

О. В. Ковалева (магистрант), Е. А. Кунавина (к.х.н., доц.), В. Н. Мезенцева (магистрант)

СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЫБЕ РЕКИ САКМАРА ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

Оренбургский государственный университет, кафедра химии
460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13; тел. (3532) 372485, e-mail: olga_kovaleva_95@mail.ru

O. V. Kovaleva, E. A. Kunavina, V. N. Mezentseva

THE CONTENTS OF TOXIC ELEMENTS IN FISH OF THE SAKMARA RIVER ORENBURG REGION

Orenburg State University,
460018, Orenburg, 13, Pobedy Pr., ph. (3532) 372485, e-mail: olga_kovaleva_95@mail.ru

Токсичные элементы, содержащиеся в рыбных продуктах, могут представлять опасность для здоровья, особенно для частых потребителей рыбы. В данном исследовании методом атомно-абсорбционной спектроскопии были определены массовые доли свинца, кадмия, мышьяка и ртути в свежей рыбе из реки Сакмара Оренбургской области, а также проведено сравнение полученных концентраций с максимальными уровнями, установленными Техническим регламентом. В 8 из 10 образцов мышечной ткани рыбы были определены значительные концентрации ртути, в 2 образцах – мышьяка, в 1 – свинца и в 1 – кадмия, но ни одна концентрация не превышала предельно допустимых значений. Следовательно, рыба из реки Сакмара Оренбургской области не является опасной для употребления человеком, хотя потенциальный риск не может быть исключен при регулярном или чрезмерном потреблении.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектроскопия; градуировочный график; кадмий; мышьяк; предельно допустимые концентрации; ртуть; рыба; свинец; токсичные элементы; угроза здоровью.

Рыба признана неотъемлемым компонентом сбалансированного питания, обеспечивающим здоровый источник энергии, витаминов и широкий спектр других важных питательных веществ. Кроме того, рыба является важным источником омега-3 полиненасыщенных жирных кислоты (ПНЖК), снижающих риск коронарной болезни сердца и способствующих нормальной нейродеструкции. Несмотря на потенциальную пользу для здоровья, химические загрязнители, содержащиеся в этих продуктах, вызывают озабоченность, особенно для частых потребителей рыбы. Так, загрязнение тяжелыми металлами является общепри-

Дата поступления 21.05.18

Consumption of fish has potential advantage for health. However, the toxic elements contained in these products cause concerns, especially for frequent fish consumers. In this research, the mass fraction of lead, cadmium, arsenic and mercury in fresh fish from the Sakmara River in the Orenburg region was determined by atomic absorption spectrometry. Also, we are compared of the obtained concentrations with the maximum levels established by the Technical Regulations. In 8 out of 10 samples of muscle tissue of fish, significant concentrations of mercury, in 2 samples – arsenic, in 1 – lead and 1 – cadmium were detected, but none of the obtained concentrations exceeded the maximum allowable values. Consequently, fish from the Sakmara River in the Orenburg region are not dangerous the consumption by the man. Although the potential risk can't be excluded at regular or excessive consumption.

Key words: allowable concentrations; arsenic; atomic absorption spectrometry; cadmium; calibration chart; fish; lead; maximum mercury; toxic elements; threat to health.

нанной угрозой для здоровья населения, поскольку эти загрязнители широко распространены в окружающей среде, включая морские экосистемы. Даже низкие концентрации металлов могут угрожать здоровью водных и наземных организмов, включая человека¹. Некоторые из таких элементов, как ртуть (Hg), мышьяк (As), кадмий (Cd) и свинец (Pb) не играют значительной роли в биологических системах, но в последнее время уровни их содержания в окружающей среде увеличились в связи с промышленной, сельскохозяйственной и горнодобывающей деятельностью.

Конкретная цель этого исследования заключалась в следующем:

- определение массовых долей токсичных элементов (Hg, Pb, Cd и As) в образцах свежей рыбы, выловленной в Оренбургской области.

- сравнение полученных результатов с максимально допустимыми уровнями, установленными Техническим Регламентом².

- оценка потенциальных рисков для здоровья человека в случае регулярного потребления речной рыбы.

