



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 664

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007



ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Александр Анатольевич Петухов ¹, Илья Александрович Халявин ²,
Борис Павлович Шипунов ³

^{1,2} ФГБУ ЦНМВЛ, Барнаул, Россия, ³ АлтГУ, Барнаул, Россия

¹ petyxovalexsandr@mail.ru,

² raiderpetrovich@mail.ru,

³ sbp@mc.asu.ru

Аннотация. На примере исследования молока, мяса, яйца и подсолнечного масла на содержание токсичных элементов кадмия, свинца, меди, цинка, железа, олова было проведено сравнение двух разных методов проб подготовки: стандартных методов минерализации (сухого и мокрого) и метода с использованием микроволнового излучения для анализа методом атомной абсорбции. Показано, что время полного озоления в случае применения микроволнового излучения сокращается в среднем в 5 раз по сравнению со стандартной методикой. При этом глубина озоления достаточна, что иллюстрирует совпадение обнаруженного количества для обоих методов минерализации. Появилась возможность уменьшить навеску анализируемого образца в 15–25 раз. Таким образом, комплексная оценка возможности и эффективности применения микроволнового излучения при минерализации образцов молока, мяса, яиц, подсолнечного масла показывает его перспективность и эффективность.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, токсичные элементы, микроволновое разложение, минерализация при повышенном давлении, пищевые продукты.

Для цитирования: Петухов А. А., Халявин И. А., Шипунов Б. П. Применение микроволн для разложения пищевых продуктов при определении тяжелых металлов методом атомной абсорбции // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 54–59. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007. EDN: <https://elibrary.ru/RGTBTL>.

Original article

USE OF MICROWAVES FOR DECOMPOSITION FOOD PRODUCTS IN THE DETERMINATION HEAVY METALS BY ATOMIC ABSORPTION

Alexandr A. Petukhov ¹, Ilya A. Khalyavin ², Boris P. Shipunov ³

^{1,2} FGBU CNMVL, Barnaul, Russia, ³ AltGU, Barnaul, Russia

¹ petyxovalexsandr@mail.ru,

² raiderpetrovich@mail.ru,

³ sbp@mc.asu.ru

Abstract. Using the example of the study of milk, meat, eggs and sunflower oil for the content of toxic elements cadmium, lead, copper, zinc, iron, tin, two different methods of sample preparation were compared: standard mineralization methods (dry and wet) and a method using microwave radiation for analysis by atomic absorption. It is shown that the time of complete salinization in the case of

© Петухов А. А., Халявин И. А., Шипунов Б. П., 2023

the use of microwave radiation is reduced by an average of 5 times compared to the standard method. At the same time, the depth of salinization is sufficient, which illustrates the coincidence of the detected amount for both mineralization methods. It became possible to reduce the weight of the analyzed sample by 15-25 times. Thus, a comprehensive assessment of the possibility and effectiveness of the use of microwave radiation in the mineralization of images of milk, meat, eggs, sunflower oil shows its prospects and effectiveness.

Keywords: *atomic absorption spectrometry, toxic elements, microwave decomposition, high-pressure mineralization, food products.*

For citation: Petukhov, A. A., Khalyavin, I. A. & Shipunov, B. P. (2023). Use of microwaves for decomposition food products in the determination heavy metals by atomic absorption. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 55-59. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007. EDN: <https://elibrary.ru/RGTBTL>.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза все продукты животного, растительного, микробиологического, минерального, искусственного или биотехнологического происхождения в натуральном, обработанном или переработанном виде, которые предназначены для употребления человеком в пищу, должны пройти контроль на безопасность. Там же прописаны и допустимые уровни содержания токсикантов [1]. К ним относятся и некоторые тяжелые металлы, финишное определение которых проводится методом атомной абсорбции.

Обязательной процедурой подготовки проб к анализу является минерализация пробы, т.е. полное разложение органических составляющих и удаление продуктов их разложения.

Общепринятой методикой минерализации является сухое или мокрое озоление. При несомненном достоинстве эти методы отличаются длительной процедурой и не исключают потери при нагреве или могут загрязнять объект анализа металлами, содержащимися в концентрированных добавках. Это является серьёзной проблемой в связи с большим потоком объектов рутинного анализа при работе в аккредитованных лабораториях.

В качестве альтернативного метода минерализации было рассмотрено применение высокоэнергетического СВЧ (микроволнового) излучения. Однако конкретные условия минерализации в отношении определённого перечня объектов анализа, в частности продуктов питания, в литературе отсутствуют.

