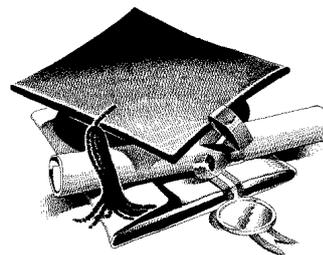


ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ



**Н. П. МАТВЕЙКО, А. М. БРАЙКОВА,
Е. В. ПЕРМИНОВ, В. В. САДОВСКИЙ**

КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКЦИИ

Методом инверсионной вольтамперометрии с применением анализатора марки ТА-4 определено содержание тяжелых металлов в водных вытяжках семи образцов керамических кружек. Установлено, что в вытяжках всех изученных образцов керамических кружек содержатся цинк, свинец и ртуть, но отсутствуют кадмий и медь. Больше всего из керамических кружек мигрирует цинк. Причем количество мигрирующего цинка для одного из образцов керамических кружек в 1,4 раза больше, а для другого — равно допустимой концентрации миграции, регламентируемой СанПин 13-3 РБ 01. Содержание свинца в водных вытяжках всех образцов керамических кружек в 150 и более раз меньше допустимой концентрации миграции.

Ключевые слова: тяжелые металлы; допустимая концентрация миграции; инверсионная вольтамперометрия.

УДК 543.253

Безопасность товара, которая характеризуется отсутствием выделения из него вредных веществ, определяется составом сырья и технологией изготовления товара.

Бытовая посуда из стекла, стеклокерамики, керамики, а также эмалированная посуда, используемая для приготовления, потребления и хранения пищевых продуктов, не должна ухудшать их качество и выделять в контактирующие с ней пищевые продукты вредные для здоровья человека вещества.

Опасность может представлять также миграция пигментов, входящих в состав декора посуды. Например, в состав глазури майолики, изготовленной

Николай Петрович МАТВЕЙКО (matveiko_np@mail.ru), доктор химических наук, зав. кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь);

Алла Мечиславовна БРАЙКОВА, кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь);

Евгений Викторович ПЕРМИНОВ (Perminov_e@bseu.by), кандидат технических наук, зав. кафедрой товароведения непродовольственных товаров Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь);

Виктор Васильевич САДОВСКИЙ, доктор технических наук, первый проректор Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь).

кустарным способом, часто входит свинец, который способен мигрировать в пищевые продукты, контактирующие с такой глазурью [1].

Несмотря на то что количества вредных веществ, выделяющихся из бытовой посуды, могут показаться незначительными, их следует рассматривать в ряду общего воздействия токсичных веществ на человека, которое постоянно возрастает с развитием технического прогресса.

Показатели выделения вредных веществ характеризуют санитарно-гигиенические свойства посуды и ее способность противостоять воздействию пищевых продуктов.

По данным [1] предельно допустимые значения для миграции токсичных элементов в пищевые среды из посуды фарфоровой, фаянсовой и майолики составляют (мг/дм³):

- из плоских изделий: свинец (Pb) – 1,7; кадмий (Cd) – 0,7;
- из полых изделий мелких и средних: свинец – 5,0; кадмий – 0,5;
- из полых изделий крупных: свинец – 2,5; кадмий – 0,25.

Кроме свинца и кадмия в бытовой посуде могут содержаться и другие тяжелые металлы, например цинк (Zn), медь (Cu) и ртуть (Hg) [2]. Поэтому количества мигрирующих из бытовой посуды вредных веществ регламентируются международными, межгосударственными и национальными техническими нормативными правовыми актами (ТНПА) [3–9].

В Республике Беларусь действуют Санитарные правила и нормы СанПин 13-3 РБ 01 [8], а также технические регламенты ТР ТС 005/2011 и ТР ТС 007/2011 [6; 7]. В этих ТНПА определено, что количество вредных веществ, выделяющихся из бытовой посуды, не должно превышать установленных для них допустимых концентраций миграции (ДКМ). Допустимые концентрации миграции тяжелых металлов определяют в модельной среде, представляющей собой 4 %-ный водный раствор уксусной кислоты. Они приведены в табл. 1.

