

Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Институт неорганической химии  
Аналитический центр Объединенного института геологии,  
географии и минералогии  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Серия "Экология"**  
Издается с 1989 г.  
**Выпуск 58**

**Л.И. Кузубова, О.В. Шуваева, Г.Н. Аношин**

**ЭЛЕМЕНТЫ-ЭКОТОКСИКАНТЫ  
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ**

Гигиенические характеристики, нормативы содержания  
в пищевых продуктах, методы определения

Аналитический обзор

Новосибирск, 2000

ББК Р123.54я46

**Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н.** Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, Ин-т неорг. химии, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии СО РАН. - Новосибирск, 2000. - 67 с. - (Сер. Экология. Вып. 58).

В обзоре представлен перечень химических элементов, гигиенические характеристики которых позволяют отнести их к токсичным загрязнителям при обнаружении в пищевых продуктах в количествах, превышающих допустимые пределы. Поэтому актуально определение содержания этих токсикантов в пищевых продуктах с помощью современных инструментальных методов анализа.

Наряду со сведениями о токсичности рассмотренных в обзоре элементов, данных о допустимых содержаниях в пищевых продуктах в соответствии с типизированной схемой аналитического цикла освещены вопросы пробоотбора, подготовки проб к анализу, даны рекомендации по выбору оптимальных методов инструментального анализа при контроле качества сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов.

Обзор может быть полезен специалистам по экологии, аналитической химии, пищевой промышленности, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Ответственный редактор канд. геол.-мин. наук Г.Н. Аношин

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик  
Н.И. Коноваловой  
Т.А. Калюжной

ISBN 5-7692-0309-9

© Государственная публичная  
научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 2000

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема безвредности пищевых продуктов актуальна для населения всегда, ведь безопасные продукты - это залог здоровья человека и сохранения его генофонда. Однако постоянное обеспечение безопасности пищевых продуктов, даже при соблюдении всех параметров технологии их приготовления, хранения, упаковки - задача не из легких. Ибо пищевые продукты - это одно из важнейших звеньев в связке человек - окружающая среда. Непрерывное загрязнение окружающей среды разнообразными промышленными отходами, использование сотен различных пестицидов химического и биологического происхождения в сельском хозяйстве создают устойчивый многоликий источник опасных токсикантов, попадающих в продовольственное сырье, а затем в продукты питания.

Пищевые продукты имеют способность аккумулировать из окружающей среды вредные вещества и концентрировать их в больших количествах, поэтому в организм человека из окружающей среды поступает 20 - 40% веществ-загрязнителей с водой и 40 - 50% - с пищевыми продуктами [1]. Среди классифицированных групп загрязнителей пищевых продуктов существует перечень элементов, которые к настоящему времени определенно считают потенциально опасными для человека, даже в следовых количествах [2]. Этот перечень, включающий Hg, Pb, Cd, Cu, Sn, Zn, Fe, Ni, Co, Mo, As, Sb, Al, Cr и Se, мы сочли целесообразным рассмотреть в обзоре, ибо не будучи исчерпывающим он содержит большинство химических элементов, циркулирующих в биосфере и воздействующих на нее.

В данном обзоре мы представляем информацию о том, как влияют на здоровье человека следовые количества этих пищевых ингредиентов при долговременном потреблении, каковы допустимые пределы содержания их в продовольственном сырье и пищевых продуктах, а также какие методы анализа используются для определения следовых количеств токсичных элементов в пищевых продуктах и что нового в этой области опубликовано за последние годы.

## Сокращения

ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия

АФА - атомно-флуоресцентный анализ

АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия

ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография

ГГ - генерация гидридов

ГМ - газообразная матрица

ДОК - допустимые остаточные количества химических элементов в пищевых продуктах

ДСД - допустимая суточная доза

ДСП - допустимое суточное поступление

ЖМ - жидкая матрица

ИВА - инверсионная вольтамперометрия

ИНАА - инструментальный нейтронно-активационный анализ

ИР - изотопное разбавление

ИСП - индуктивно связанная плазма

МС - масс-спектрометрия

ОБУВ - ориентировочный безопасный уровень воздействия

ПДК - предельно допустимая концентрация

РФА - рентгенофлуоресцентный анализ

СИ - синхротронное излучение

ТМ - твердая матрица

ЭТА - электротермическая атомизация

## Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ-ЭКОТОКСИКАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Человек с пищевыми продуктами постоянно потребляет тот или иной набор содержащихся в них химических элементов. Часть их является естественной структурной составляющей какого-либо продукта, другая - привнесена извне, чаще всего как антропогенное загрязнение из окружающей среды [1 - 6].

В зависимости от влияния на организм человека химические элементы могут быть необходимыми (эссенциальными), индифферентными и опасными. Необходимые элементы по количественному содержанию в организме разделяют на макро- (Ca, Na, K, Mg) и микроэлементы (Fe, Zn, Se, Mn, Cu, Mo, Co, Cr, Si, Ni, Sn). Они входят в состав функциональных белков, костей, зубов, в виде растворимых солей участвуют в регулировании состава биологических жидкостей и клеток организма. К группе достаточно распространенных и потенциально опасных для человека элементов относят Cu, Cd, Hg, Pb, Sn, Sb, Cr, Co, Mo, Mn, Ni и V, причем определенно опасными из них считают только Cd, Hg, Pb, Sn, хотя есть данные о том, что Cd, Pb, а также As в очень малых концентрациях могут быть необходимыми [2, 3, 5, 7 - 12].

Как видно, разделение химических элементов на необходимые и опасные, в определенной мере можно считать условным, так как совершенствование аналитической техники, позволяющее снижать пределы обнаружения элементов, а также медицинские и гигиенические исследования пополняют группу необходимых элементов, хотя последние при употреблении в избыточных количествах могут оказаться токсикантами. Это наглядно представлено в табл. 1.1, где указаны ориентировочное потребление и возможные пределы нормы, дефицита и токсичности химических элементов в том числе, так называемых тяжелых металлов\* и биогенных элементов, поступающих в организм человека с продуктами. Действие металлов на организм и возникающая сила ответной реакции зависят как от физико-химических свойств химического элемента, так и от особенностей организма, подвергаемого экспозиции.

---

\* По мнению специалистов [5], к категории "тяжелых металлов" с учетом токсичности, стойкости, способности к кумуляции и распространению в окружающей среде следует относить Hg, Pb, Cd, Co, Ni, Zn, Sn, Cu, Mo, V и As (см. также [14 - 17]).

В соответствии с темой данного обзора остановимся на группе тех металлов, которые попадая в микроколичествах с пищевыми продуктами в организм человека, могут быть опасными для его здоровья.

