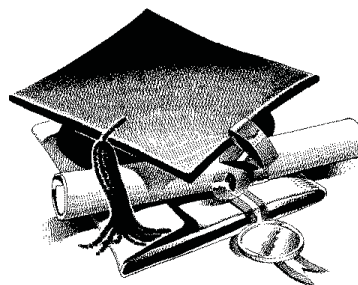


ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ



Н.П. МАТВЕЙКО, С.К. ПРОТАСОВ, В.В.САДОВСКИЙ

КОНТРОЛЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

Сырьем для получения растительных масел являются масличные культуры, произрастающие на почвах, содержащих тяжелые металлы, поэтому в растительных маслах в том или ином количестве они могут содержаться. Для безопасности жизни и здоровья людей содержание тяжелых металлов в растительных маслах регламентируется соответствующими техническими нормативными правовыми актами (ТНПА) и в обязательном порядке контролируется. Важнейшими ТНПА для растительных масел являются санитарные правила и нормы (СанПиН) [1] и стандарты, например ГОСТ 1129-93 [2]. Согласно СанПиН 63 Республики Беларусь, содержание тяжелых металлов во всех видах растительных масел не должно превышать (мг/кг): свинец — 0,1 (арахисовое — 0,2); мышьяк — 0,1; кадмий — 0,05; ртуть — 0,03; железо — 5,0; медь — 0,5 (арахисовое — 10).

Цель работы — методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание цинка, кадмия, свинца и меди в растительных маслах, реализуемых торговой сетью Республики Беларусь.

Методика эксперимента. Для исследования отобрано семь видов растительного масла: 1) льняное рафинированное; 2) подсолнечное рафинированное, дезодорированное; 3) подсолнечно-оливковое рафинированное; 4) подсолнечное рафинированное, дезодорированное, вымороженное; 5) подсолнечное с добавлением оливкового, рафинированное, дезодорированное; 6) рапсовое рафинированное, дезодорированное; 7) оливковое первого холодного отжима (прессование), нерафинированное.

Подготовку проб масла проводили мокрой минерализацией двумя способами: 1) с применением нитрата магния $Mg(NO_3)_2$; 2) без применения $Mg(NO_3)_2$.

По первому способу в кварцевый стаканчик помещали пробу анализируемого масла массой 0,5 г и добавляли 3 см³ 10 % спиртового раствора нитрата магния [3]. С помощью программируемой печи ПДП-18М раствор вы-

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

Семен Корнеевич ПРОТАСОВ, кандидат технических наук, доцент кафедры физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета;

Виктор Васильевич САДОВСКИЙ, доктор технических наук, профессор, первый проректор Белорусского государственного экономического университета.

паривали, осадок обугливали, постепенно поднимая температуру до 400 °С и выдерживая при этой температуре 30 мин. Затем осадок озоляли в течение 30 мин при температуре 500 °С. После охлаждения золу растворяли в 2 см³ концентрированной азотной кислоты и 1 см³ 30 % раствора пероксида водорода, после чего выпаривали досуха при температуре 150 °С. Образовавшийся осадок озоляли в течение 180 мин при температуре 500 °С. Операции растворения золы в азотной кислоте и пероксиде водорода, выпаривания раствора и озоления осадка повторяли до получения однородной золы серого цвета.

По второму способу образец растительного масла массой 0,5 г помещали в кварцевый стаканчик, доливали 3,5 см³ концентрированной азотной кислоты, затем, применяя печь ПДП-18М, раствор выпаривали при температуре 120 °С [3]. Образовавшийся осадок растворяли в 3 см³ азотной кислоты и 2 см³ пероксида водорода, выпаривали при температуре 120 °С и озоляли в течение 30 мин при температуре 450 °С. Золу растворяли в 3 см³ азотной кислоты и 2 см³ пероксида водорода, выпаривали при температуре 120 °С и снова озоляли в течение 30 мин при температуре 450 °С. Операции растворения золы в азотной кислоте и пероксиде водорода, выпаривания и озоления повторяли до получения однородного остатка серого цвета, для чего необходимо было не менее 5—6 операций. Второй способ минерализации пробы требовал в 2 раза больше времени, чем первый.