Таблица 1. Допустимые концентрации миграций тяжелых металлов в вытяжках керамических кружек

Контролируемый металл	Концентрация тяжелых металлов в вытяжке модельного раствора, мг/дм ³ , не более			
	ТР ТС 005/2011	ТР ТС 007/2011	СанПин 13-3 РБ 01	ГН 2.3.3972–00
Цинк	1,0	1,0	1,0	1,0
Медь	1,0	1,0	1,0	1,0
Свинец	<3>	Не допускается	2,5	0,03
Кадмий	<3>	Не допускается	0,25	0,001

Из табл. 1 видно, что во всех ТНПА допустимая концентрация цинка и меди в вытяжке 4 %-ного раствора уксусной кислоты одинакова (1,0 мг/дм³). Что касается свинца и кадмия, то допустимая концентрация этих металлов в разных ТНПА существенно различается. В ТР ТС 007/2011, который регламентирует требования к продукции, предназначенной для детей и подростков, миграция свинца и кадмия вообще не допускается [7]. Наиболее высокая концентрация свинца и кадмия в вытяжке модельного раствора допускается техническим регламентом ТР ТС 005/2011 [6], а наиболее низкая – гигиеническими нормативами ГН 2.3.3972–00 [9]. Санитарные правила и нормы Республики Беларусь СанПин 13-3 РБ 01 устанавливают допустимые концентрации миграций свинца и кадмия в вытяжках керамических кружек не более (мг/дм³) 2,5 и 0,25 соответственно [8].

Цель работы — методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в вытяжках керамических кружек, реализуемых торговыми организациями г. Минска.

Методика эксперимента. Все растворы, необходимые для исследований, готовили из реактивов марки «ХЧ» на дважды перегнанной дистиллированной воде (бидистилляте).

В качестве объектов исследования случайным способом выбраны образцы не бывших в применении керамических кружек с глазурью различных цветов, изготовленные в Республике Беларусь и Китае. Основные характеристики изученных образцов кружек приведены в табл. 2.

Таблица 2. Наименование и характеристика образцов керамических кружек

№ образца	Наименование	Характеристика
1.	ОАО «Белхудожкерамика», Республика Беларусь, Минская обл., г. п. Радошковичи	Красно-коричневый цвет глазури. СТБ 841-2003
2.	ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», Республика Беларусь, Гомельская обл., г. Добруш	Белый цвет глазури, СТБ 841-2003
3.	ОАО «Белхудожкерамика», Республика Беларусь, Минская обл., г. п. Радошковичи	Желтый цвет глазури, СТБ 841-2003
4.	«Лилинг Сантанг Керамикс Манью ФэкчERING», Китай	Черный цвет глазури
5.	«Шенжен Жан Пен Сян Индастриал», Китай	Белый цвет глазури
6.	«Тюньскань Уинмэй Керамика», Китай	Белый цвет глазури
7.	ЧПТУП «Мирские узоры», Республика Беларусь, Гродненская область, д. Трощицы	Коричневый цвет глазури, СТБ 841-2003

В качестве модельной среды использовали 4 %-ный по массе водный раствор уксусной кислоты, одинаковый объем которого заливали в кружки и выдерживали в течение $24 \text{ ч} \pm 10$ минут при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Для исследований, по истечении времени миграции, из вытяжек в модельную среду каждого образца кружки отбирали пробу раствора объемом 10 см^3 . После чего проводили подготовку проб, что было необходимо для удаления из раствора органических примесей, которые могли содержаться в модельном растворе после его контакта с кружками. С этой целью кварцевые стаканы с пробами помещали в камеру выпаривания двухкамерной программируемой печи марки ПДП — 18 М, проводили выпаривание раствора при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ до сухого остатка, исключая разбрызгивание проб. Полученный остаток растворяли в смеси 2 см^3 концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и 1 см^3 30 %-ного водного раствора пероксида водорода (H_2O_2). Снова выпаривали до сухого остатка при тех же условиях.

