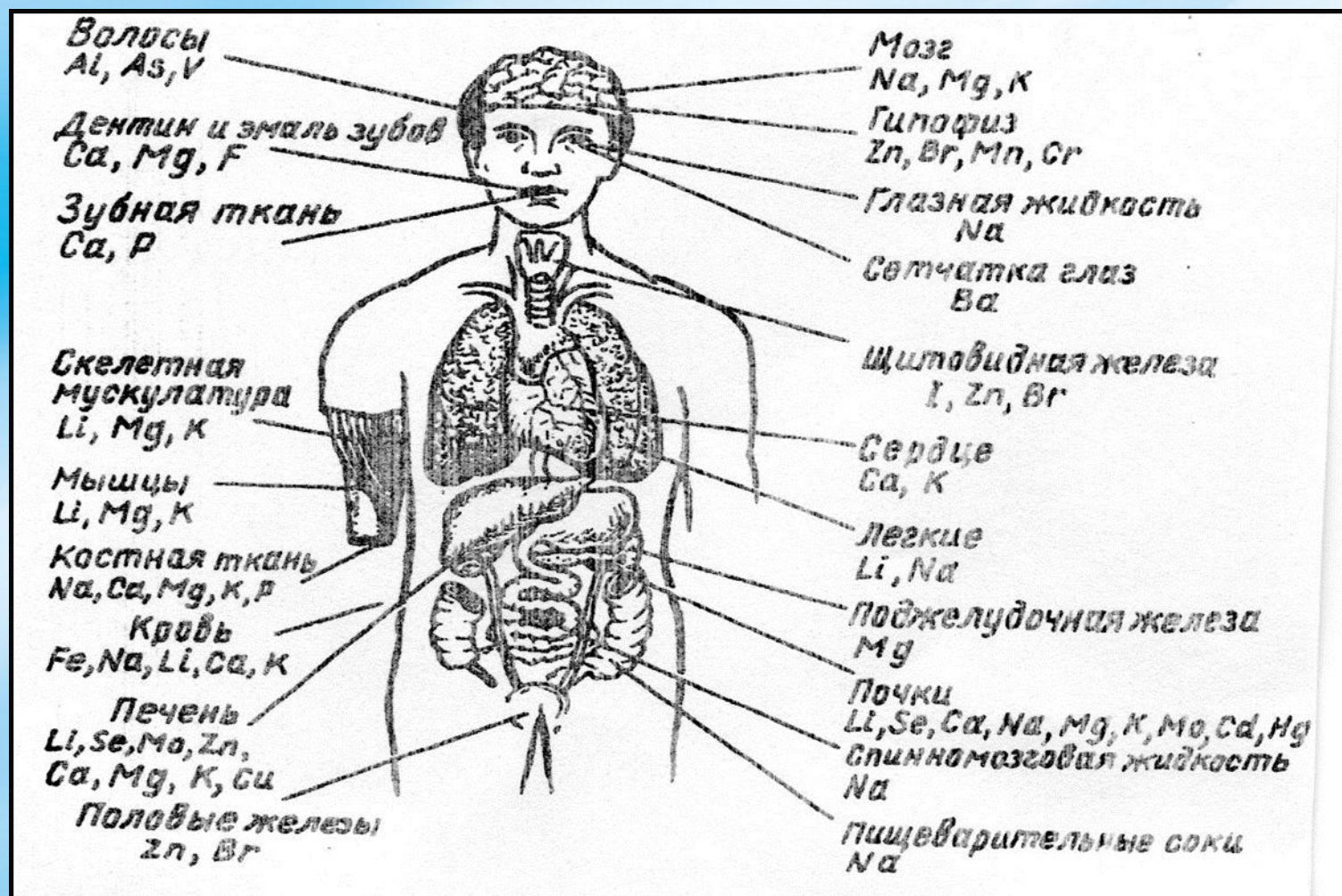
Токсическое воздействие оказывают тяжелые металлы, накапливаясь в растительных и животных тканях. В небольших количествах некоторые тяжелые металлы необходимы для жизнедеятельности человека. Среди них — медь, цинк, марганец, железо, кобальт, и другие. Однако увеличение их содержания выше нормы вызывает токсичный эффект и представляет угрозу для здоровья. Кроме того, существует около 20 металлов, не являющихся необходимыми для функционирования организма. Наиболее опасные из них — ртуть, свинец, кадмий и мышьяк