Золу, полученную после минерализации пробы по первому и по второму способам, растворяли в 1 см³ концентрированной муравьиной кислоты. Объем раствора доводили бидистиллятом до 10 см³. Для анализа из этого раствора отбирали аликвоту объемом 1 см³, помещали ее в двухэлектродную кварцевую ячейку, объем раствора доводили фоновым электролитом до 10 см³. После этого проводили инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов на анализаторе марки ТА-4 (с применением персонального компьютера). В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в 1М раствора хлорида калия, который одновременно был вспомогательным электродом. Пробу каждого вида растительного масла анализировали четыре раза.

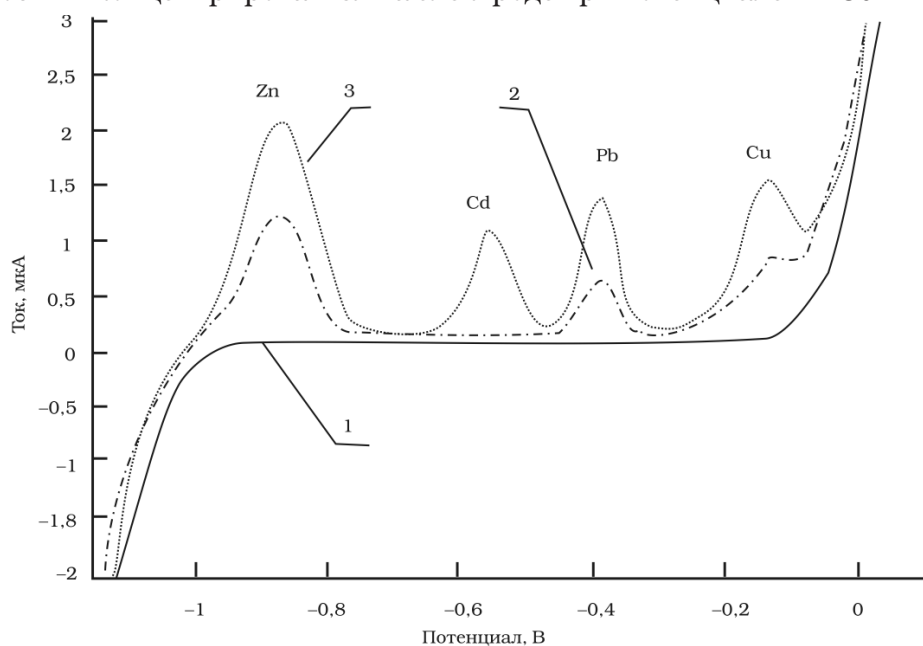
Вольтамперные кривые регистрировали на фоне 0,4 М раствора муравьиной кислоты при условиях, изложенных в работе [4, 75—79]. Электрохимическую очистку индикаторного электрода выполняли при потенциале –1200 мВ в течение 20 с, концентрирование металлов — при потенциале –1450 мВ в течение 10—30 с (в зависимости от концентрации металлов), успокоение раствора — при потенциале –1200 мВ в течение 10 с, скорость развертки потенциала составляла 80 мВ/с.

Определение тяжелых металлов выполняли методом добавок, используя стандартный раствор, содержащий по 2 мг/дм³ цинка, кадмия, свинца и меди, приготовленный на основе государственного стандартного образца (ГСО) и бидистиллята. Расчет содержания тяжелых металлов в пробах растительных масел выполняли по разности кривых пробы с добавкой, пробы и фона с использованием специализированной компьютерной программы «VALabTx». Все результаты обрабатывали методом математической статистики [5]: определяли среднее значение (\bar{X}), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ($\pm x$).

Для учета возможного загрязнения анализируемых растворов используемыми реактивами при подготовке проб по первому способу выполняли холостой опыт, проведя через все стадии подготовки пробы и анализируя 3 см³ 10 % спиртового раствора нитрата магния. Результаты

анализа холостого опыта вычитали из результатов анализа проб растительных масел.

Результаты исследований и их обсуждение. На рисунке в качестве типичного примера представлены вольтамперные кривые фонового электролита (кривая 1), пробы образца растительного масла № 1, подготовленной по первому способу (кривая 2), и такой же пробы образца растительного масла с добавкой $0,05 \text{ см}^3$ стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм^3 Zn, Cd, Pb и Cu (кривая 3). Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой фонового электролита отсутствуют максимумы тока окисления каких-либо редокс-активных компонентов (кривая 1). Это свидетельствует о достаточной чистоте фонового электролита и прежде всего об отсутствии в нем металлов, способных концентрироваться на электроде при потенциале -1450 мВ .