Целью настоящего исследования являлось определение оптимальных условий пробоподготовки с использованием микроволнового излучения применительно к объектам анализа; мясу, молоку, яйцу, подсолнечному маслу.

Задачи исследования:

1) Определение времени полной минерализации объекта двумя методами.

2) Сопоставление полученных результатов количественных токсичных элементов для образцов, подвергшихся сухой минерализации (стандартной методике) и с использованием микроволнового излучения.

Выбор объектов исследования обусловлен их частым предъявлением в лабораторию ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория» (Алтайский филиал).

Поскольку свинец, кадмий, медь, олово, железо и цинк являются наиболее распространенными металлами-токсикантами, содержащимися в пищевой продукции, эти элементы и были выбраны в качестве индикаторов.

АППАРАТУРА

В работе была использована микроволновая печь MARS 240/50 (объем 110 мл, мощность нагрева – 1800 Вт, давление – до 500 psi (34.5 бар), температура – до 260 °С, разложение до 40 проб одновременно). Количественный анализ химических элементов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А – спектрометр с пламенным атомизатором и системой коррекции фона на основе дейтериевой лампы с полым катодом. Атомизация вещества в горелке достигается нагреванием до температуры 800–2500 °С [2]. В качестве источника излучения использовали лампы с полым катодом (ЛПК) Cd – 228,8 нм, Pb – 217 нм, Cu – 324,8 нм, Sn – 224,6 нм, Fe – 248,3 нм, Zn – 213 нм – источники линейчатого спектра, испускающие практически монохроматическое излучение с характеристической длиной волны, энергия которого в точности соответствует энергии перехода поглощения атомами анализа.

Сухую минерализацию проводили в муфельной печи ЭКПС-10 (свободный объем рабочей камеры 10 л, максимальная рабочая

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

температура 1100 °С, максимальное время разогрева до максимальной рабочей температуры, не более 90 мин., мощность 2,2 кВт).

МАТЕРИАЛЫ И РЕАГЕНТЫ

Для построения градуировочной кривой использовали многоэлементный стандарт для калибровки приборов ICP-OES и ICP-MS фирмы Perkin Elmer. Выбор стандарта обусловлен требованиями на содержание элементов в стандартных растворах, которое не должно выходить за пределы следующих рабочих диапазонов: для свинца – 0,01–10,0 мг/кг; кадмия – 0,01–1,0 мг/кг; меди – 0,05–10,0 мг/кг; цинка, олова и железа – 0,1–200,0 мг/кг. В данные диапазоны входят все предельно допускаемые значения, которые регламентируются в нормативных документах. Для исключения возможных ошибок растворы концентрацией металлов от 1 до 10 мг/кг хранились не более месяца, концентрацией менее 1 мг/кг готовили ежедневно.

Для повышения надежности результатов использовали стандартный образец с известным содержанием металлов, в качестве которого выступал материал фирмы «Faras» производства Великобритании под кодовым номером T07338QC. Образец представляет собой однородную структуру пшеничной муки. Данный образец минерализовался при тех же условиях, что и остальные продукты.

Реактивы:

- кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.;
- перекись водорода концентрированная (водный раствор массовой долей не менее 30 %).

Таблица 1 – Условия минерализации проб при использовании микроволнового излучения

Table 1 – Conditions of mineralization of samples using microwave radiation

Режим микроволнового разложения	Навеска, г	Стадия	Температура, °С	Время набора, мин	Время выдерживания, мин	Мощность, W, Вт
1	0,5–5	1	0–150	15	10	400
		2	150–200	4	5	800
		3	200–220	4	10	800

По окончании процесса воздействия СВЧ излучения сосуды для разложения извлекались из микроволновой печи и охлаждались до комнатной температуры. Далее сосуды открывались, с крышки и стенок содержимое смывалось водой в колбу. Объем доводился водой до определенного объема, не менее 25 мл. Таким же образом обрабатывалась холостая проба.

Элементный состав пищевых продуктов после минерализации обоими методами приведены в таблице 2.

Для подтверждения правильности и полно-

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 2 2023

Метод разложения проб 1

Все объекты гомогенизировались до однородного состояния с помощью лабораторного гомогенизатора ЛМЗ-2. Объект разделялся на три части: одна – для сухой минерализации, вторая – для мокрой минерализации, третья – с использованием СВЧ-печи.

Ориентировочное время предварительного этапа прободготовки составляло 1 час.

Способ сухой минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья в электропечи при контролируемом температурном режиме и предназначен для всех видов продуктов.