Содержание химических элементов в клетке

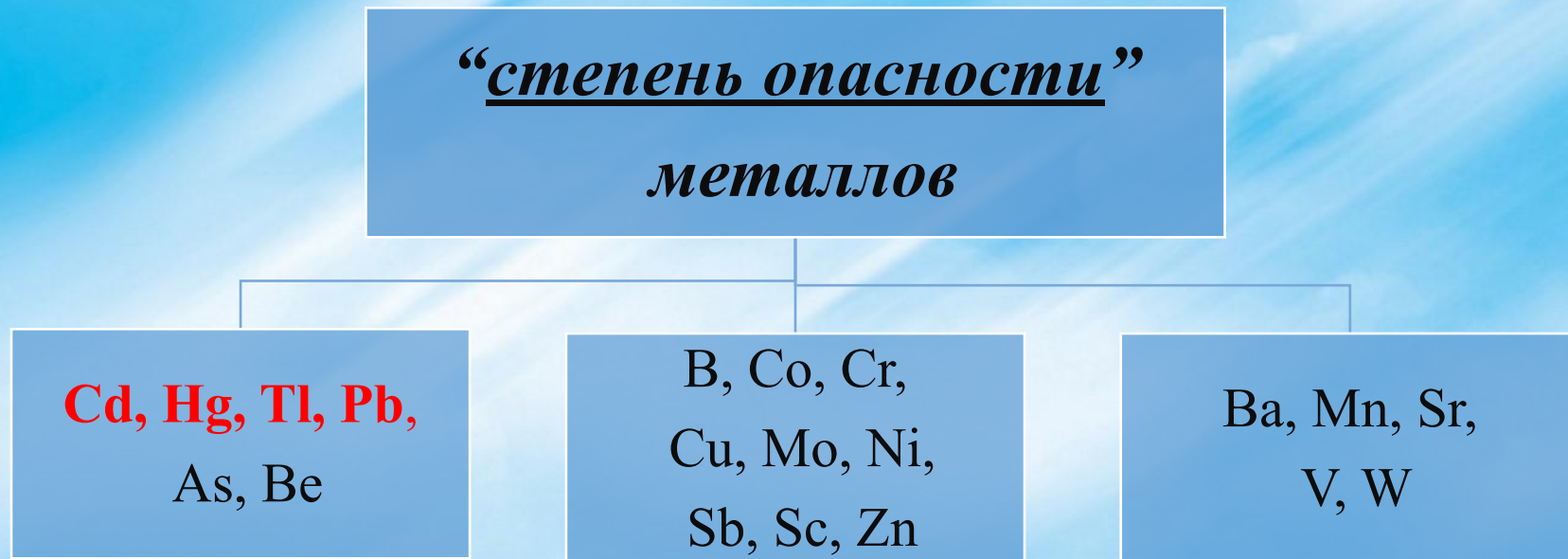


■ Углерод ■ Кислород ■ Водород ■ Азот ■ Кальций ■ Фосфор ■ Калий ■ Другие элементы

Концентрирование некоторых химических элементов в органах, тканях и биожидкостях человека



Характеристика металлов по “степени опасности”



Дозы токсичных металлов обозначены в международных требованиях, предъявляемых к пищевым продуктам объединенной комиссией ФАО (Продовольственная организация ООН) и ВОЗ (Всемирная организация здравоохранения), в документе под названием «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 нашей стране в этот перечень включают также никель, хром, селен, алюминий, фтор и йод. Разумеется, не все перечисленные элементы являются ядовитыми, некоторые из них необходимы для нормальной жизнедеятельности человека и животных.

Поэтому часто трудно провести четкую границу между биологически необходимыми и вредными для здоровья человека веществами.

Предъявляемые требования к методом анализа

- Высокая чувствительность;
- Селективность и разрешающая способность;
- Точность и воспроизводимость;
- Экспрессность;
- Возможность одновременного определения нескольких веществ;
- Простота пробоподготовки;
- Несложное приборное оборудование;
- Возможность автоматизации.

Основные этапы анализа пищевых продуктов и пищевого сырья

- Отбор образца, типичного для объекта исследования;
- Подготовка образца к анализу (с минимальными потерями или даже с концентрированием, если интересует содержание микропримесей);
- Количественный анализ и статистическая оценка результатов.

Нормативные документы для подготовки пищевых проб для определения содержания токсичных элементов

- ГОСТ 26929-94 СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов
- МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки.
- ГОСТ 31671-2012(EN 13805:2002) ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении.
- ГОСТ Р EN 13804-2010 ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ Определение следовых элементов Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и способы подготовки проб

Основные способы пробоподготовки сырья и пищевых продуктов для определения токсичных элементов

- **Разложение в открытых системах**
 - Сухая минерализация
 - Мокрая минерализация
- **Микроволновая система минерализации**
- **Разложение в закрытых системах**

РАЗЛОЖЕНИЕ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

**ГОСТ 26929-94 Подготовка проб.
Минерализация для определения содержания
токсичных элементов**

Сухая минерализация

ДОСТОИНСТВА:

- Простота
- Доступность

НЕДОСТАТКИ:

- Длительность стадии разложения
- Потеря летучих элементов
- Большие затраты электроэнергии (мощность муфеля 3-8 КВт)

Мокрая минерализация

-это окислительное разложение проб сильными неорганическими кислотами-окислителями в разных соотношениях и комбинациях с последующей термообработкой. Используется в тех случаях, когда основой является биоматрица.