Вольтамперные кривые пробы льняного масла (№ 1), подготовленной по первому способу, на фоне $0,4 \text{ М}$ раствора муравьиной кислоты: 1 — фон; 2 — проба масла; 3 — проба масла с добавкой $0,05 \text{ см}^3$ стандартного раствора; потенциал накопления — -1450 мВ ; скорость развертки — 80 мВ/с ; температура — $25 \text{ }^\circ\text{C}$

На вольтамперной кривой пробы (кривая 2) регистрируются три максимума тока при потенциалах -870 , -390 и -140 мВ , которые соответствуют окислению предварительно сконцентрированных на индикаторном электроде Zn, Pb и Cu. При введении в анализируемый раствор $0,05 \text{ см}^3$ стандартного раствора максимумы тока окисления для всех металлов пропорционально увеличиваются, и появляется максимум тока окисления кадмия при потенциале -550 мВ (кривая 3). Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы во всех исследованных видах растительного масла, пробы которых подготовлены как по первому, так и по второму способу.

По площади пиков на вольтамперных кривых с использованием компьютерной программы «VALabTx» рассчитано содержание Zn, Cd, Pb и Cu в пробах растительных масел. Эти значения за вычетом результатов анализа холостого опыта в случае подготовки проб по первому способу и обработанные методом математической статистики (по четырем параллельным опытам) приведены в табл. 1. Результаты анализа и их обработки методом математической статистики проб растительных масел, подготовленных по второму способу, приведены в табл. 2.

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в различных видах растительного масла (подготовка проб по первому способу)

| Номер образца | Вид масла | Содержание металла ($X_{cp} \pm x$), мг/кг | | | | | | | |
|---------------|---|--|--------------------|-------------|--------------------|--------------|--------------------|------------|--------------------|
| | | Zn | S _r , % | Cd | S _r , % | Pb | S _r , % | Cu | S _r , % |
| 1 | Льняное нерафинированное | 3,30±0,2 | 4,4 | - | - | 0,12±0,006 | 3,4 | 0,43±0,01 | 1,7 |
| 2 | Подсолнечное рафинированное, дезодорированное | 1,48±0,1 | 4,9 | - | - | - | - | 0,18±0,007 | 2,8 |
| 3 | Подсолнечно-оливковое рафинированное | 2,97±0,2 | 4,8 | 0,016±0,001 | 4,5 | 0,09±0,004 | 3,2 | 0,55±0,02 | 2,6 |
| 4 | Подсолнечное рафинированное, дезодорированное, вымороженное | 1,63±0,1 | 4,4 | - | - | - | - | 0,20±0,008 | 2,9 |
| 5 | Подсолнечное с добавлением оливкового рафинированного, дезодорированное | 3,91±0,2 | 3,7 | 0,024±0,002 | 5,9 | 0,11±0,005 | 3,3 | 0,38±0,014 | 2,7 |
| 6 | Рапсовое рафинированное, дезодорированное | 1,59±0,1 | 4,5 | - | - | 0,001±0,0001 | 7,2 | 0,16±0,006 | 2,7 |
| 7 | Оливковое первого холодного отжима, нерафинированное | 3,31±0,2 | 4,3 | 0,018±0,001 | 3,9 | 0,05±0,002 | 2,9 | 0,56±0,02 | 2,6 |

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в различных видах растительного масла (подготовка проб по второму способу)

| Номер образца | Вид масла | Содержание металла ($X_{cp} \pm x$), мг/кг | | | | | | | |
|---------------|---|--|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|------------|--------------------|
| | | Zn | S _r , % | Cd | S _r , % | Pb | S _r , % | Cu | S _r , % |
| 1 | Льняное нерафинированное | 5,10±0,3 | 4,2 | - | - | 0,15±0,006 | 2,9 | 0,64±0,02 | 2,2 |
| 2 | Подсолнечное рафинированное, дезодорированное | 1,64±0,1 | 4,4 | - | - | - | - | 0,10±0,005 | 3,4 |
| 3 | Подсолнечно-оливковое рафинированное | 3,09±0,2 | 4,7 | 0,004±0,0003 | 5,4 | 0,07±0,004 | 4,1 | 0,34±0,02 | 4,2 |
| 4 | Подсолнечное рафинированное, дезодорированное, вымороженное | 1,68±0,1 | 4,3 | - | - | - | - | 0,28±0,008 | 2,0 |
| 5 | Подсолнечное с добавлением оливкового рафинированного, дезодорированное | 3,97±0,2 | 3,6 | 0,003±0,0002 | 4,8 | 0,12±0,005 | 3,0 | 0,24±0,009 | 2,7 |
| 6 | Рапсовое рафинированное, дезодорированное | 1,70±0,1 | 4,2 | - | - | 0,001±0,0001 | 7,2 | 0,06±0,003 | 3,6 |
| 7 | Оливковое первого холодного отжима, нерафинированное | 3,42±0,2 | 4,2 | 0,002±0,0001 | 3,8 | 0,04±0,002 | 4,0 | 0,22±0,008 | 2,6 |

