

4. Chen C., Chaudhary A., Mathys A. Nutritional and environmental losses embedded in global food waste // Resour. Conserv. Recycl. Elsevier, 2020. Vol. 160. P. 104912.
5. Steyn N.P. et al. Food variety and dietary diversity scores in children: are they good indicators of dietary adequacy? // Public Health Nutr. Cambridge University Press, 2006. Vol. 9, № 5. P. 644–650.
6. Adesogan A.T., Dahl G.E. MILK Symposium Introduction: Dairy production in developing countries // J. Dairy Sci. Elsevier, 2020. Vol. 103, № 11. P. 9677–9680.

УДК 543.421

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЩЕГО МЫШЬЯКА В РЫБЕ, МОРЕПРОДУКТАХ И КОРМАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

Грачев Сергей Алексеевич, главный специалист отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», sa.grachev@vgnki.ru

Филиппова Юлия Николаевна, лаборант-исследователь отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», uf2000@bk.ru

Сарханова Александра Александровна, ведущий научный сотрудник отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», a.sarhanova@vgnki.ru

Третьяков Алексей Викторович, зам. директора ФГБУ «ВГНКИ», a.tretyakov@vgnki.ru

Амелин Василий Григорьевич, профессор кафедры химии Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, amelinvg@mail.ru

***Аннотация:** Оптимизированы условия пробоподготовки при определении содержания общего мышьяка в рыбе, морепродуктах и кормах с использованием ЭТ-ААС. Правильность предлагаемой методики проверена с использованием метода ИСП-МС и при анализе референтных образцов рыбы и морепродуктов.*

***Ключевые слова:** общий мышьяк, рыба и морепродукты, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией*

Определение содержания общего мышьяка в рыбе и морепродуктах довольно продолжительное время является предметом спора для аналитиков и контролирующих органов. Несмотря на имеющиеся нормы содержания в различных пищевых продуктах, именно рыба и морепродукты, ввиду наличия большого количества органических форм мышьяка, вызывает проблемы при определении и интерпретации полученных результатов.

Мышьяк в морепродуктах находится в виде целого ряда соединений, но наиболее токсичными являются неограниченные формы мышьяка. В зависимости от конкретного соединения LD50 для As(III) и As(V) находится в диапазоне 4-20 мг/кг [1]. Токсичность большинства органических форм ниже, чем As(III) в 200 и более раз [2]. Опасность некоторых органических форм мышьяка еще не до конца изучена и требует дополнительных исследований [3] и, хотя показано, что арсенобетаин, приносящий основной вклад в содержание органических форм мышьяка в рыбе, безвреден для человека (LD50 >10000 мг/кг) [1, 2], наличие других потенциально токсичных арсеносодержащих органических соединений не позволяет оценивать токсичность продукта исключительно по содержанию неорганического мышьяка.

Традиционно, для определения содержания мышьяка в пищевых продуктах используется метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТ-ААС) [3]. Пробоподготовка осуществляется с использованием микроволнового разложения в азотной кислоте или ее смеси с пероксидом водорода, но она не позволяет полностью разложить арсенобетаин, что приводит к заниженным результатам по сравнению с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [3]. ИСП-МС лишен данного недостатка ввиду чрезвычайно высокой температуры плазмы, но высокая стоимость данного метода ограничивает его применения во многих лабораториях.

В целях достижения полного разложения исследуемого образца применяли различные способы пробоподготовки. Было показано, что использование более жестких условий, таких как микроволновое разложение в смеси кислот (азотная-серная-хлорная) или мокрое озоление досуха в муфельной печи в хлорной кислоте, позволяет разложить арсенобетаин и получать достоверные результаты с использованием таких методов как ЭТ-ААС и атомно-абсорбционная спектроскопия с генерацией гидридов [4]. Использование хлорной кислоты в работе связано с высокими рисками, что ограничивает ее широкое применение. Авторы [5] использовали для микроволнового разложения смесь азотной и серной кислот и показали, что данный способ также обеспечивает полное разложение арсенобетаина в образце. Однако, используемая температурная программа приводила к неполному высушиванию введенной в графитовую кювету пробы и, как следствие, плохой воспроизводимости результатов анализа.

Цель данной работы оптимизация условий пробоподготовки при определении содержания общего мышьяка в рыбе, морепродуктах и кормах с использованием ЭТ-ААС, позволяющая получать результаты, сравнимые с ИСП-МС.

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и Зеемановской коррекцией фона AA280Z (Varian, Австралия), лампу с полым катодом (193,7 нм) (Agilent, США), графитовые кюветы с пиролитическим покрытием (Varian, Австралия) и

масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent, США).

