

ABSCHNITT XIII. VETERINÄRWISSENSCHAFTEN

DOI 10.36074/logos-12.08.2022.29

ПРІОРИТЕТНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В АЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ

НАУКОВО-ДОСЛІДНА ГРУПА:

ORCID ID: 0000-0001-8501-1750

Шуляк Світлана Валеріївна

кандидат ветеринарних наук,
завідувач науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу
*Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та
ветеринарно-санітарної експертизи м. Київ*

ORCID ID: 0000-0001-5099-5577

Чечет Ольга Миколаївна

кандидат ветеринарних наук, директор
*Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та
ветеринарно-санітарної експертизи м. Київ*

ORCID ID: 0000-0003-4503-4047

Гайдей Ольга Сергіївна

кандидат ветеринарних наук, заступник директора по науковій роботі
*Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та
ветеринарно-санітарної експертизи м. Київ*

ORCID ID: 0000-0001-5072-7273

Доброжан Юлія Володимирівна

кандидат ветеринарних наук, начальник лабораторії атомно-абсорбційної
спектрометрії науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу
*Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та
ветеринарно-санітарної експертизи м. Київ*

ORCID ID: 0000-0001-6376-6570

Бардик Іван Юрійович

провідний фахівець лабораторії атомно-абсорбційної спектрофотометрії
науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу
*Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та
ветеринарно-санітарної експертизи м. Київ*

УКРАЇНА

Вступ. Нині в Україні оцінка якості і безпечності алкогольних напоїв (виноградних та ігристих вин, пива, горілки, коньяку) здійснюється відповідно до нормативних документів ДСТУ, Наказу МОЗ [[2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [14], [15], [16]]. У зв'язку з реформуванням системи технічного регулювання в Україні відбуваються суттєві зміни і в нормативній базі: протягом 2016–2022 рр. поетапно скасовувались міждержавні стандарти (ГОСТ), вносилися зміни в наявні нормативні документи, набували чинності нові національні стандарти, у тому числі гармонізовані з міжнародними та європейськими (ДСТУ, ДСТУ EN, ДСТУ ISO) Відповідно до даних документів алкогольна продукція повинна контролюватись на вміст свинцю, кадмію, міді, цинку, арсену та ртуті [[11]]. Існують різноманітні методи визначення токсичних елементів в алкогольній сировині і продукції, одні з найперших та примітивних –

титрометричний та фотометричний метод, який використовували в 60 – 80 роках для якісного та, в деяких випадках, кількісного визначення токсичних елементів [[19]]. Проте, дані методи вичерпали себе в сенсі складності та затрат праці в процесі підготовки проби, використання широкого спектру реактивів, необхідності великої маси наважки для проведення аналізу та недостатньої точності та чутливості методу.

Електроаналітичні методи, такі як диференціальна імпульсна вольтамперометрія також мають ряд недоліків (недостатня точність та межі виявлення методу) у порівнянні із сучасними методами, що використовуються в лабораторіях атомно-абсорбційної спектроскопії та фізико-хімічних досліджень [[1], [20]].

Атомно-абсорбційна спектроскопія з полум'яною або електротермічною атомізацією надає значно якісніші характеристики параметрів методу [[12], [17]].

Індуктивно зв'язана оптико-емісійна спектроскопія (ІЗП-ОЕС, ICP-OES) та індуктивно зв'язана спектроскопія плазмової маси (ІЗП-МС, ICP-MS) наразі являються найсучаснішими методами та мають ряд переваг [[12], [18]].

Метою досліджень порівняти ефективність різних сучасних аналітичних методів дослідження, які застосовуються для визначення концентрації токсичних елементів у алкогольних напоях, використовуючи власні валідаційні дані та дані 20 літературних джерел.

Матеріал і методи досліджень. Випробування проводились у науково-дослідному хіміко-токсикологічному відділі Державного науково-дослідного інституту з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи.