Т а б л и ц а 1.1

Поступление минеральных ингредиентов пищевых продуктов в организм взрослого человека (в расчете на массу 70 кг)\* [13]

Химический элемент	Летальное, г/день	Токсичное, мг/день	Нормальное, мг/день	Дефицитное, мг/день
Cd	1,5 - 9	3 - 330	0,07 - 0,3	-
Co	-	500	0,005 - 1,8	0,0002
Cr	3 - 8	200	0,01 - 1,2	0,005
Cu	0,175 - 0,25	-	0,5 - 6,0	0,03
Fe	7 - 35	200	6 - 40	6
Hg	0,15 - 0,3	0,4	0,04 - 0,02	-
Mn	-	-	0,4 - 10,0	-
Mo	-	-	0,05 - 0,35	-
Ni	-	-	0,3 - 0,5	0,0006
Pb	10	-	0,06 - 0,5	-
Sn	-	2000	0,2 - 3,5	-
Zn	6	150 - 600	5 - 40	5
Al	1,3 - 6,2	60	0,0014 - 0,008	-
As(III)	0,05 - 0,34	5 - 50	0,04 - 1,4	0,07
Mg	-	-	250 - 380	12
Sb	-	100	0,002 - 1,3	-
Se	-	5	0,006 - 0,2	0,006
U	-	-	0,001 - 0,002	-
V	-	18	0,14	-
W	-	-	-	0,001 - 0,015
Ba	3,7	200	0,6 - 1,7	-

\* Приведены выборочные данные из первоисточника (см. также табл. 1.2).

Д.А. Фиппс [18] под *токсичными* подразумевает такие металлы, которые не являются ни жизненно необходимыми, ни благотворными, но даже в самых малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций. Возникающие вследствие этого необратимые изменения динамического равновесия биологических систем приводят к развитию патологии и даже к смерти.

Повреждающее действие химического агента, как отмечают авторы [19], проявляется на различных структурных уровнях организма, определяя механизм токсического действия. На молекулярном уровне при этом происходят процессы ингибирования ферментов, необратимые конформа-

Т а б л и ц а 1.2

Усредненные данные о фоновом содержании некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах и суточных рационах питания [20]

Элемент	Пищевые продукты, мг/кг							Суточный рацион, мг
	Рыба	Мясо	Молоко	Хлеб	Картофель	Овощи	Фрукты	
Hg	0,15	0,007	0,003	0,005	0,003	0,003	0,002	0,015
Cd	0,1	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,005	0,034
Pb	0,45	0,15	0,05	0,2	0,2	0,2	0,05	0,31
As	0,1	0,1	0,04	0,2	0,1	0,1	0,05	0,24
Sb	0,04	0,01	0,001	0,006	0,006	0,006	0,003	0,011
Cu	1,5	1,5	0,02	3,0	1,4	1,1	1,0	2,4
Ni	0,2	0,1	0,02	0,1	0,1	0,1	0,05	0,15
Se	0,6	0,5	0,04	0,2	0,1	0,1	0,05	0,29
Cr	0,15	0,09	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03	0,09
Al	2,5	1,0	0,3	12,0	18,6	5,0	4,0	13,5
Zn	10,0	25,0	4,0	15,0	3,6	4,0	1,5	16,7
F	7,0	4,0	0,18	0,4	0,17	0,2	0,1	0,91
I	0,7	0,1	0,0	0,15	0,1	0,1	0,05	0,22

ционные изменения макромолекул и белков, нуклеиновых кислот и, как следствие, изменение скорости процессов метаболизма и синтеза, возникновение мутаций. На клеточном уровне такие изменения вызывают дефицит жизненно важных метаболитов, нарушают структуру и проницаемость клеточных мембран. Это приводит к дисфункции органов, а в ряде случаев - к появлению новообразований. На уровне организма изменение функционирования органов проявляется у всех млекопитающих и человека признаками отравления неорганическими веществами: замедлением роста, ослаблением репродуктивной функции, увеличением смертности потомства, аномальными изменениями физиологических параметров, хроническими болезнями, раковыми заболеваниями, преждевременной смертью.

Токсические проявления при воздействии химического агента в первую очередь зависят от его количества или дозы. Так, минимально действующая или *пороговая доза* - это то наименьшее количество токсиканта, которое при однократном (остром) -  $Lim_{ac}$  или многократном (хроническом) -

$Lim_{ch}$  воздействию вызывает явные, но обратимые изменения в организме. Больше количество - это уже *минимальная токсическая доза*, вызывающая выраженное отравление с комплексом патологических сдвигов в организме, но без тяжелых последствий. Чем токсичнее вещество, тем ближе эти две величины.

Опасность химического вещества характеризуют также величиной *зоны острого токсического действия*:  $Cl_{50}/Lim_{ac}$  ( $Cl_{50}$  - количество токсиканта, вызывающее гибель 50% подопытных животных), чем больше эта величина, тем безопаснее данное вещество. Другой показатель - *зона хронического действия*:  $Lim_{ac}/Lim_{ch}$  - наоборот, по мере увеличения свидетельствует об опасности скрыто развивающейся хронической интоксикации при выраженных кумулятивных свойствах токсиканта [21]. Практическое значение, однако, имеет другая величина - *предельно допустимая концентрация* - (ПДК) токсиканта.

Общепринято, что ПДК ксенобиотика должна быть безвредной для человека (популяции) при длительном употреблении продукта, его содержащего, не должна ухудшать органолептических свойств продукта и его питательную ценность, превышать концентрации, требуемые по технологическому регламенту. ПДК - это интегральный показатель опасности химического вещества, выражаемый в миллиграммах на 1 кг или в миллилитрах на 1 л продукта. Базисными величинами, используемыми для расчета ПДК, являются *допустимая суточная доза* (ДСД) и *допустимое суточное потребление* (ДСП) ксенобиотика. ДСД - это максимальное количество ксенобиотика (в миллиграммах на 1 кг массы тела), ежедневное пероральное потребление которого на протяжении всей жизни человека безвредно, т. е. не оказывает неблагоприятного влияния на жизнедеятельность и здоровье настоящего и будущего поколений. Умножая ДСД на массу тела человека, определяют ДСП (в миллиграммах в сутки) в составе пищевого рациона, в который входят суточный набор продуктов и вода (питьевая и в составе готовых блюд). Зная ДСД, ДСП и средний набор пищевых продуктов в суточном рационе, рассчитывают ПДК ксенобиотика в тех продуктах, в которых он может находиться.

Обоснование ДСД, ДСП, ПДК ксенобиотиков в пищевых продуктах проводится в ходе исследований по схеме (рис. 1.1), весьма трудоемкой и дорогостоящей.

Как видно из схемы, первый этап - подготовительный, заключающийся в предварительной токсиколого-гигиенической оценке нормируемого токсического вещества. Первичную токсикологическую характеристику ксенобиотика получают с помощью острого эксперимента на двух-трех видах модельных животных, определяют  $LD_{50}$  (среднелетальную дозу), и затем с помощью расчетов устанавливают ориентировочную пороговую или подпороговую дозу вещества в хроническом эксперименте.

Второй этап - основной, в ходе хронического эксперимента определяют пороговую и максимально недействующую дозу изучаемого вещества по общетоксическому действию.

На третьем этапе работы обобщают результаты исследований и обосновывают ДСД и ПДК ксенобиотика в пищевых продуктах.

Четвертый этап - наблюдения для подтверждения безопасности использования ПДК, и, если требуется, внесение поправок в гигиенические нормативы. Исследуется фактическое содержание ксенобиотика в продуктах и при наличии показаний - носительство его человеком [22].