Материалы и методы исследования

В данной работе проанализированы 10 образцов свежей рыбы: красноперка (21 см), лещ (23 см), карась (14 см), сазан (31 см), сом (79 см), щука (42 см), судак (30 см), окунь (19 см), ерш (11 см), налим (36 см). Рыба была поймана в течение одного сезона в реке Сакмара Оренбургской области. Все образцы во время проведения испытаний хранились в морозильной камере при температуре -32 °С. Анализ был выполнен в течение недели.

В работе использовались реагенты классификации не менее, чем ЧДА. Применялись: концентрированная азотная кислота (марка «осч». Производитель ООО «Технологическая лаборатория Гиредмет»), перекись водорода (марка «осч». Производитель ООО «Лега»), натрия борогидрид (Производитель ООО «Катроса реактив»), натрия гидроксид (Производитель ОАО «Каустик»), карбамид (Производитель «ООО «Уралхиминвест»), кислота лимонная моногидрат (Производитель ООО «Цитробел»), калий двуххромовокислый (Производитель «ООО «Уралхиминвест»), калий марганцовокислый (Производитель «ООО «Уралхиминвест»).

Для создания калибровочных графиков (рис. 1–4) использовались стандартные растворы ионов Hg (Производитель ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ»), Cd (Производитель ООО «Экохим»), Pb (Производитель ООО «Экохим») и As (Производитель ООО «Экохим»). Растворы для каждого металла готовили из стандартных образцов концентрацией 1000 мг/л путем последовательных разведений согласно нормативной документации на метод испытания.

Используемое оборудование:

- атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-2А» (Москва, ООО «КОРТЕК»).

- генератор ртутно-гидридный «ГРГ-107» (АА ГРГ) (Москва, ООО «КОРТЕК»).

- микроволновая установка пробоподготовки «МС-6» (Санкт-Петербург, ООО НТФ «ВОЛЬТА»).

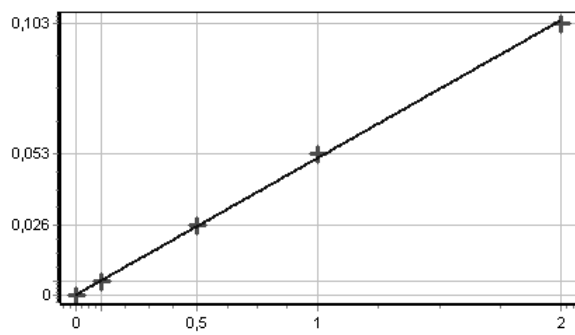


Рис. 1. Калибровочный график для определения массовой доли свинца

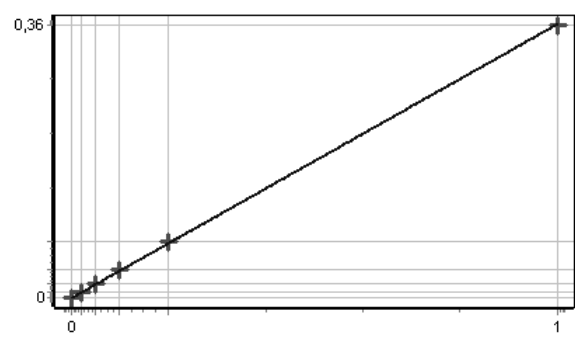


Рис. 2. Калибровочный график для определения массовой доли кадмия

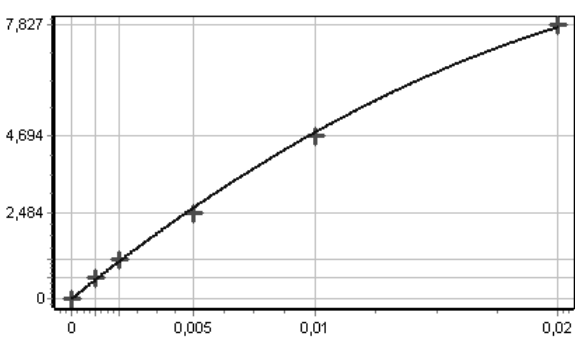


Рис. 3. Калибровочный график для определения массовой доли мышьяка

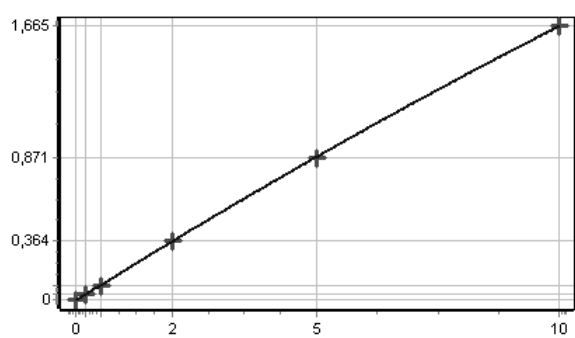


Рис. 4. Калибровочный график для определения массовой доли ртути

- электронные аналитические и прецизионные весы «ALC-210d4». (США, «ACCULAB»).