Вміст токсичних елементів у алкогольній продукції визначали атомно-абсорбційним методом на спектрометрі AA 240 Z фірми Varian оснащеним графітовою піччю для електротермічної атомізації зразку з ефектом Зеймана, Varian AA 55 (виробництво Австралія) з полум'яною атомізацією та дейтерієвою корекцією фону, оптико-емісійний спектрометр (ICP-OES) PlasmaQuant PQ 9000 (Німеччина).

Результати досліджень.

Найбільш точними і чутливими методами визначення токсичних елементів у алкогольних напоях є: атомно-абсорбційна спектроскопія ААС, ААС ЕТ та індуктивна зв'язана плазма з оптично-емісійною спектроскопією (ICP-OES) це демонструє порівняльна характеристика меж виявлення при різних методах аналізу (мкг/л) для 3 sigma, а також валідаційні характеристики, а саме (Табл.1):

Таблиця 1

Порівняльна характеристика меж виявлення, мкг/л

Елемент	ICP-MS (ІЗП-МС)	ICP-OES (ІЗП-ОЕС)	Flame AAS (Полум'яна ААС)	GF-AAS (Графітова піч ААС)
Миш'як (As)	< 0.050	< 5	< 500	< 1
Алюміній (Al)	< 0.010	< 0.5	< 50	< 0.5
Кадмій (Cd)	< 0.010	< 0.5	< 5	< 0.03
Хлор (Cl)	НД	< 200	НД	НД
Кобальт (Co)	< 0.005	< 1	< 10	< 0.5
Хром (Cr)	< 0.005	< 1	< 10	< 0.15
Мідь (Cu)	< 0.010	< 1	< 5	< 0.5
Йод (I)	НД	< 10	НД	НД
Марганець (Mn)	< 0.005	< 0.1	< 5	< 0.06
Нікель (Ni)	< 0.005	< 1	< 20	< 0.5
Свинець (Pb)	< 0.005	< 5	< 20	< 0.5
Селен (Se)	< 0.10	< 5	< 1000	< 1.0
Цинк (Zn)	< 0.02	< 0.5	< 2	< 0.01

Окрім чутливості методу значною перевагою методів ІСР є їх здатність одночасно визначати весь спектр потрібних показників, що дозволяє значно економити затрати праці, реактиви та час необхідний для отримання результатів.

На сьогоднішній день всі перелічені методи ААС дозволяють проводити необхідні дослідження по визначенню важких металів у алкогольних напоях. Межі допустимих рівнів токсичних елементів відповідно до різної нормативної документації наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Порівняльна оцінка максимально допустимих рівнів токсичних елементів для різних видів алкогольних напоїв

№ п/п	Назва показника	Одиниці виміру	Норма ЄС	Наказ МОЗ № 368	Наказ МОЗ № 1238
Вино (в тому числі ігристі вина із вмістом спирту не більше 15 %, ароматизовані напої на основі вина, коктейлі)					
1	Свинець	Мг/кг	0,2	0,2	0,15
2	Кадмій	Мг/кг	0,03	0,03	-
3	Ртуть	Мг/кг	0,005	0,005	-
Напої безалкогольні, пиво, горілка та інші спиртові напої із вмістом спирту більше 15 %					
1	Свинець	Мг/кг	0,3	0,3	-
2	Кадмій	Мг/кг	0,03	0,03	-
3	Ртуть	Мг/кг	0,005	0,005	-

**Продукція виготовлена з врожаю 2016 року і пізніше.*

Кожний з наведених методів має свої переваги та недоліки (див. Табл. 3).