Существуют также ускоренные и экспресс-методы нормирования, которые основаны на корреляционной зависимости между порогом хронического действия ксенобиотика и его химической структурой, физико-химическими или токсическими свойствами, определяемыми в остром или кратковременном эксперименте. Нормативы, полученные с помощью ускоренных и расчетных экспресс-методов, называются *ориентировочными безопасными уровнями воздействия* вредного вещества (ОБУВ). Срок действия ОБУВ - 2 - 3 года, в течение этого периода разрабатывается ПДК по обычной методике [22, 23].

Наряду с представленной схемой определения нормативов токсикантов в пищевых продуктах исследователи постоянно ищут и используют новые возможности и методы. Например, математическое прогнозирование ДСД токсиканта на основе его физико-химических свойств и данных первичной токсикологической характеристики позволяет отнести вещество к определенному классу опасности и сократить срок классического определения ДСД [23, 24].

Учитывая, что пищевые продукты являются одним из основных путей поступления микроэлементов в организм человека (см. табл. 1.2) и в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству пищевых продуктов, Объединенная Комиссия FAO/ВОЗ по пищевому кодексу (Codex Alimentarius) определила восемь наиболее важных в гигиеническом контроле микроэлементов - Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Sn, Fe, As [3, 8].

В бывшем СССР (и ныне в России) этот перечень не только дополнен такими металлами, как Sb, Ni, Cr, Al, но и не закрыт при наличии гигиенических показаний [9, 25]. Оснований к тому, что перечень контролируемых элементов будет дополнен, предостаточно. Со временем человек все в большей степени ощущает тяжесть возвращающегося к нему бумерангом ущерба, наносимого им окружающей среде. Химические токсиканты (в том числе тяжелые металлы), загрязняя воду, воздух, почву (рис. 1.2 и табл. 1.3) в конечном итоге оказываются на столе у потребителя в виде опасных для здоровья ингредиентов пищевых продуктов.

В результате воздействия токсических веществ начинают возникать и в той или иной форме проявляться нежелательные эффекты (рис. 1.3), гигиенические и медицинские показания по которым обязывают соответствующие службы контролировать наличие обозначенных токсикантов в пищевых продуктах. Таким образом, в настоящее время обязателен контроль содержания в пищевых продуктах следующих микроэлементов: Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Sn, Fe, Co, Mo, As, Sb, Ni, Cr, Al, Se. Большая часть их по определению специалистов [5] - тяжелые металлы, несомненно влияющие в определенных условиях на здоровье человека.

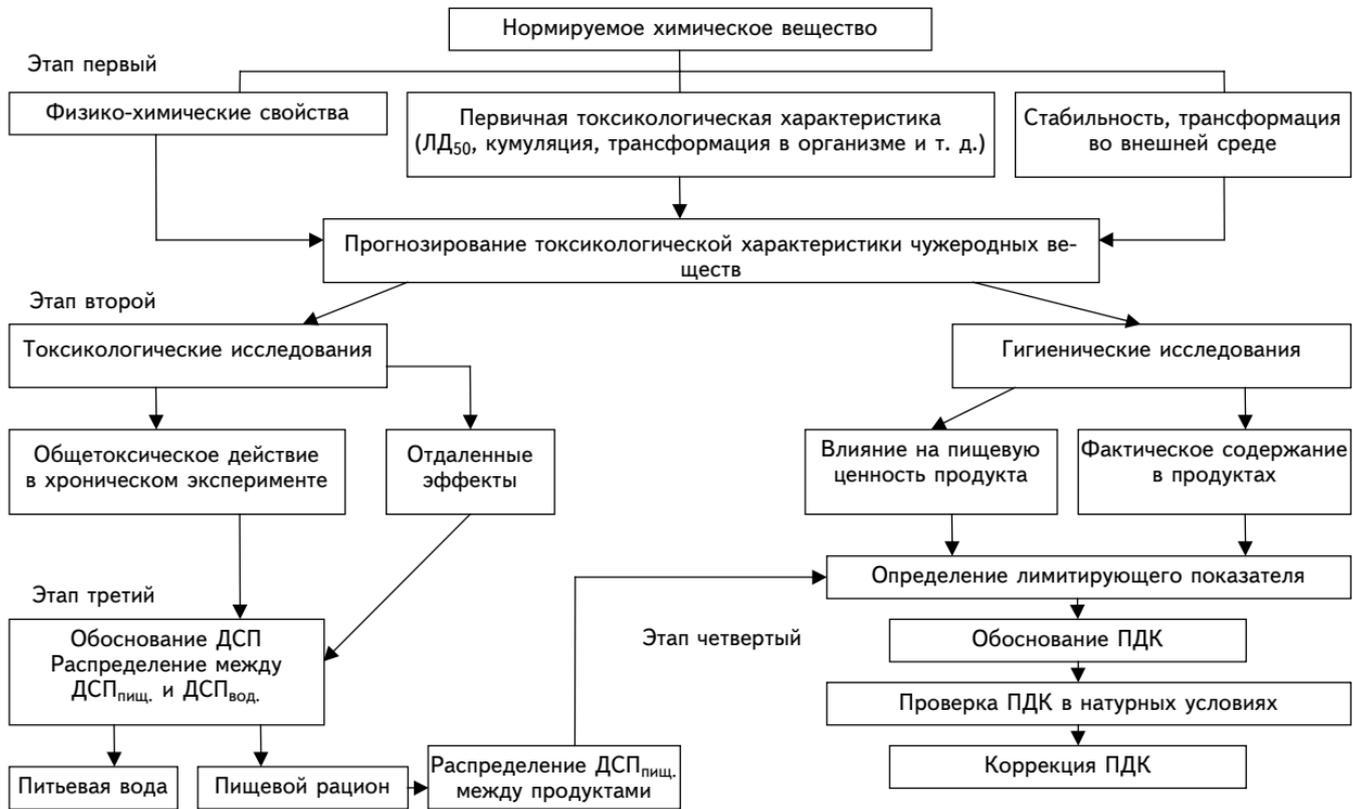


Рис. 1.1. Схема гигиенических исследований по регламентированию ДСД и ПДК чужеродных веществ в продуктах питания [22]

## 1.1. Воздействие элементов-экотоксикантов на здоровье человека

Известно [27], что при поступлении в организм с пищевыми продуктами определенных концентраций некоторых микроэлементов, которые могут вызвать острую или хроническую интоксикацию, начинают действовать механизмы регулирования, включающиеся при воздействии даже одного токсиканта. Важнейшие из них - понижение всасывания и повышение выделения. Значение каждого механизма для разных микроэлементов различно; для легко всасывающихся элементов обычно наблюдается быстрое и интенсивное выделение. И, наоборот, - затруднено выделение плохо поглощаемых в организме металлов. Третий регулирующий механизм - фиксация или аккумуляция микроэлемента в малоактивных тканях (например, в костях). Четвертый - детоксикация и выделение нетоксичного комплекса.

Т а б л и ц а 1.3

Основные биогеохимические свойства тяжелых металлов [6]

Свойства	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	У	У	У	У	В	В	В
Канцерогенность	В	В					
Обогащение глобальных аэрозолей	Н	Н	В	В	В	В	В
Минеральная форма распространения	В	Н	Н	Н	В	В	В
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	Н	Н	У	У	В	В	В
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	У	В	В	В
Эффективность накопления	У	У	В	В	В	В	В
Комплексообразующая способность	Н	Н	В	В	У	У	Н
Склонность к гидролизу	Н	У	В	В	У	У	У
Растворимость	Н	Н	В	В	В	В	В
Время жизни	В	В	В	В	Н	Н	Н

Примечание. В - высокая, У - умеренная, Н - низкая.