Время сухой минерализации составило примерно 14 часов.

Время мокрой минерализации составило примерно 5 часов [2].

Метод разложения проб 2

К навеске мяса массой 1 г; молока и яйца массой 5 г; подсолнечное масло массой 0,5 г добавляют по 10 см³ 5М азотной кислоты и 0,5 см³ перекиси водорода, после чего сосуд с пробой и его контейнер надлежащим способом герметизируют. По методу 2 использовали тefлоновый сосуд вместимостью 100 см³. Данный сосуд позволяет вносить оптимальную навеску образца 0,5–2 позволяет полностью растворить пробу для дальнейшего анализа и не потерять определяемый элемент.

Сосуд для минерализации помещали в микроволновую печь и при определенном режиме подвергали воздействию СВЧ излучения [3]. Условия приведены в таблице 1.

ты извлечения элементов, использовали метод добавок. Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения (типа «введено–найдено»). Определение содержания этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Добавку элементов в пробу вводили на этапе гомогенизации пробы. Для расчета добавки элемента рассчитывали объем пробы с учетом разных навесок и при необходимости двух резервных аликвот.

Таблица 2 – Анализ образцов без добавок

Table 2 – Analysis of samples without additives

Метод	Матрица	Содержание элементов в пробе, мг/кг					
		Cd	Pb	Cu	Sn	Fe	Zn
1	Мясо	< 0,01	< 0,01	0,11	< 0,1	–	31,1
	Молоко	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Яйцо	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Подсолнечное масло	< 0,01	< 0,01	0,085	< 0,1	1,11	3,35
2	Мясо	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,1	–	32,5
	Молоко	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Яйцо	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Подсолнечное масло	< 0,01	< 0,01	0,076	< 0,1	1,42	3,69

В тех случаях, где содержание элемента было ниже уровня определения метода, вычисляли величину добавки с учетом превышения добавки не менее чем в два раза от чувствительности метода по формуле:

$$C_x = ((C_{ст}^0 * V_{ст}) / (V_{ст} + V_x)) * (I_x / (I_{x+ст} - I_x)),$$

где: $C_{ст}^0$ – исходная концентрация стандартного раствора; $V_{ст}$ – объем стандартного раствора, добавленный к пробе, мл; V_x – объем пробы, мл; I – интенсивность аналитического сигнала.

После проведения исследования проб с известным значением добавки результаты содержания металлов представлены в таблице 3. Массовую концентрацию каждого элемента в анализируемой пробе вычисляли с помощью программного обеспечения прибора КВАНТ-3.

Для определения содержания вещества методом градуировочного графика при выбранных оптимальных условиях готовилась серия из 5–8 стандартных растворов разных концентраций. Затем строился график в координатах $A = f(C)$, по которому и определялось содержание.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В случае определения токсикантов в мясе количественно были определены цинк и медь, что позволяет сопоставить стандартный метод сухого озоления с предлагаемым методом микроволновой минерализации. С учетом доверительного интервала определяемых концентраций можно с уверенностью утверждать, что оба метода дают удовлетворительную сходимость. Поскольку ряд токсикантов имеет концентрацию ниже установленного предела обнаружения, был применен метод добавок.

Результаты, полученные после атомно-абсорбционной спектрометрии, говорят о том, что метод с применением микроволнового разложения не хуже сухой минерализации для не-

которых элементов. Однако для ряда определяемых элементов содержание находится ниже пределов обнаружения метода. В связи с чем возникал вопрос: является ли это результатом низкого содержания или связано с потерями при минерализации. Поэтому и был использован стандартный метод «введено–найдено».

Таблица 3 – Анализ образцов с использованием метода «введено–найдено»

Table 3 – Analysis of samples using the "entered-found" method

Матрица	Элемент	Добавка	Найдено	
			Метод 1	Метод 2
Мясо	Cd	0,02	0,018	0,020
	Pb	0,02	0,018	0,022
	Cu	2,00	2,05	2,11
	Sn	0,20	0,205	0,203
	Zn	2,00	33,3	34,4
Молоко	Cd	0,02	0,019	0,019
	Pb	0,02	0,020	0,021
	Cu	0,10	0,095	0,103
	Sn	0,20	0,203	0,196
	Fe	0,20	0,200	0,202
Яйцо	Cd	0,02	0,019	0,021
	Pb	0,02	0,019	0,019
	Cu	0,10	0,103	0,104
	Sn	0,20	0,202	0,201
	Fe	0,20	0,203	0,203
	Zn	0,20	0,196	0,198
Подсолнечное масло	Cd	0,02	0,021	0,020
	Pb	0,02	0,019	0,021
	Cu	2,00	2,077	2,075
	Sn	0,20	0,205	0,199
	Fe	2,00	3,08	3,38
FAPAS T0733 8QC	Cd	0,0108–0,0278	0,0187	0,0165
	Pb	0,0346–0,0891	0,0546	0,0468
	Cu	1,09–2,02	1,65	1,39
	Sn	–	–	–
	Fe	16,3–24,7	19,8	19,6
	Zn	5,51–8,95	7,23	7,39