Лабораторное помещение было оснащено всем необходимым и соответствовало требованиям руководству по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра ³.

Минерализацию проводили с помощью микроволновой установки в течение 20 мин в закрытых фторопластовых сосудах согласно методике подготовке проб на МС-6 ⁴. Для этого к 0.5 г образца каждого вида рыб было предварительно добавлено 2 мл H₂O₂ и 8 мл HNO₃. После завершения программы, минерализаты переносили в колбы на 25 мл и доводили до метки фоновым раствором для последующего анализа.

Определение концентраций свинца и кадмия осуществляли атомно-абсорбционным методом в соответствии с ГОСТ 30178-96 ⁵. Метод основан на определении концентрации элемента в растворе минерализата методом пламенной атомной абсорбции.

Массовую долю мышьяка определяли по ГОСТ Р 51766-2001 ⁶. Метод основан на использовании ртутно-гидридной приставки для проведения реакции гидрирования мышьяка в минерализате с помощью борогидрида натрия и отгонки образовавшегося гидрида мышьяка

потоком аргона в разогретую кварцевую кювету. Измерения с использованием ртутно-гидридного генератора производились согласно методическому указанию на данную установку ⁷.

Для определения содержания ртути использовали ГОСТ Р 53183-2008 ⁸. Сущность метода основана на использовании ртутно-гидридной приставки, в которой ртуть восстанавливается борогидридом натрия, после чего потоком аргона переносится в кювету спектрометра.

Перед каждым началом измерений проводилось уточнение калибровки. Коэффициент уточнения входил в диапазон 0.7–1.3, следовательно градуировочные характеристики являлись стабильными, согласно руководству пользователя по «КВАНТ-2А» ⁹.

Результаты и их обсуждение

Пределом допустимой концентрации токсичных элементов для речной рыбы по Техническому Регламенту ² заявлены концентрации: свинец – не более 1.0 мг/кг; кадмий – не более 0.2 мг/кг; мышьяк – не более 1.0 мг/кг; ртуть – не более 0.3 мг/кг (пресноводная нехищная рыба) и не более 0.6 мг/кг (пресноводная хищная рыба). Результаты анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели абсорбции Pb, Cd, As, Hg пресноводной рыбой реки Сакмара

Анализируемая рыба	Концентрация анализируемого элемента по графику			
	Pb, мг/л	Cd, мг/л	As, мг/л	Hg, мкг/л
Красноперка	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	0.71382
Лещ	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	1.86012
Карась	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	< 0.2020
Сазан	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	16.7348
Сом	0.00924	< 0.00080	0.00055	34.6499
Щука	< 0.00920	0.00083	< 0.00050	23.1529
Судак	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	11.4635
Окунь	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	16.0463
Ерш	< 0.00920	< 0.00080	< 0.00050	< 0.2020
Налим	< 0.00920	< 0.00080	0.00051	28.7162

Таблица 2

Массовые доли токсичных элементов в пресноводной рыбе Оренбургской области

Анализируемая рыба	Массовые доли элементов в пробе, мг/кг			
	Pb	Cd	As	Hg
Красноперка	0	0	0	0.0036
Лещ	0	0	0	0.0093
Карась	0	0	0	0
Сазан	0	0	0	0.0802
Сом	0.4620	0	0.0275	0.1732
Щука	0	0.0415	0	0.1158
Судак	0	0	0	0.0573
Окунь	0	0	0	0.0802
Ерш	0	0	0	0
Налим	0	0	0.0255	0.1436

В соответствии с полученными концентрациями градуировочного графика были рассчитаны массовые доли свинца, кадмия, мышьяка и ртути согласно нормативной документации на метод испытания. Результаты полученных значений представлены в таблице 2 (концентрации ниже предела обнаружения не рассматривались, как достоверные и считались равными нулю).