По окончании выпаривания кварцевые стаканы с пробами помещали в камеру озоления и выдерживали в ней при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут.

Растворение, выпаривание и озоление проб выполняли неоднократно до получения золы белого цвета. После этого в кварцевые стаканы с золой добавляли 1 см^3 муравьиной кислоты и 9 см^3 бидистиллята. Раствор перемешивали для растворения озоленных проб.

Для анализа из полученного раствора каждой пробы отбирали аликвоту объемом $0,2 \text{ см}^3$, помещали в кварцевую электрохимическую ячейку, добавляли фоновый электролит, доведя объем раствора до 10 см^3 . Определение цинка, кадмия, свинца и меди выполняли на фоне водного раствора муравьиной

кислоты, концентрацией 0,35 моль/дм³. Фоновым электролитом при анализе проб на содержание ртути служил водный раствор, содержащий 0,0175 моль/дм³ серной кислоты и 0,002 моль/дм³ хлорида калия.

Содержание тяжелых металлов в вытяжках кружек изучали методом инверсионной вольтамперометрии, применяя вольтамперометрический анализатор марки ТА-4. Определение цинка, кадмия, свинца и меди выполняли на индикаторном электроде из амальгамированной серебряной проволоки. Амальгаму получали окунанием в ртуть протравленной в азотной кислоте серебряной проволоки.

Содержание ртути в вытяжках кружек определяли на индикаторном электроде из модифицированного золотом сплава золота 583 пробы. Модификацию проводили электрохимическим способом.

Электродом сравнения и вспомогательным электродом как при определении Zn, Cd, Pb и Cu, так и при определении Hg, служил хлорсеребряный электрод в 1 М водном растворе хлорида калия.

При анализе вытяжек кружек на содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg использовали метод добавок стандартных растворов, содержащих по 2 мг/дм³ Cd, Pb, Cu, Hg и 3 мг/дм³ Zn. Растворы готовили на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет содержания тяжелых металлов в пробах выполняли по разности вольтамперных кривых пробы и фона, а также пробы с добавкой стандартного раствора и фона, с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx». Каждую пробу на содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg анализировали не менее четырех раз. Результаты обрабатывали методом математической статистики, при этом рассчитывали средние ($\bar{\chi}$) и интервальные значения ($\pm\Delta\chi$) содержания Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в вытяжках керамических кружек, а также относительные стандартные отклонения (S_r) [10].

Для выбора условий проведения анализа предварительно выполнена серия исследований. Установлено, что электрохимическую очистку индикаторного электрода для определения Zn, Cd, Pb и Cu на фоне 0,35 М водного раствора муравьиной кислоты целесообразно проводить в течение 20 с попеременной анодной и катодной поляризацией при потенциале +100 и -1 150 мВ соответственно. Накопление металлов — при потенциале -1 350 мВ в течение 20 с. Успокоение раствора — при потенциале -1 130 мВ в течение 10 с, а развертку потенциала осуществлять со скоростью 80 мВ/с в интервале потенциалов от -1 130 до +100 мВ.

Методом «введено — найдено» установлены также оптимальные условия анализа проб вытяжек кружек на содержание Hg инверсионной вольтамперометрией на индикаторном электроде из модифицированного золотом сплава золота 583 пробы на фоне водного раствора, содержащего 0,0175 моль/дм³ серной кислоты и 0,002 моль/дм³ хлорида калия. Оказалось, что анализ целесообразно проводить при следующих условиях. Электрохимическую очистку индикаторного электрода — при потенциале +630 мВ в течение 15 с. Накопление ртути — при потенциале -600 мВ в течение 150 с. Успокоение раствора — при потенциале +340 мВ в течение 25 с. Регистрацию вольтамперной кривой — при скорости изменения потенциала 6 мВ/с от +340 мВ до +600 мВ.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены вольтамперные кривые, полученные при анализе водной вытяжки образца керамической кружки № 6. Видно, что на вольтамперной кривой фонового электролита (кривая 1) отсутствуют максимумы тока, обусловленные анодным окислением каких-либо веществ. Это свидетельствует об отсутствии в фоновом электролите веществ, способных концентрироваться на индикаторном электроде в