Пробоподготовку осуществляли при помощи систем микроволнового разложения Milestone Ultraclave и Milestone Ethos Up с рабочей мощностью 1200 и 1900 Вт соответственно (Milestone, Италия).

Применяли аналитические весы Discovery 214С первого класса точности с пределом взвешивания 0.1 мг (Ohaus Corporation, США), систему перегонки кислот SVT 1000 (Savillex, США) дозаторы Proline Biohit одноканальные механические переменного объема 10–100 мкл, 100–1000 мкл, 1000–5000 мкл (Biohit, Финляндия), пробирки полипропиленовые емк. 50 и 15 мл (Corning, США).

Использовали стандартные растворы мышьяка и золота (1 мг/мл), висмута, индия, лития, скандия, тербия, и иттрия (по 10 мкг/мл) (Inorganic Ventures, США), референтные стандартные образцы из тканей устрицы SRM 1566b (NIST, США), мышечной ткани рыб ERM BB-422 (Sigma-Aldrich, США) и печени акулы DOLT-2 (NRCC, Канада). Использовали палладиевый, магниевый матричные модификаторы с концентрацией нитрата палладия и нитрата магния 10 мг/мл (Merck, Германия), азотную кислоту 65% Suprapur (Merck, Германия), серную кислоту х.ч. (Химреактив, Россия). Рабочие стандартные растворы готовили последовательным разбавлением исходных деионизированной водой (не менее 18 МОм·см, ОСТ 11 029.003-80).

Образцы рыб и морепродуктов были разделаны, очищены от костей и гомогенизованы. Навески 0,400-0,500 г помещали в сосуды для разложения, добавляли 2,3 мл концентрированной азотной кислоты (способ I) или 1,5 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и 5,5 мл деионизированной воды (способ II). Сосуды закрывали и устанавливали в микроволновую печь. Проводили кислотную минерализацию.

Растворенную пробу переносили в полипропиленовую пробирку емк. 50 мл, стенки сосуда для разложения дважды смывали деионизированной водой и сливали в пробирку. В пробы, приготовленные по способу I, добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта (висмут, индий, литий, скандий, тербий и итрий по 10 мкг/мл) и 10 мкл раствора золота (1 мг/мл). Доводили объем растворов водой до 50 мл. Параллельно проводили минерализации с холостой пробой.

Данные пробы использовали для оценки общего содержания мышьяка методами ИСП-МС [6] и ЭТ-ААС [7] для способа I и ЭТ-ААС для способа II.

В таблице 1 представлены результаты, полученные с использованием трех разных методик: ИСП-МС [6], ЭТ-ААС [7] (способ I) и ЭТ-ААС с использованием модифицированной пробоподготовки (способ II). Как видно из представленных данных, ЭТ-ААС при использовании традиционной пробоподготовки показывает результат значительно ниже, чем ИСП-МС: разница в показаниях для представленных образцов составила от 12% до 65%.

Результаты определения общего мышьяка в рыбе и морепродуктах

Образец	Найдено, ИСП-МС [6], мг/кг (n =10, P= 0,95)	Найдено, ЭТ-ААС [7], мг/кг (n =10, P= 0,95)	Найдено, ЭТ-ААС (способ II), мг/кг (n =8, P= 0,95)
Зубатка	4,5±0,1	3,5±0,2 (- 21,8%)*	4,7±0,2 (+5,3%)
	8,9±0,3	7,1±0,4 (- 20,6%)	9,3±0,6 (+4,3%)
	46,3±1,2	36,0±1,9 (- 22,2%)	46,5±1,5 (+0,4%)
Палтус	3,6±0,04	1,2±0,1 (- 65,2%)	3,6±0,2 (+1,4%)
	112,3±1,7	51,1±2,8 (- 54,5%)	108,1±2,8 (- 3,8%)
	229,9±6,3	84,4±5,5 (- 63,3%)	218,9±7,9 (- 4,8%)
Краб	11,6±0,1	10,1±0,3 (- 12,7%)	12,0±0,6 (+3,7%)
Креветки	138±2,0	88,7±5,3 (- 35,7%)	138,8±8,8 (+0,6%)

* В скобках разница в полученном содержании между данным методом и ИСП МС

Данный эффект объясняется присутствием в образцах рыбы и морепродуктов органических форм мышьяка, а именно – арсенобетаина. Традиционного применения азотной кислоты для минерализации такого рода проб (способ I) недостаточно для полного разложения данного соединения. Таким образом, в исследуемом образце даже после проведения пробоподготовки присутствует смесь разных форм мышьяка. При использовании ЭТ-ААС [7] органические компоненты удаляются из графитовой кюветы еще на этапе озоления что, вероятно, и приводит к занижению аналитического сигнала. ИСП-МС лишен данного недостатка: за счет высокой температуры плазмы и отсутствия промежуточных стадий (по сравнению с ЭТ-ААС) смесь полностью доразлагается и ионизируется уже непосредственно в ходе анализа. Добавка серной кислоты на этапе пробоподготовки (способ II) способствует полному разложению органических форм мышьяка до неорганических [5], благодаря чему сокращаются потери аналита из графитовой кюветы на этапах, предшествующих атомизации.