Литература

1. Olmedo P, Pla A, Hernandez A.F., Barbier F, L Ayouni F.G. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers // *Environment international*.— 2013.— V.59.— Pp.63-72.
2. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011).— 242 с.
3. Спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ-2А». Руководство по эксплуатации.— М.: ООО «КОРТЕК», 2006.— 66 с.
4. Микроволновая установка пробоподготовки МС-6. Методики подготовки проб.— СПб.: ООО НТФ «ВОЛЬТА».— 19 с.
5. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.— М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.— 8 с.
6. ГОСТ Р 51766-2001. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка.— М.: Стандартинформ, 2011.— 10 с.
7. Методические указания по определению ртути, мышьяка, сурьмы и селена с использованием ртутно-гидридного генератора «ГРГ-107» и «ГРГ-109».— М.: ООО «КОРТЕК», 2005.— 45 с.
8. ГОСТ Р 53183-2008. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением.— М.: Стандартинформ, 2010.— 12 с.
9. Программное обеспечение атомно-абсорбционных спектрометров «КВАНТ-3». Руководство пользователя.— М.: ООО «КОРТЕК», 2015.— 68 с.

Таким образом, в организме рыб Оренбургской области заметно преобладание ртути над другими токсичными элементами в мышечной ткани рыб. Содержание токсичных элементов в рыбе Оренбургской области не превышает допустимую концентрацию и, следовательно, не является опасным для человека.

Reference

1. Olmedo P, Pla A, Hernandez A.F., Barbier F, L Ayouni F.G. [Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers]. *Environment international*, 2013, vol.59, pp.63-72.
2. *Tekhnicheskii reglament Tamozhennogo soyuza «O bezopasnosti pishchevoj produkcii» (TR TS 021/2011)* [Technical regulations of the Customs Union «On food safety» (TR TC 021/2011)], 242 p.
3. *Spektrometr atomno-absorbtsionnyi «KVANT-2A»*. *Rukovodstvo po ekspluatatsii* [Atomic absorption spectrometer «QUANT-2A». Manual]. Moscow, ООО «КОРТЕК» Publ., 2006, 66 p.
4. *Mikrovolnovaya ustanovka probopodgotovki MS-6. Metodiki podgotovki prob* [Microwave sample preparation station MS-6. Methods of sample preparation]. Saint Petersburg, ООО НТФ «ВОЛЬТА» Publ., 19 p.
5. *GOST 30178-96. Syr'e i produkty pishchevye. Atomno-absorbtsionnyi metod opredeleniya toksichnykh ehlementov* [State Standard 30178-96. Raw materials and food products. Atomic absorption method for the determination of toxic elements]. Moscow, ИПК Izdatel'stvo standartov Publ., 1997, 8 p.
6. *GOST R 51766-2001. Syr'e i produkty pishchevye. Atomno-absorbtsionnyi metod opredeleniya mysh'yaka* [State Standard R 51766-2001. Raw materials and food products. Atomic absorption method for determination of arsenic]. Moscow, Standartinform Publ., 2011, 10 p.
7. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu rtuti, mysh'yaka, sur'my i selena s ispol'zovaniem rtutno-gidridnogo generatora «GRG-107» i «GRG-109»* [Methodological guidelines for the determination of mercury, arsenic, antimony and selenium using the mercury-hydride generator «GRG-107» and «GRG-109»]. Moscow, ООО «КОРТЕК» Publ., 2005, 45 p.
8. *GOST R 53183-2008. Produkty pishchevye. Opredelenie sledovykh elementov. Opredelenie rtuti metodom atomno-absorbtsionnoi spektrometrii holodnogo para s predvaritel'noi mineralizatsiei proby pod davleniem* [State Standard R 53183-2008. Food products. Definition of trace elements. Determination of mercury by the method of atomic absorption spectrometry of cold vapor with preliminary mineralization of the sample under pressure]. Moscow, Standartinform Publ., 2010, 12 p.
9. *Programmnoe obespechenie atomno-absorbtsionnykh spektrometrov «KVANT-3». Rukovodstvo pol'zovatelya* [Software of atomic absorption spectrometers «QUANT-3». User guide]. Moscow, ООО «КОРТЕК» Publ., 2015, 68 p.