условиях проведения анализа. На вольтамперной кривой раствора пробы вытяжки образца керамической кружки № 6 (кривая 2) при потенциале -820 мВ имеется хорошо выраженный максимум тока, обусловленный окислением цинка, и наблюдается небольшое увеличение тока при потенциале -300 мВ, связанное с анодным растворением свинца. Токи окисления кадмия и меди на вольтамперной кривой не проявляются, что свидетельствует об отсутствии этих металлов в водной вытяжке керамической кружки № 6.

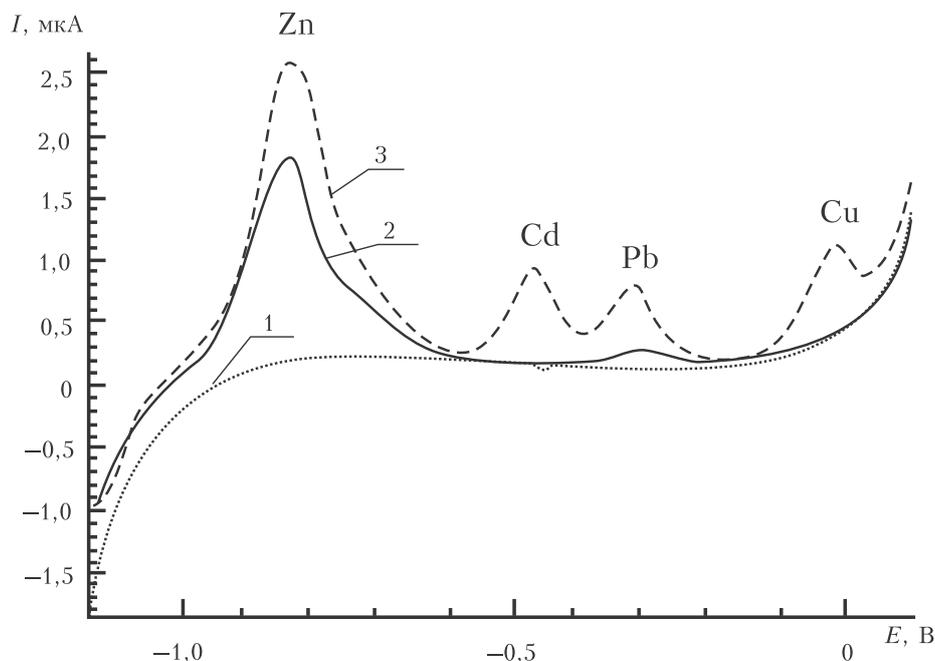


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые: 1 — фонового электролита ($0,35$ М водный раствор муравьиной кислоты); 2 — пробы водной вытяжки образца керамической кружки № 6; 3 — водной вытяжки образца керамической кружки № 6 с добавкой $0,05$ см³ стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм³ Cd, Pb, Cu и 3 мг/дм³ Zn

На анодной кривой (кривая 3), зарегистрированной после введения в раствор добавки стандартного раствора, содержащего Zn, Cd, Pb и Cu, наблюдается увеличение токов окисления цинка и свинца и проявляются максимумы тока окисления кадмия и меди при потенциалах -460 и -30 мВ соответственно.

Аналогичные вольтамперные кривые получены при анализе на содержание Zn, Cd, Pb, Cu водных вытяжек остальных образцов керамических кружек.

Вольтамперные кривые, полученные при определении ртути в водной вытяжке образца керамической кружки № 7, представлены на рис. 2.