Рис. 1.2. Схема загрязнения вредными химическими веществами окружающей и внутренней сред, сырья растительного и животного происхождения, а также готовой пищевой продукции [26]

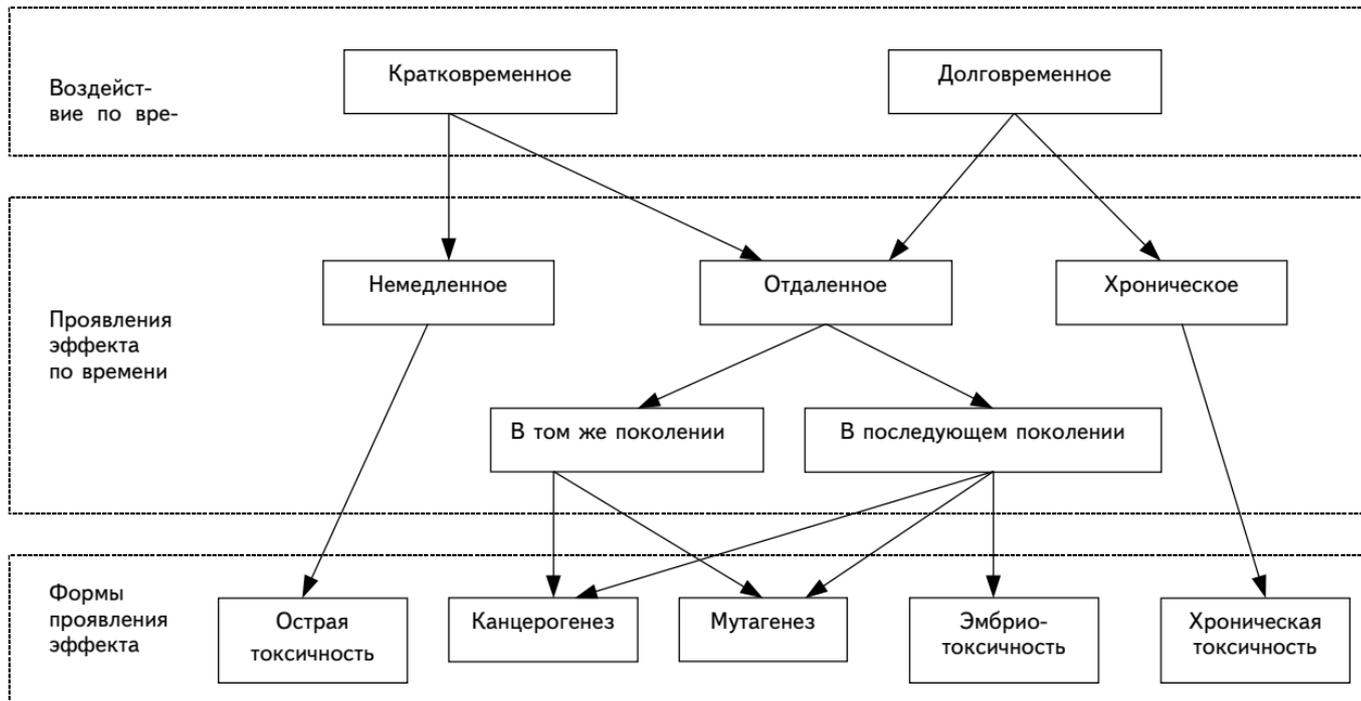


Рис. 1.3. Классификация токсичных веществ по времени воздействия на биологические объекты и по форме проявления эффекта [21]

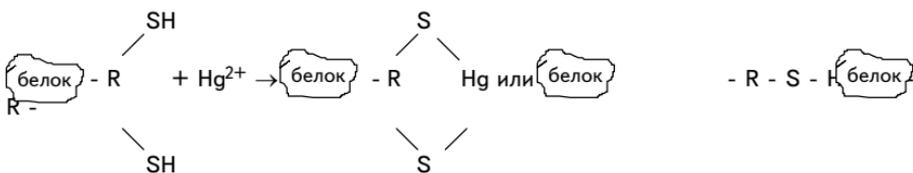
Процессы регулирования зависят не только от физических и химических свойств минеральных веществ и соответственно микроэлементов, их синергизма или антагонизма между собой или с другими веществами при взаимодействии в организме, но и от индивидуальных физических и физиологических характеристик организма человека, а также его привычек, касающихся потребления пищевых продуктов и напитков.

Очевидно, что локальное загрязнение элементами-экоотоксикантами поверхностных вод, почв (см. [6]) неизбежно приводит к накоплению их в продуктах растениеводства, животноводства, в питьевой воде. Свою лепту в загрязнение пищевых продуктов и питьевой воды вносит культура приготовления, упаковки и хранения пищевых продуктов и питьевой воды [1, 16].

Приведем кратко некоторые данные о влиянии на организм наиболее важных в гигиеническом отношении контролируемых в пищевых продуктах и пищевом сырье элементах.

### 1.1.1. Ртуть

В пищевых продуктах ртуть может присутствовать в виде неорганических, органических соединений или реже - в чистом виде [2 - 4, 15, 19, 21, 27 - 31]. Металлическая ртуть обычно плохо адсорбируется продуктами, а попадая в организм, достаточно быстро выводится, оказывая в целом слабое токсическое действие. Механизм его связан с переходом в биологических средах в более опасные ионные и окисные формы. Ионы ртути действуют как тиоловые яды, т. е. избирательно блокируют каталитически активные сульфгидрильные (-SH) группы ферментов или белков по схеме:



Неорганические соединения ртути действуют в основном на печень, почки, желудочно-кишечный тракт. Адсорбция этих соединений в организме не превышает 10%, увеличиваясь при повреждении органов. Основная часть адсорбированного ртутьсодержащего соединения накапливается в различных органах, особенно в почках. Полагают, что выделение ртути является многофазным, при этом более продолжительным фазам предшествует короткая и быстрая фаза. Период полувыведения неорганических соединений ртути составляет около 40 суток.

Более опасны ртутьсодержащие органические соединения, обнаруживаемые в продуктах животноводства и рыбного промысла. Эти соединения (чаще метилртуть [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg<sup>+</sup>]), будучи поглощенными с пищей хорошо адсорбируются и аккумулируются в органах, особенно в тканях мозга. Из-

за большей растворимости в биологических жидкостях по сравнению с неорганическими соединениями метилртуть проникает через мембраны, в том числе через плаценту беременных женщин, что особенно опасно для развивающегося плода. Исследования показали, что метилртуть накапливается в эмбрионе так же, как в организме матери, но выделяется токсикант у последней быстрее. Поэтому внутриутробное отравление плода ртутью может происходить при отсутствии каких-либо клинических симптомов отравления у матери. Опасно то, что метилртуть поступает также в грудное молоко, достигая 5%-й концентрации от таковой в крови матери. Клинические симптомы послеродовой интоксикации у младенцев характеризуются потерей чувствительности конечностей, языка, окологубных тканей. Возрастание интоксикации приводит к атокиии, судорогам, нарушению речи, слепоте, потере слуха и даже смерти. Полупериод биологического распада ртути составляет в среднем 70 дней. Проблемы со здоровьем у индивидуума влияют на этот срок в сторону увеличения. Выводится метилртуть из организма в основном через печень, желчь и частично через почки. Большая часть метилртути из желчи вновь адсорбируется в кишечнике.