Способы мокрого озоления:

- Обработка азотной кислотой (способ Кариуса);
- Обработка серной кислотой (способ Кьельдаля);
- Обработка смесью серной и азотной кислот (способ Дениже) с соотношением 1:2,5;
- Окисление пероксидом водорода или перманганатом калия;
- Обработка другими окислителями (в отдельных случаях смесью серной и хромовой кислот, серной кислоты и пергидроля или других веществ).

Мокрая минерализация

НЕДОСТАТКИ:

- большая длительность операции (при навесках (10-20г - 6-20ч);
- большой расход реактивов (кислот);
- высокое значение холостого опыта;
- возможная потеря определяемого элемента

Способ кислотной экстракции *(неполной минерализации)*

ДОСТОИНСТВА:

- Простота метода и оборудования
- Доступность

НЕДОСТАТКИ:

- Неполнота экстракции действующих веществ (менее 90%);
- Большая продолжительность процесса

Недостатки разложения в открытой системе

- Возможность загрязнения образца из окружающей среды;
- Загрязнение воздуха рабочей зоны продуктами разложения и парами реактивов (экология);
- В результате действия вышеуказанных причин – ухудшение метрологических характеристик метода: воспроизводимости и правильности.

РАЗЛОЖЕНИЕ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

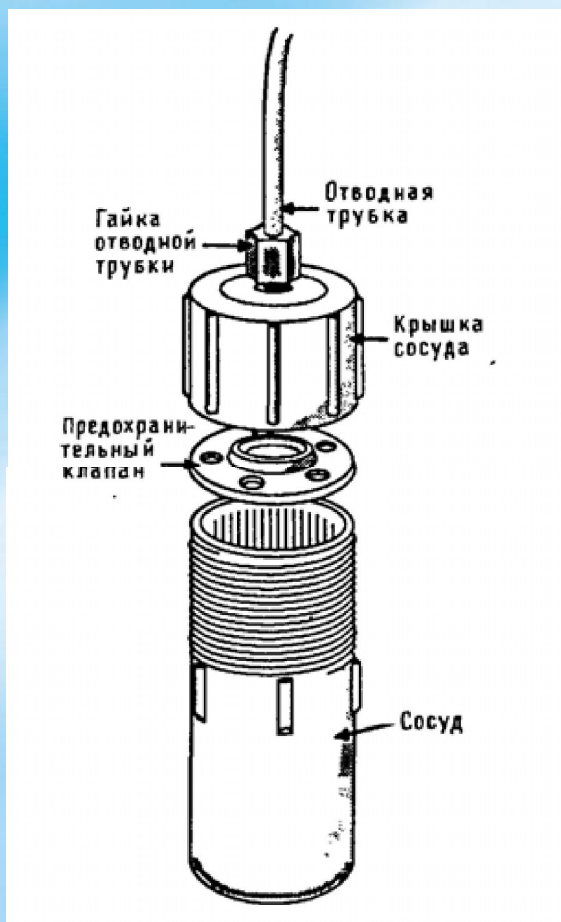
- МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки.
- ГОСТ 31671-2012(EN 13805:2002) ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении.
- ГОСТ Р EN 13804-2010 ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ Определение следовых элементов Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и способы подготовки проб

МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

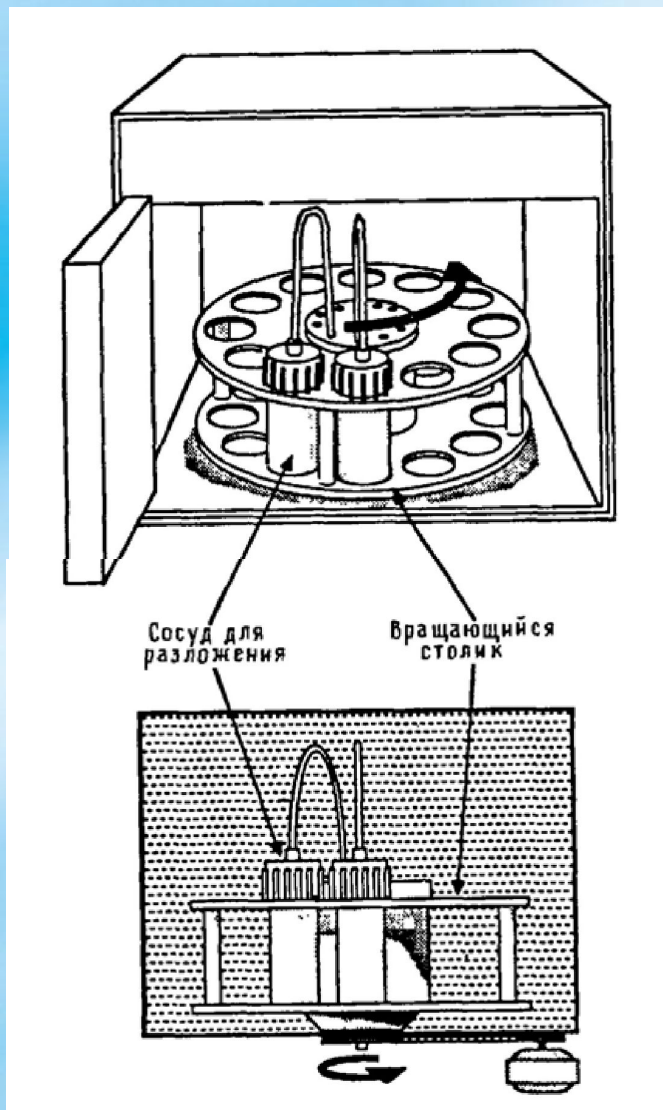
Микроволновая лабораторная система Ethos 1



МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ



МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ



МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Преимущества:

- высокая производительность;
- быстрота процесса;
- исключение потерь легколетучих элементов;
- исключение загрязнения образца из окружающей среды;
- универсальность (для различного вида объектов);
- контроль параметров процесса;
- высокая экономичность ($W \leq 1200 \text{ Вт}$);

МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА **МИНЕРАЛИЗАЦИЯ**

Преимущества:

- использование сосудов различной конструкции (открытых, закрытых, проточные ячейки);
- простота и удобство;
- подходит для разных методов определения;
- улучшает воспроизводимость и правильность анализа

МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА **МИНЕРАЛИЗАЦИЯ**

Недостатки:

- малые величины навесок (0,4-0,5г на сухое вещество);
- высокие требования к чистоте реактивов т.к. соотношение навески и реактивов 1:10;
- высокая стоимость микроволновых систем

РАЗЛОЖЕНИЕ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Достоинства:

- Достигаются более высокие температуры, поскольку температура кипения кислоты увеличивается в условиях повышенного давления в сосуде.
- Практически устраняются потери летучих элементов.
- Уменьшается расход кислот.
- Газообразные вещества, образующиеся в процессе разложения,
 - остаются в сосуде, поэтому не приходится работать с вредными газами.
- Устраняется или существенно снижается загрязнение примесями из воздуха

РАЗЛОЖЕНИЕ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Недостатки:

- ограничение использования из-за маленьких навесок;
- большой вес автоклавов;
- сложность в герметизации сосудов.

Оборудование используемое в ЛКХФ областного центра

Микроволновая система
пробоподготовки ETHOS PLUS
фирмы MILESTONE



Микроволновая система
пробоподготовки START D
фирмы MILESTONE



Методы анализа применяемые для определения токсичных элементов в пищевых пробах

- **Атомно-абсорбционный метод**

- ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые (Cd, Cu, Zn, Fe, Pb)
- Р 4.1.1672 Руководство по методам контроля качества и безопасности БАД к пище (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Cr)
- ГОСТ Р 51766-2001 Сырье и продукты пищевые (As)
- ГОСТ EN 15505-2013 Продукты пищевые. Определение следовых элементов (Na, Mg, Ca)
- ГОСТ Р 55484-2013 Мясо и мясные продукты (Na, K, Mg, Mn)
- ГОСТ Р 55573-2013 Мясо и мясные продукты (Ca)
- СТБ ISO 8070-2012 Молоко и молочные продукты (Na, K, Mg, Ca)

- **Метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии**

- МУК 4.1.1484-03 Методика выполнения измерений массовой доли Pb, Cd, Fe, As, Cu в алкогольной продукции.
- МУК 4.1.986-00 Методика выполнения измерений массовой доли Pb и Cd в пищевых продуктах и продовольственном сырье.

Методы анализа применяемые для определения токсичных элементов в пищевых пробах

- **Атомно-абсорбционный метод с гидридной приставкой**
 - ГОСТ 31707-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение общего As и, Se.
- **Атомно-эмиссионный метод анализа**
 - ГОСТ 30538-97 Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов.
- **Спектрофотометрические методы (фотометрические)**
- **Электрохимические (полярография, инверсионная вольтамперометрия)**



Спасибо за внимание!