Анализируя данные рис. 2, можно отметить следующее. На вольтамперной кривой (кривая 1), зарегистрированной в фоновом электролите ($0,0175$ моль/дм³ H₂SO₄ + $0,002$ моль/дм³ KCl), отсутствуют какие-либо пики. Это свидетельствует о чистоте водного раствора фонового электролита и, прежде всего, об отсутствии в нем ртути. На вольтамперной кривой, полученной при анализе пробы водной вытяжки образца керамической кружки № 7, имеется максимум тока при потенциале 525 мВ, который указывает на анодное окисление накопленной на индикаторном электроде ртути (кривая 2). Введение в раствор пробы водной вытяжки образца керамической кружки № 7 добавки стандартного раствора ртути приводит к возрастанию максимума тока (кривая 3), что обусловлено увеличением массы накопленной на индикаторном электроде ртути из-за более высокой ее концентрации в растворе.

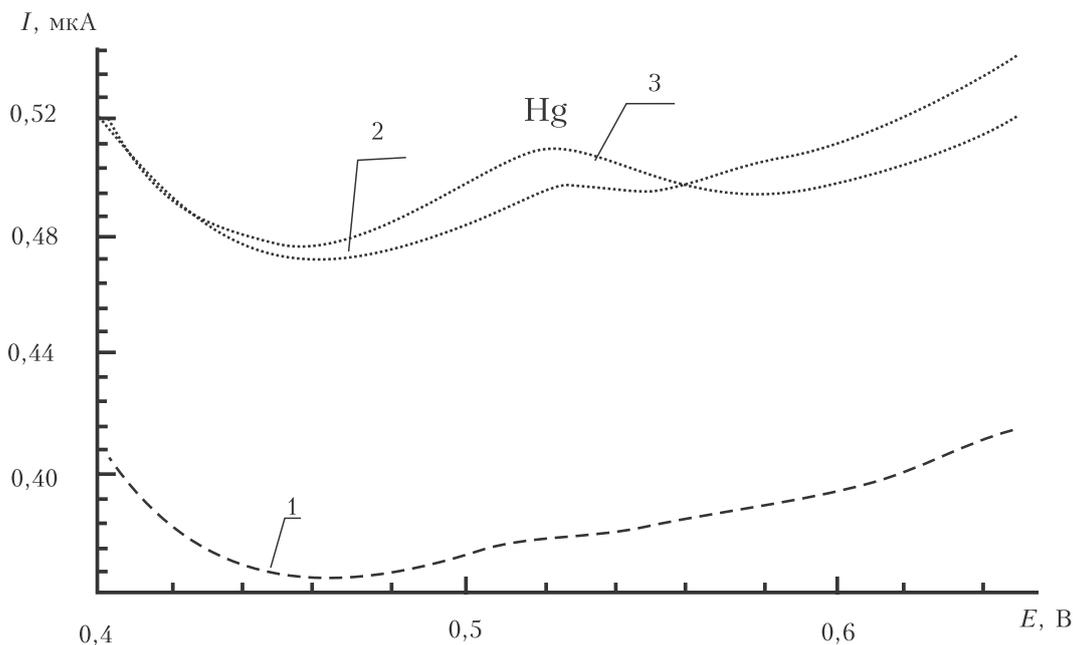


Рис. 2. Анодные вольтамперные кривые: 1 — фонового электролита ($0,0175$ моль/дм³ H₂SO₄ + $0,002$ моль/дм³ KCl); 2 — пробы водной вытяжки образца керамической кружки № 7; 3 — пробы водной вытяжки образца керамической кружки № 7 с добавкой $0,01$ см³ стандартного раствора, содержащего 2 мг/дм³ Hg

Схожий вид анодных вольтамперных кривых наблюдается при исследовании содержания ртути во всех пробах водных вытяжек остальных образцов изученных керамических кружек.