Концентрация ртути в крови - это точный показатель метилртути в организме. Допустимой концентрацией ртути в крови считают 50 мкг/л [15]. Содержание ртути в волосах коррелирует с содержанием ее в крови и организме в целом.

Изучение случаев массового отравления ртутью (метилртутью) через пищевые продукты (в Японии, Ираке и др.) привело ВОЗ по рекомендации экспертного комитета ФАО/ВОЗ к необходимости установления предела допустимого содержания ртути в пищевых продуктах ниже или равного 0,03 мг/кг в сутки.

### 1.1.2. Свинец

К. Рейли считает [3], что "свинец является нормальным ингредиентом нашего питания", так как естественное присутствие его в почве и воде приводит к наличию практически во всех продуктах. Количество свинца и его соединений, определяемое в пищевых продуктах, зависит от места их происхождения и способа приготовления [2, 3, 15, 16, 19, 28, 32, 33]. Значительное, зачастую превышающее естественный фон, содержание свинца в пищевых продуктах обусловлено его антропогенным происхождением, а это уже опасно, так как свинец не относится к жизненно необходимым элементам, а представляет собой типичный токсикант.

Токсическое действие свинца при поступлении в организм связано с блокированием ферментных систем путем взаимодействия с реакционно-способными функциональными группами белковых молекул (например, -SH) с последующим нарушением процессов биосинтеза таких жизненно важных соединений, как гемоглобин, нуклеиновые кислоты, протеины, гормоны. Это в свою очередь отражается на функциях желудочно-кишечного тракта, нервной системы, терморегуляции, кровообращения, иммунной системы.

Не менее опасны кумулятивные свойства свинца и его соединений, концентрируемых (до 95% от поглощенного) в костях и создающих при постепенном переходе в кровь явление хронической интоксикации. Отмечено [28], что такая медленно развивающаяся интоксикация трудно распознается и может быть похожа на какое-либо заболевание, оправдывая свое название "замаскированное свинцовое отравление". Особенно опасны токсичные и кумулятивные свойства свинца для детей, обладающих большей чувствительностью развивающихся органов к токсикантам, и для пожилых людей, у которых замедлены выделительные функции кишечника. Ведь выделение свинца из организма происходит главным образом (до 90% от поступившего) через кишечник и в меньшей степени с желчью, мочой, потом и слюной.

Основные симптомы свинцовой интоксикации у детей наблюдаются со стороны центральной нервной системы, у взрослых - печени и почек. Недостаток в рационе Ca, P, Fe, Zn повышает токсичность свинца. Один из ранних признаков хронического отравления свинцом - повышение его содержания в крови, ибо свинец, поступивший в организм человека через легкие и пищеварительный тракт, через несколько минут обнаруживается в плазме крови, переходит в эритроциты, а затем в органы и ткани. Обмен свинца в крови и быстро обновляемых мягких тканях происходит около 19 дней, в других тканях и быстро обновляемых фракциях костей - 21 день, в скелете - на протяжении 20 лет.

Ежедневное поступление 2,0 мг свинца в организм человека может привести к развитию интоксикации через несколько месяцев, а 10,0 мг - через несколько недель.

Нормальное содержание свинца в продуктах, по данным [28], составляет 0,1 - 1 мг/кг. Учитывая возможное антропогенное загрязнение пищевых продуктов свинцом от многочисленных источников (энергетические установки, двигатели внутреннего сгорания, оборудование, некоторые пестициды и др.), в ряде стран установлены допустимые пределы содержания этого токсиканта: в напитках - 0,3 мг/л, овощах и фруктах - около 8 мг/кг (на сухое вещество), для твердых продуктов в пределах 2,5 мг/кг, в воде - 0,1 мг/л.

### 1.1.3. Кадмий

В перечне отмеченных выше элементов кадмий является наиболее опасным загрязнителем пищевых продуктов [2, 3, 16, 28, 34 - 36]. Естественное содержание кадмия в наиболее важных продуктах питания невелико и находится в пределах 0,001 - 1,5 мг/кг (исключение - почки животных - до 40 мг/кг), однако за счет антропогенного загрязнения от различных промышленных источников (производство реактивов, эмалей, полупроводников и т. д.) оно может быть значительно выше.

Распределение в организме поступающего с пищевыми продуктами кадмия зависит от его формы. "Неорганический" кадмий аккумулируется прежде всего в печени, в меньшей степени в других органах, таких как

мужские половые органы (тестикулы, семенники). В виде тиольного комплекса кадмий легче поглощается почками. Некоторое количество кадмия циркулирует в крови, взаимодействуя с металлотонином (низкомолекулярным белком). В целом основная часть общего кадмия при длительном поглощении все же аккумулируется корковым слоем почек. Повышающийся с годами уровень содержания кадмия в почках постепенно приводит к их повреждению. Нарушение в работе почек наступает при концентрации кадмия в корковом слое почек около 200 мг/кг. При этом нормальной считается концентрация, равная 30 мг/кг, превышение которой по мнению ФАО/ВОЗ недопустимо.

Основной путь выделения кадмия связан с мочой. В процентах от общего содержания кадмия в организме, количество его, выделяемое с мочой, обычно невелико. Хотя отмечено, что при нарушении работы почек в результате длительного потребления кадмия почки начинают освобождаться от накопленного токсиканта и в результате наблюдается острый скачок экскреции этого элемента с мочой.

Механизм токсического действия кадмия связывают с его взаимодействием с карбоксильными, аминными и в большей степени с сульфгидрильными группами белковых молекул, что отражается на функциях последних. Установлено, что менее растворимые соединения кадмия действуют на дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, более растворимые после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, вызывают анемию, нарушают белковый, витаминный и фосфорно-кальциевый обмен, происходящий в почках. При постоянном воздействии аномально высоких концентраций кадмия отмечено появление нейропатологических симптомов, дисфункции коры головного мозга и респираторных заболеваний. Воздействие малых доз кадмия менее изучено, но именно с ним связывают генетические изменения в организме и возникновение злокачественных новообразований.

Известно также, что при повреждении почек вследствие отравления кадмием могут возникать вторичные проявления, заключающиеся в нарушении минерального состава костей. При дефиците кадмия - болезнь "итаи-итаи" - остеомаляция, первые симптомы которой - боли в спине и ногах. Прогрессирование болезни приводит к деформации скелета с уменьшением длины тела и возможным хромосомным aberrациям.

Присутствие в организме Co, Se, Zn и их хелатов смягчает токсическое действие кадмия, что объясняют конкурентным взаимодействием токсиканта и указанных элементов с одним и тем же белком - металлотонином. Витамины С и Д также подавляют токсичность кадмия.

Биологический период полураспада кадмия колеблется от 40 дней в крови до 20 лет (и более) - в почках и печени. Временно принятая ФАО/ВОЗ допустимая недельная доза кадмия 0,3 - 0,4 мг [3, 28].