Таблиця 3

Переваги та недоліки різних методів визначення токсичних елементів в алкогольній продукції

Метод визначення	Переваги методу	Обмеження методу
Колориметричні та фотоколориметричні методи	Відсутні	Застаріла та не діюча НД, висока похибка (невизначеність).
Електроданалітичні (вольтамперметрія)	Відсутні	Низька чутливість методу, недостатня точність визначення
ААС (полум'я)	Простий в експлуатації, широко розповсюджений, відносно недорогий метод	Низька чутливість, одноелементний аналіз, неможливість роботи без оператора
ААС ЕТ	Низькі межі виявлення, можлива автономна робота	Обмежений робочий діапазон
ІЗП-ОЕС, МС	Можливість одночасного багатеlementного спектрального аналізу, висока відтворюваність, широкий аналітичний діапазон, автономна робота, простий в експлуатації	Потребує високих попередніх затрат

Переваги методів ААС — простота, висока селективність і малий вплив складу проби на результати аналізу. Обмеження методу — неможливість одночасного визначення декількох елементів при використанні лінійних джерел випромінювання і, як правило, необхідність переведення проб в розчин.

Висновки. Порівнюючи характеристики різних методів, враховуючи їх чутливість, точність, відтворюваність, а також економічну доцільність можна констатувати, що оптимальними методами визначення токсичних елементів є: ААС з електротермічною атомізацією, індуктивно зв'язана плазмова оптико-емісійна спектрометрія (ICP-OES), індуктивно зв'язана плазмова мас-спектрометрія (ICP-MS).

Список використаних джерел:

- [1] Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. (1980). Инверсионная вольтамперометрия. Москва: Мир.
- [2] Пиво. Загальні технічні умови: ДСТУ 3888:2015. (2015) Київ: ДП «УкрНДНЦ»
- [3] Вина і виноматеріали. Метод визначення свинцю: ДСТУ 4112.35:2003. (2003) Київ.
- [4] Горілки і горілки особливі: ДСТУ 4165:2003. (2004). Київ: Держспоживстандарт України.
- [5] Горілки. Технічні умови: ДСТУ 4256:2003 (2004). Київ: Держспоживстандарт України.
- [6] Коньяки України технічні умови: ДСТУ 4700:2006 (2007). Київ: Держспоживстандарт України.
- [7] Виноматеріали для шампанського України та вин ігристих: ДСТУ 4804:2007. (2008). Київ: ДП «УкрНДНЦ».
- [8] Вина. Загальні технічні умови: ДСТУ 4806:2007. (2008). Київ: Держспоживстандарт України.
- [9] Сировина і продукти харчові. Приготування проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів: ДСТУ 7670:2014. (2015). Київ: Мінекономрозвитку України.
- [10] Про внесення змін до Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах»: затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 22.05.2020 р. № 1238. Офіційний вісник України. 2020. № 60. С. 497.
- [11] Про затвердження Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах»: затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 13. 05. 2013 р. № 368. Офіційний вісник України. 2013. № 42. С. 154.
- [12] Acetoy M., Abollinoz O., Bruzzonitiz M., Mentastiz E., Sarzaniniz C. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (Flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES). (2002) Food Additives and Contaminants , Vol. 19, No. 2, 126 – 133.
- [13] Determination of arsenic content by atomic absorption spectrometry: EN ISO 11212-1:1997.(2001).
- [14] Determination of cadmium content by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization: EN ISO 11212-4:1997. (2001).
- [15] Determination of mercury content by atomic absorption spectrometry: ISO 11212 – 2: 1997. (2001).
- [16] Determination of lead content by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization: ISO 11212-3:1997. (2005).
- [17] Ibanez J., Carreon-Alvarez A. , Barcena-Soto M. , Casillas N. Metals in alcoholic beverages: a review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. Food Compos. Anal., 21 (2008), pp. 672-683.
- [18] Cezara V., Adriana D., Pamula A. Method validation for determination of heavy metals in wine and slightly alcoholic beverages by ICP-MS. Journal of Physics. (Conference Series 182, 5 p). 2009.
- [19] Horwitz W., Chichilo P, Reynolds H. (1970). Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Eleven Edition. Association of Official Analytical Chemists. Washington, 1015 p.
- [20] Praveen K. Yadav, Rakesh M. Sharma. (2019). The role of voltammetric methods in determination of metals in alcoholic beverages: A critical review Arab Journal of Forensic Sciences & Forensic Medicine. (Volume 1 Issue 9). pp. 1232 – 1247.