Полученные на основании вольтамперных кривых и статистической обработки результаты, а также допустимые концентрации миграции тяжелых металлов (ДКМ), установленные СанПиН 13-ЗРБ 01 для керамической посуды, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в вытяжках керамических кружек

№ образца	Содержание металла ($\chi \pm \Delta\chi$), мг/дм ³									
	Zn	$S_r, \%$	Cd	$S_r, \%$	Pb	$S_r, \%$	Cu	$S_r, \%$	Hg	$S_r, \%$
1.	$0,56 \pm 0,01$	1,42	нет	—	$0,0081 \pm 0,0005$	4,6	нет	—	$0,0210 \pm 0,0009$	3,1
2.	$0,61 \pm 0,01$	1,37	нет	—	$0,0097 \pm 0,0006$	4,4	нет	—	$0,0031 \pm 0,0002$	3,7
3.	$0,79 \pm 0,02$	1,35	нет	—	$0,0056 \pm 0,0004$	4,5	нет	—	$0,0042 \pm 0,0002$	3,6
4.	$1,40 \pm 0,01$	1,20	нет	—	$0,0098 \pm 0,0006$	4,4	нет	—	$0,0011 \pm 0,0005$	3,9
5.	$0,90 \pm 0,02$	1,28	нет	—	$0,0100 \pm 0,0006$	4,3	нет	—	$0,0012 \pm 0,0006$	4,0
6.	$0,42 \pm 0,01$	1,49	нет	—	$0,0068 \pm 0,0004$	4,7	нет	—	$0,0071 \pm 0,0003$	3,4
7.	$1,00 \pm 0,02$	1,26	нет	—	$0,0160 \pm 0,0009$	4,1	нет	—	$0,0063 \pm 0,0003$	3,5
ДКМ, мг/дм ³ , не более*	1,00		0,25		2,50		1,00		—	

Примечание: *по СанПин 13-З РБ 01.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что в водных вытяжках всех образцов керамических кружек содержатся цинк, свинец и ртуть. Наибольшее

количество цинка ($1,40 \text{ мг/дм}^3$) мигрирует из образца керамической кружки № 4 («Лилинг Сантанг Керамикс Манью Фэкчеринг», Китай, черный цвет глазури), что превышает в 1,4 раза ДКМ, установленные СанПин 13-3 РБ 01 [8]. Меньше всего цинка ($0,42 \text{ мг/дм}^3$) содержится в водной вытяжке образца керамической кружки № 6 («Тюньскань Уинмэй Керамика», Китай, белый цвет глазури). Концентрация миграции цинка в вытяжке образца № 7 (ЧПТУП «Мирские узоры», Республика Беларусь, Гродненская область, д. Трощицы, коричневый цвет глазури) составляет предельное значение ДКМ: $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Содержание свинца в водных вытяжках всех образцов керамических кружек не превышает ДКМ. Наименьшее количество свинца ($0,0056 \text{ мг/дм}^3$) содержится в вытяжке образца № 3 (ОАО «Белхудожкерамика», Республика Беларусь, Минская обл., г. п. Радошковичи), а наибольшее ($0,0160 \text{ мг/дм}^3$) — в вытяжке образца № 7 (ЧПТУП «Мирские узоры», Республика Беларусь, Гродненская обл., д. Трощицы, коричневый цвет глазури).

Больше всего ртути ($0,021 \text{ мг/дм}^3$) мигрирует в водный раствор уксусной кислоты из образца керамической кружки № 1 (ОАО «Белхудожкерамика», Республика Беларусь, Минская обл., г. п. Радошковичи, красно-коричневый цвет глазури). Наименьшее количество ртути ($0,0011 \text{ мг/дм}^3$) мигрирует из образца керамической кружки № 4 («Лилинг Сантанг Керамикс Манью Фэкчеринг», Китай, черный цвет глазури). Для остальных образцов керамических кружек количество ртути, мигрирующей в водный раствор уксусной кислоты, составляет от $0,0012 \text{ мг/дм}^3$ для образца керамической кружки № 5 до $0,0071 \text{ мг/дм}^3$ для образца № 6. Необходимо отметить, что допустимая концентрация миграции ртути для керамических кружек ТНПА не нормируется.