Анализ результатов исследования растительных масел, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что во всех образцах масел есть Zn и Cu. Значительное количество Zn содержится в образцах растительных масел № 1, 3, 5, 7 (льняное, подсолнечно-оливковое, подсолнечное с добавлением оливкового, оливковое). В образцах рапсового и подсолнечного масла без добав-

ления оливкового (№ 6, 2 и 4) содержание Zn примерно в 2 раза меньше. Более высокое содержание меди также характерно для льняного, подсолнечно-оливкового, подсолнечного масла с добавлением оливкового и оливкового (№ 1, 3, 5 и 7). Причем содержание меди в льняном, оливковом и подсолнечно-оливковом масле незначительно превышает допустимый уровень, регламентируемый СанПиН [1] — на 0,14, 0,06 и 0,05 мг/кг соответственно.

В образцах двух видов подсолнечного масла (№ 2, 4) свинец не обнаружен. Незначительное количество свинца характерно для рапсового масла (0,001 мг/кг). Для льняного и подсолнечного масла с добавлением оливкового (№ 1 и 5) наблюдается небольшое превышение предельно допустимого уровня свинца (на 0,05 и 0,02 мг/кг соответственно).

Содержание кадмия во всех исследованных видах растительного масла не превышает предельно допустимый уровень. При этом в образцах четырех видов растительного масла (№ 1, 2, 4 и 6) кадмий не обнаружен.

Сравнивая данные табл. 1 и 2 для одних и тех же видов растительного масла, можно отметить следующее. При подготовке проб по второму способу определяемое количество цинка во всех изученных образцах масла выше, а содержание кадмия ниже, чем при подготовке проб по первому способу. Второй способ подготовки проб дает более высокое содержание меди для образцов № 1 и 4 и более низкое — для образцов № 2, 3, 5, 6, 7. Вместе с тем, как видно из таблиц, и первый, и второй способы могут быть использованы при подготовке проб растительного масла для определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии, поскольку позволяют получать идентичные результаты и делать одинаковые выводы. Однако подготовка проб масла по второму способу более трудоемка и требует примерно в два раза больше времени.

Следует отметить, что приведенные значения содержания тяжелых металлов в растительном масле характеризуют лишь использованные в данной работе образцы масла и не могут быть распространены на другие, в том числе аналогичные виды растительных масел. Данные результаты приведены только с целью иллюстрации возможностей инверсионно-вольтамперометрического метода.

Итак, инверсионная вольтамперометрия позволяет определять содержание тяжелых металлов в растительных маслах с относительным стандартным отклонением, не превышающим 7,2 %, после подготовки проб как с применением нитрата магния, так и без него.

Подготовка проб с применением нитрата магния для вольтамперометрического анализа растительного масла требует примерно в два раза меньше времени, чем без него.

Методом инверсионной вольтамперометрии установлено незначительное превышение допустимого уровня свинца и меди в образцах льняного и подсолнечного масла с добавлением оливкового.

Литература

1. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 63 Республики Беларусь. — Введ. 09.06.2009. — Минск: Изд-во стандартов, 2009.
2. Масло подсолнечное. Технические условия: ГОСТ 1129-93. — Введ. 01.01.1996. — М.: Изд-во стандартов, 1999.
3. Носкова, Г.Н. Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практическое руководство / Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова. — Томск: Изд-во ТПУ, 2007.
4. Матвейко, Н.П. Исследование качества продукции (на примере виноградных вин) / Н.П. Матвейко, С.К. Протасов // Весн. беларус. дзярж. экан. ун-та. — 2011. — №.3.
5. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.П. Васильев. — М.: Дрофа, 2004. — Ч. 1.

Статья поступила
в редакцию 05.04. 2012 г.

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