#### 1.1.4. Медь

Медь относится к элементам, необходимым для жизнедеятельности человека [2, 3, 28, 37, 38]. Она входит в состав важных ферментов, участвующих в обменных реакциях. Определяемая в плазме крови медь на 95% входит в

состав белка церулоплазмينا. Почти все пищевые продукты содержат медь, обычная концентрация - 0,4 - 0,5 мг/кг [28]. В большом количестве она содержится в мясе, печени, почках, сердце, а также в рыбе и зелени.

По данным [3], при нормальном питании в организм человека ежедневно поступает от 1 до 3 мг меди, что соответствует 15 - 45 мкг/кг массы тела и удовлетворяет требованиям ВОЗ, регламентирующим суточный прием для взрослого 80, 40 - для детей и 30 мкг/кг - для младенцев. Общее количество меди в организме составляет примерно 100 - 150 мг (в крови - 1 мг/л) [28].

Поступающая с пищевыми продуктами в организм человека медь аккумулируется в количестве 30% от поглощенного. При этом организм сам поддерживает уровень содержания и увеличивает процент поглощения элемента при недостаточном его поступлении. В полной мере метаболизм меди в организме еще не ясен.

Несмотря на то, что медь является необходимым элементом и дефицит ее приводит к анемии, плохому состоянию костной и соединительной тканей, прием больших количеств меди (солей меди), особенно в сочетании с Zn и Pb, может привести к острым отравлениям. Попавшее в желудочно-кишечный тракт значительное количество меди (от 1 до 100 г) раздражает нервные окончания в желудке и кишечнике, вызывает рвоту, головную боль, понос. Хронический избыток меди приводит к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина в крови, а также разрушению тканей в печени, почках, мозге. С колебаниями содержания меди в сыворотке и крови связывают появление депигментации кожи (витилиго).

Приемлемое суточное потребление меди с пищевыми продуктами, равное в среднем 0,5 мг/кг массы тела, по рекомендации ВОЗ, необходимо связывать с содержанием в продуктах Mo и Zn, влияющих на метаболизм меди [28].

### 1.1.5. Олово

Олово в пищевые продукты поступает в основном в процессе их консервирования в посуде из белой жести. Как показали исследования [27, 28], даже при соблюдении установленных сроков хранения, количество олова в консервированных продуктах определяют в пределах 20 - 175 мг/кг. После вскрытия консервных банок обычно содержание олова в продуктах увеличивается, например, в компоте за 3 - 4 дня с 65 до 200 мг/кг. Другими источниками олова в продуктах могут быть оловосодержащие фунгициды, используемые в сельском хозяйстве, и стабилизаторы поливинилхлоридной пленки, применяемой для хранения продуктов.

Эксперименты на людях и животных показали, что аккумуляция в организме поглощенного с пищевыми продуктами олова не превышает 4% и зависит от химических форм элемента: для Sn (II) она в 4 раза выше, чем для Sn (IV). Поглощенное организмом олово может осаждаться в почках, печени, в мягких тканях, но в большей степени в костях, выводится из организма с мочой и желчью. Период биологического распада олова около 100 дней.

Реакции людей на олово, содержащееся в пищевых продуктах и придающего им металлический привкус, различны. Это может быть тошнота, рвота и другие симптомы отравления. Полагают, что в основе механизма токсического действия олова - взаимодействие ионной формы металла с различными функциональными группами белков. В то же время в отличие от животных олово не оказывает долговременного токсического действия на людей.

Предельно допустимая концентрация олова в пищевых продуктах, установленная ранее в СССР, - не более 100 - 200, а в других странах - около 250 мг/кг, хотя токсикологи высказывают сомнения относительно этой нормы. Следует отметить, что в производственных условиях соединения олова могут вызывать патологические изменения в легких, экзема, поражение слизистых носа и глаз [3, 28].

### 1.1.6. Цинк

Пищевые продукты обычно содержат цинк естественного происхождения в количестве от ультрамалых до 20 мг/кг [2, 3, 27, 28]. Из продуктов с высоким содержанием цинка выделяют молоко, масло (1 - 5 мг/кг), фрукты, овощи, напитки (до 5 мг/кг), картофель, морковь, соль поваренную (до 10 мг/кг), сыр, рыбу, яйца (до 25 мг/кг) и говядину, ливер, горох, желатин (до 100 мг/кг).

С точки зрения физиологии цинк - элемент, необходимый для жизнедеятельности человека и животных. В составе многих ферментов (~ 52-х), таких, как полимераза нуклеиновых кислот, лактат-, ретинолдегидрогеназа и других, цинк участвует в ряде важнейших биологических и ферментативных процессов, происходящих, например, в поджелудочной железе, где он стабилизирует молекулу инсулина или участвует в процессе переноса  $\text{CO}_2$  кровью и высвобождение его в легких.

Всасывание цинка, поступившего в организм с пищевыми продуктами, проходит на 20 - 30% в зависимости от уже имеющегося содержания. На понижение поглощения влияют такие компоненты пищи, как кальций, пищевые волокна. В процессе поглощения цинка происходит образование его комплексов с аминокислотами, пептидами, т. е. с низкомолекулярными лигандами. Таким образом, цинк быстро накапливается в печени, поджелудочной железе, селезенке, почках. В плазме крови концентрация цинка может достигать 1 мг/л, выводится из организма через желудочно-кишечный тракт.

Цинк - слабо изученный элемент и хронические отравления им неизвестны, случайные связывают с неправильным употреблением оцинкованной посуды для приготовления кислых продуктов. Отмечено [28], что между количеством цинка, поступающим в организм, и тем, которое способно вызывать кумулятивное токсическое действие, - большой интервал. Установлено, что доза цинка, вызывающая тошноту - от 225 до 450 мг, что в пересчете на сульфат цинка составляет около 1 - 2 г.

По данным [20], некоторые исследователи отмечают антагонизм цинка и меди, поступающих в организм с пищевыми продуктами, когда повышенный прием цинка влияет на медный баланс, что в свою очередь отражается на показателях холестерина в плазме крови, а также на активности ферментов, содержащих медь.

Комитет экспертов по пищевым добавкам ВОЗ считает максимально допустимым ежедневным поступлением цинка 1 мг/кг массы тела, хотя эта цифра может быть изменена при получении дополнительных данных.

#### 1.1.7. Железо

Железо - необходимый микроэлемент для жизнедеятельности человека и других живых организмов [2, 3, 13, 26 - 28, 39, 40]. Практически все пищевые продукты в разных количествах содержат железо. Так, в зерновых, муке, крупах определяют в среднем 40 мг Fe на 1 кг продукта, молоке и кисломолочных продуктах - 45, в сырах - 44, свежем мясе и колбасных изделиях - 25 мг/кг. Много железа содержится в бобовых растениях, в печени и почках - 250 - 400 мг/кг. Дополнительное количество железа попадает в пищу с питьевой водой, в которой содержание его зависит не только от источника, но и от состояния систем водоснабжения. Таким образом, в зависимости от характера питания ежедневно в организм человека с пищей поступает 10 - 30 мг железа, при рекомендуемой потребности 10 - 20 мг, хотя в период активного роста и беременности потребность организма в железе возрастает до 30 - 60 мг [2, 27].