Кадмий и медь, как видно из табл. 3, отсутствуют в вытяжках всех исследованных образцов керамических кружек.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- 1) в водных вытяжках всех образцов керамических кружек содержатся цинк, свинец и ртуть. Причем больше всего из керамических кружек мигрирует цинк, в то время как миграция свинца и ртути незначительна;
- 2) количество мигрирующего цинка из образца № 4 в 1,4 раза превышает, а из образца № 7 равно ДКМ, регламентируемой СанПин 13-3 РБ 01;
- 3) содержание свинца в водных вытяжках всех образцов керамических кружек в 150 и более раз меньше ДКМ;
- 4) миграции в водный раствор уксусной кислоты кадмия и меди ни для одного из изученных образцов керамических кружек не обнаружено.

Литература и электронные публикации в Интернете

1. Химическая безопасность [Электронный ресурс]. — 2016. — Режим доступа: http://studopedia.ru/13_25281_himicheskaya-bezopasnost.html. — Дата доступа: 26.04.2016.
2. Из каких кружек и чашек опасно пить? [Электронный ресурс]. — 2016. — Режим доступа: <http://assol-club.net/2016/02/iz-kakix-kruzhek-i-chashek-opasno-pit/>. — Дата доступа: 26.04.2016.
3. Посуда керамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Допустимые пределы : ГОСТ Р 50186-92 (ИСО 6486/2-81). — Введ. 01.07.93. — М. : Стандартинформ, 1993. — 4 с.
4. Посуда керамическая, стеклокерамическая и стеклянная столовая, используемая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Ч. 2 : ГОСТ Р ИСО 6486-2—2007. — Введ. 01.01.09. — М. : Стандартинформ, 2008. — 5 с.
5. Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия : СТБ 841-2003. — Введ. 12.06.03. — Минск : Госстандарт, 2003. — 9 с.
6. О безопасности упаковки : ТР ТС 005/2011 : утв. решением Ком. Тамож. союза 16.08.11. № 769. — 50 с.

7. О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков: ТР ТС 007/2011 : утв. решением Ком. Тамож. союза 23.09.11. № 797. — 67 с.

8. Предельно допустимые количества вредных веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами : СанПин 13-3 РБ 01. — Введ. 19.09.01. — Минск : Минздрав Респ. Беларусь, 2001. — 51 с.

9. Предельно допустимые количества вредных веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Гигиенические нормативы. ГН 2.3.3972—00. — Введ. 01.08.00. — М. : Федер. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. — 55 с.

10. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания : МИ 2336-95. — Введ. 09.12.97. — Екатеринбург : УНИИМ, 1995. — 45 с.

**MIKALAI MATVEIKA,
ALA BRAIKOVA,
YAUHENI PERMINAU,
VIKTOR SADOVSKI**

CONTROL OF PRODUCT SAFETY

Author affiliation. *Mikalai MATVEIKA (matveiko_np@mail.ru), Belarusian State Economic University (Minsk, Belarus); Ala BRAIKOVA, Belarusian State Economic University (Minsk, Belarus); Yauheni PERMINAU (Perminov_e@bseu.by), Belarusian State Economic University (Minsk, Belarus); Viktor SADOVSKI, Belarusian State Economic University (Minsk, Belarus).*

Abstract. The method of stripping voltammetry using TA-4 analyzer was applied to identify the content of heavy metals in the water extracts of seven samples of ceramic mugs. It was established that the extracts of all samples contained zinc, lead and mercury, but did not contain cadmium and copper. The migration of zinc is the largest; the quantity of migrating zinc for one of the samples of ceramic mugs being 1.4 times more, while for the other one is within allowable concentration of migration, regulated by Sanitary Rules and Regulations 13-3 Belarus 01. The lead content in aqueous extracts of all samples is 150 times less than the allowable concentration of migration.

Keywords: heavy metals; allowable concentration of migration; stripping voltammetry.

UDC 543.253

*Статья поступила
в редакцию 17.05.2016 г.*