Величина навески также влияет на метрологические и производственные характеристики метода. Она не должна быть слишком маленькой. При слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, необходимых при анализе, значительно снижают точность определения. С другой стороны, при слишком большой навеске увеличивается время минерализации. Например, работа с большой навеской, используемой в методе 1, имеет свои отрицательные стороны: получа-

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

ющийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени.

Анализ результатов определения, приведённый в таблицах 2 и 3, показывает хорошую сходимость по всем элементам для обоих методов минерализации. Исключением является количество обнаруженного цинка. Завышенные результаты отмечены для подсолнечного масла и, особенно – для образцов мяса, в то время, как для теста обнаруженные количества цинка находятся в середине коридора девиации содержания. Пока этому не найдено объяснение.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы было выполнено сравнение 2-х разных способов пробоподготовки.

Результаты, полученные в данной работе, говорят о следующем:

1. Метод микроволновой минерализации для подготовки проб не уступает стандартным методам (сухому и мокрому) озоления по полноте минерализации, о чём свидетельствуют данные по содержанию металлов.

2. Достоинством микроволнового метода, несомненно, является уменьшенное количество массы пробы.

3. Главным достоинством микроволнового метода является многократное сокращение времени минерализации, что существенно для поточного анализа.

Можно рекомендовать данный метод, так как его использование способствует ускорению протекания химических реакций и тем самым сокращает время для подготовки проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТР ТС 021/2011. Технический регламент таможенного союза «О безопасности пищевой продукции»: принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года № 880. Москва: Изд-во стандартов, 2011. 242 с.
2. ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: введ.1996-01-01. Москва, 2010, 9 с.
3. ГОСТ 31671-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении: введ.2013-07-01. Москва, 2014, 7 с.
4. ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: введ.1998-01-01. Москва, 2010, 7 с.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 20.03.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 20 Mar 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.

5. Аналитическая химия. Комплекс методического обеспечения Л.К. Неудачина, Е.С. Буянова, С.А. Штин, Н.В. Лакиза, М.В. Морозова, Е.Л. Лебедева, А.С. Засухин Екатеринбург 2011, 58 с.

6. Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию». Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва, 2010. 76 с.

Информация об авторах

А. А. Петухов – младший научный сотрудник Алтайского филиала ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория».

И. А. Халявин – младший научный сотрудник Алтайского филиала ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория».

Б. П. Шипунов – доцент кафедры физической и неорганической химии АлтГУ.

REFERENCES

1. Technical regulations of the Customs Union. About food safety. (2011). TRTS No. 021/2011 from December 9, 2011. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
2. Food products. Determination of trace elements. Preparation of samples by mineralization at elevated pressure. (2013). HOST 31671-2012 from 2013-07-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
3. Raw materials and food products. Atomic absorption method for the determination of toxic elements. (1998). HOST 30178-96 from 1998-01-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
4. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization for determining the content of toxic elements: introduction. (1996). HOST 26929-94 from 1996-01-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
5. Neudachina, L.K., Buyanova, E.S., Shtin, S.A., Lakiza, N.V., Morozova, M.V., Lebedeva, E.L. & Zasukhin, A.S. (2011). Analytical chemistry. The complex of methodological support. Ekaterinaburg. (In Russ.).
6. Collection of methodological documents necessary to ensure the application of Federal Law No. 88-FZ of June 12, 2008 "Technical Regulations for milk and dairy products". Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rosпотребнадзор Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

Information about the authors

A. A. Petukhov - Junior Research Associate of the Altai Branch of the Federal State Budgetary Institution "Central Scientific and Methodological Veterinary Laboratory".

I. A. Khalyavin - Junior Research Associate of the Altai branch of the Federal State Budgetary Institution "Central Scientific and Methodological Veterinary Laboratory".

B. P. Shipunov - assistant professor of the Altai State University.