Только 10 - 20% ежедневно потребляемого количества железа поглощается в организме, большее количество - у лиц с дефицитом этого элемента и при хорошем гомеостазе. Способствуют абсорбции Fe растворимый сахар и хелаты аскорбиновой кислоты; ингибируют процесс образующиеся нерастворимые гидроксиды, фосфаты и комплексы железа с жирными кислотами. На поглощение железа организмом влияет также физиологическое состояние субъекта, в том числе величина запаса железа в организме, кислотность в желудке и степень проходимости кишечника.

Аккумулированное в организме железо в связанной с белками форме поступает в кровь и переносится в селезенку и печень. Некоторое количество железа попадает в костный мозг, где синтезируется гемоглобин. Около 70% общего содержания железа в организме функционирует в эритроцитах крови, остальная часть - в окислительных ферментах клеток тканей.

Общее содержание железа, участвующего в организме человека в обменных процессах, в синтезе гемоглобина и ряда ферментов, составляет 4 - 5 г. Это количество почти постоянно, так как человеческий организм сам регулирует и поддерживает общий уровень содержания железа. Однако с возрастом, во время болезней и беременности содержание этого элемента обычно снижается, и развиваются симптомы заболеваний, связанные с его дефицитом.

Осведомленность населения о железодефицитной анемии способствует широкому распространению добавок, содержащих железо, однако, как показывают исследования [13, 26, 27], избыточное потребление железа с рационом питания (в виде железосодержащих препаратов, витаминов, до-

бавок в детское питание) может вызвать избыточное его поглощение в организме с последующей острой интоксикацией, проявляющейся тошнотой, рвотой, ацидозом, нарушением функций печени и сердца. Дальнейшее повышение количества поглощенного железа в организме влияет на всасывание и утилизацию в организме меди, цинка, марганца.

Таким образом, несмотря на жизненно необходимый характер железа, избыточное потребление его не рекомендуется.

### 1.1.8. Никель

Почти все продукты растительного и животного происхождения в том или ином количестве содержат никель. Так, содержание его в растениях от 0,5 до 3,5 мг/кг (большое количество в гречневой, овсяной крупах, горохе, фасоли, грибах, луке репчатом), в мясных продуктах - до 4,5, орехах - 5,1, чае - 8, какао - 0,98, маргарине до 1 мг/кг [3, 26, 41].

Суточная норма поступления никеля в организм человека с пищевыми продуктами в среднем составляет 0,1 - 0,6 мг [42]. Никель плохо усваивается из пищевых продуктов, в тканях остается всего лишь 3 - 6% от его поглощенного количества [3]. В организме никель накапливается в печени, почках, легких. Показано на животных [3], что никель возможно необходим для их нормального развития, ибо при его дефиците в рационе (например, цыплят) отмечено замедление роста и деформация конечностей. Полагают, что Ni активирует некоторые ферменты, а также входит в состав ряда белков. По-видимому аналогично функционирует он и в организме человека.

Данных о токсичности никеля, поступающего в микроколичествах в организм человека, в настоящее время недостаточно. Однако данные о профессиональном воздействии в производственных условиях свидетельствуют об аллергенных и сенсибилизирующих свойствах никеля с констатацией возникновения экзем и дерматозов. Кроме того, никель может вызывать пороки рождения в виде уродств, а также рак легкого и носа [43, 44]. Токсичность никеля и его соединений связывают с токсичностью катиона этого элемента, который, как отмечено в [16], оказывает влияние на кроветворение, углеводный обмен, поражает легкие, почки. Выводится никель из организма через почки и желудочно-кишечный тракт; допустимое содержание в крови - 0,5 мкг/100 мл, в моче - 1,1 - 2,7 мкг/л.

### 1.1.9. Кобальт

Кобальт - один из самых необходимых микроэлементов для жизнедеятельности человека. Как составная часть витамина В<sub>12</sub> кобальт поступает в организм в основном с пищевыми продуктами, где естественное содержание его незначительно. В овощах кобальт практически не обнаруживается, в продуктах животного происхождения - в пределах 1,9 мг/кг, в муке - от 0,025 до 0,003, а в рафинированном сахаре менее 0,05 мг/кг. При рафинировании продуктов содержание в них витамина В<sub>12</sub>, а следовательно и кобальта, снижается. Ежедневно с пищевыми продуктами человек получает

в среднем от 5 до 40 мкг кобальта. Полагают, что накопление его в организме определяется характером питания и может составить от 5 до 40% от поглощенного количества. Пятая часть поглощенного кобальта локализуется в печени. Общее содержание кобальта в организме взрослого человека составляет около 5 мг, выводится он в основном с мочой [3, 28].

Данные о воздействии кобальта на организм человека свидетельствуют об отрицательных последствиях как недостаточного, так и избыточного его потребления. Так, отмечено [3], что дефицит витамина В<sub>12</sub> наиболее явно проявляется в организме в местах быстрого деления клеток, например, в кроветворных тканях костного мозга, а также в нервных тканях, что проявляется в дегенерации нервных волокон спинного мозга и периферических нервов. Дефицит витамина В<sub>12</sub> сказывается и на нормальном образовании кровяных клеток.

Токсическое действие избыточных количеств кобальта наблюдалось редко, в частности, в случаях неумеренного потребления пива, для стабилизации пены которого применяли соли кобальта, или при превышении терапевтических доз кобальта, которые содержат препараты, используемые для лечения некоторых форм анемии. В первом случае были отмечены случаи тяжелой сердечной недостаточности (кардиомиопатия), во втором - возникновение зоба. Последнее явление, как правило, обратимо. В целом интоксикация кобальтом практически невозможна при нормальной диете из-за незначительного содержания его в продуктах [2, 27]. Без проявления токсических симптомов допустимо пероральное поступление солей кобальта в дозах 2 - 7 мг/кг в сутки. Содержание кобальта в норме в крови человека составляет 0,1 - 3,9 мкг/л, в моче - 0,4 - 1,3 мкг/л [15, 19].

#### 1.1.10. Молибден

Биологическое значение молибдена для человека определяется тем, что он входит в состав многих ферментов, таких как ксантин-, альдегид-, сульфидоксидаза. Предполагаемая суточная потребность для человека в молибдене составляет 2 мкг/кг массы тела. Она вполне удовлетворяется рационом питания, содержащим обычно адекватный и безопасный уровень этого металла.

Содержание молибдена в пищевых продуктах зависит от типа продуктов, наименьшее количество определяется в мясе, молочных продуктах, большее - в бобах и бобовых растениях (от 0,2 до 4,7 мкг/кг), в овощах и злаках (от 0,12 до 1,14 мкг/кг) [3].

Поглощенный с пищей молибден хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте, около 50% его попадает в кровь и достаточно быстро выводится из организма с мочой. По данным, приведенным в [28], содержание молибдена в крови у людей составляет 5 мкг/л. Более высокие концентрации определяют там, где почвы обогащены этим элементом и его соединениями. Хотя о токсическом действии молибдена известно мало, повышенное содержание его в крови связывают с риском возникновения подагры и рассеянного склероза [2, 27].