Из-за того, что условия минерализации были изменены (добавлен компонент с более высокой температурой кипения), были внесены изменения в температурную программу для ЭТ-ААС. Дополнительный этап сушки с плавным нагревом от 2000С до 2500С способствует полному удалению остатков серной кислоты из объема инъекции. Отсутствие этого этапа приводит к ухудшению метрологических характеристик методики и сокращению количества рабочих циклов графитовой кюветы. Как видно из

таблицы 1 полученные результаты определения мышьяка при использовании модифицированной пробоподготовки гораздо лучше коррелируют с результатами, полученными ИСП-МС, по сравнению с традиционной пробоподготовкой.

В таблице 2 представлены результаты анализа нескольких референтных образцов, изготовленных из рыб и морепродуктов. Данные показывают высокую степень корреляции результатов, полученных с использованием модифицированной пробоподготовки с аттестованными значениями.

Таблица 2

Результаты определения общего мышьяка в сертифицированных образцах

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Найдено, мг/кг		
		ИСП-МС [6] (n =6, P= 0,95)	ЭТ-ААС [7] (n =4, P= 0,95)	ЭТ-ААС (способ II) (n =8, P= 0,95)
Oyster tissue NIST® SRM® 1566b	7,65 ± 0,65	7,8 ± 0,1	5,0 ± 1,4	7,9 ± 0,3
Fish muscle NIST® ERM® ERMBB422	12,7 ± 0,7	-	-	13,3 ± 0,6
NRCC® Dogfish Liver DOLT-2	16,6 ± 1,1	-	-	15,9 ± 0,8

Были оценены метрологические характеристики данной методики. Предел обнаружения составил 1,3 мкг/л, предел определения – 3,9 мкг/л (для навески образца равной 0,5 г). Предел повторяемости – 20%, предел воспроизводимости – 25%, границы абсолютной погрешности – 30%. Диапазон измерений – от 0,4 мг/кг.

Использование ЭТ-ААС с модифицированной пробоподготовкой для определения содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах является достойной альтернативой применению более дорогого метода ИСП-МС. Оборудование для реализации метода ЭТ-ААС является более пространственным и простым в обслуживании по сравнению с ИСП-МС, наличие предлагаемой методики позволяет более широкому кругу лабораторий участвовать в мониторинговых и научных исследованиях в сфере определения содержания общего мышьяка в рыбе, морепродуктах и кормах.

Библиографический список

1. Kapp R. W. Arsenic: Properties and Determination / Encyclopedia of Food and Health. 2016. P. 249–255. DOI:10.1016/b978-0-12-384947-2.00042-8
2. Taylor A., Catchpole A., Day M. P., Hill S., Martin N., Patriarca M. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and

biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. (3). P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B

3. Zmozinski A.V., Llorente-Mirandes T., Damin I.C.F., López-Sánchez J.F., Vale M.G.R., Welz B., Silva M.M. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry—A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / Talanta. 2014. Vol. 134. P. 234-241. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009

4. Narukawa T., Kuroiwa T., Inagaki K., Takatsu A., Chiba K. Decomposition of organoarsenic compounds for total arsenic determination in marine organisms by the hydride generation technique / App. Organomet. Chem. 2005. Vol. 19(2). P. 239–245. DOI:10.1002/aoc.693

5. Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M. C., Buján-Villar M. D., Peña-Vázquez E., Herbello-Hermelo P., & Bermejo-Barrera P., Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ria de Arousa / European Food Research and Technology. 2008. Vol. 227(4). P. 1165–1172. DOI:10.1007/s00217-008-0832-z

6. ГОСТ 34141-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М. : Стандартинформ, 2018. 12 с.

7. ГОСТ Р 53101-2008 Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии. М. : Стандартинформ, 2010. 8 с.

УДК 543.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ПИЩЕВОЙ И КОРМОВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

Грачев Сергей Алексеевич, главный специалист отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», sa.grachev@vgnki.ru

Филиппова Юлия Николаевна, лаборант-исследователь отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», uf2000@bk.ru

Сарханова Александра Александровна, ведущий научный сотрудник отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ», a.sarhanova@vgnki.ru

Аннотация: Разработана методика определения содержания общего фосфора в пищевой и кормовой продукции методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией для широкого применения в лабораториях