### 1.1.11. Мышьяк

Необходимость этого элемента для жизнедеятельности человека пока не доказана, однако, токсичность его соединений (особенно неорганических: мышьяковистого ангидрида, арсенитов, арсенатов) известна давно [2, 3, 45]. Симптомы острой интоксикации при приеме per os - тошнота, рвота, боли в желудке; хроническом - слабость, мышечные боли, прострация. Кроме того, отмечаются изменения кожи (пигментация, появление бородавок), слизистых оболочек. Острая и хроническая интоксикации сопровождаются сонливостью, головной болью, спутанностью сознания, судорогами. Кроме того, токсичность соединений мышьяка проявляется гематологическими эффектами и может вызвать анемию. Имеются подтверждения того, что неорганические соединения мышьяка являются канцерогенами, действуя таким образом на легкие и кожу [2, 15, 16, 32].

Широкое распространение мышьяка в почве, пресных водах, дополненное антропогенными загрязнениями от промышленных предприятий и использования некоторых мышьяксодержащих средств защиты растений, обуславливает его непереносимое присутствие в большинстве пищевых продуктов. Нормальное содержание мышьяка в продуктах не превышает 1 мг/кг, хотя и различается для продуктов растительного (незначительное количество), животного (мясо до 1,1 мг/кг, молочные продукты - до 2,3) происхождения и рыбы (в морской - на уровне - 1,5 - 15,3 мг/кг, наибольшее в креветках и донной камбале) [3, 27].

Естественно, что среднесуточное поступление мышьяка с пищевыми продуктами в организм человека зависит от вида пищевого рациона и при незначительном потреблении продуктов моря и отсутствии загрязнения этим элементом не превышает 0,2 мг [3]. Предел суточного поступления мышьяка, установленный ВОЗ, составляет 0,05 мг/кг массы тела [28].

После поступления в организм с пищевыми продуктами мышьяк, образуя, по-видимому, комплексы с альфа-глобулином, быстро транспортируется кровью по всем органам. Наибольшее его количество накапливается в костях, мышцах, коже, волосах. Поскольку перечисленные субстраты обладают высоким содержанием сульфгидрильных групп, можно говорить о взаимодействии мышьяка именно с этими функциональными группами. Общее содержание мышьяка, определяемое в организме взрослого человека, составляет 14 - 20 мг. Биологический период его в экспериментах на животных составил 36 - 60 часов. Выведение мышьяка из организма происходит в основном с мочой.

Индикатором отравления мышьяком служит концентрация его в волосах - от 5 до 700 мг/кг (естественное содержание при отсутствии избыточного поступления - до 1 мг/кг) [3, 15].

### 1.1.12. Сурьма

Биологическая роль этого элемента, соединения которого известны как высокотоксичные яды, поражающие нервную систему и сердце, не доказана. Загрязнение пищевых продуктов возможно при их приготовлении или

хранении в посуде, покрытой эмалью, содержащей сурьму. Источник антропогенного загрязнения продуктов сурьмой - сфера ее промышленного использования (производство полупроводников, специальных сплавов, термостойких смол и др.) [46].

В экспериментах на животных было показано [3], что в организме аккумулируется в среднем около 15% поступившего количества сурьмы. Концентрируется элемент в основном в печени, надпочечных железах, коже. В организме человека при отсутствии загрязнений определяют около 1 мг сурьмы.

Токсичность соединений сурьмы объясняют ее взаимодействием с сульфгидрильными группами ферментов и некоторыми компонентами тканей [15, 28]. Симптомы отравления сурьмой: колики, сильная тошнота, слабость, а в некоторых случаях коллапс, сопровождающийся нерегулярным дыханием с понижением температуры тела [3].

Несмотря на то, что о количественном содержании сурьмы в пищевых продуктах известно мало, из-за ее токсикологических характеристик в ряде стран все же приняты определенные ограничения. По данным [3], в Австралии и Новой Зеландии предельно допустимое содержание сурьмы в продуктах установлено 1 и 1,5 мг/кг (соответственно). Более жесткие требования приняты в ряде стран Восточной Европы: общее содержание сурьмы в продуктах - 0,3, молоке и напитках - 0,05, в морепродуктах - 0,5 мг/кг [28].

### 1.1.13. Алюминий

Широкое распространение алюминия в земной коре, а также использование в быту алюминиевой посуды, оборудования и упаковки, обуславливает непереносимое его наличие в пищевых продуктах и напитках. Например, некоторые овощи содержат до 150 мг/кг алюминия, среди них выделяются корнеплоды и пряности. Значительное количество алюминия обнаруживают в сыре (до 695 мг/кг), конфетах, жевательной резинке (до 100 мг/кг). Суточное поступление алюминия в организм человека с пищевыми продуктами и водой составляет ориентировочно 80 мг/кг [3, 47].

Многие годы алюминий относили к элементам с минимальным токсическим эффектом, поэтому регламентированный уровень суточного потребления этого элемента был 500 мг. С годами, однако, на основании данных наблюдений и специальных исследований, выявивших токсические свойства соединений алюминия, рекомендуемая доза суточного потребления была снижена до 2 - 100 мг [3, 47, 48], а по данным Комитета экспертов ФАО/ВОЗ норма недельного потребления алюминия с пищевыми продуктами не должна превышать 7 мг/кг [49].

Поступивший в организм алюминий распределяется по всем органам и тканям. При этом отмечено постепенное накопление его в клетках мозга, скелете, которое возрастает в присутствии железа, фтора, лимонной кислоты, а также при дефиците цинка [49 - 51]. Обнаружено, что алюминий может в ферментах замещать некоторые металлы и способствует возникновению заболеваний легких, глаз, экземы, дерматитов. При концентрации

алюминия в сыворотке крови, равной 40 - 45 мкг/л, возможны повреждение почечной ткани, а 150 - 200 - развитие поражения мозга.

Наиболее опасно воздействие алюминия на новорожденных и детей с нарушенной функцией почек, а также взрослых людей с заболеваниями центральной нервной системы и почечной недостаточностью [2]. С избыточным содержанием алюминия в организме связаны синдромы Альцгеймера, Паркинсона, Дауна, саркоидоз, мышечная дистрофия, патология костной системы, миокардиопатия, нарушение иммунной системы [49, 51, 52]. Отмечено [2], что механизмы токсического действия избыточного алюминия для людей с ранними стадиями почечной недостаточности и для здоровых с нормальной почечной функцией (если он вообще для них токсичен) различны и в полной мере не выяснены. Исследования в этом направлении продолжаются.

#### 1.1.14. Хром

Хром относят к необходимым элементам, хотя требуемые для организма дозы пока не установлены. Характерной особенностью хрома является его способность проявлять в соединениях различную степень окисления. Наиболее устойчивыми и, следовательно, наиболее распространенными являются две формы - Cr (III) и Cr (VI). Соединения этих форм хрома обнаруживают даже в небольших количествах (от следовых до 0,5 мг/кг) в большинстве пищевых продуктов и напитков. Так, в морских продуктах определяют от незначительных количеств до 0,44, в злаках - до 0,52, фруктах до 0,2, мясе 0,02 - 0,56, масле около 0,17 мг Cr на 1 кг [2, 3]. Как правило, в пищевых продуктах элемент находится в форме Cr (III). Отмечено [53], что при приготовлении пищи в хромированной посуде содержание хрома в ней может увеличиваться почти в два раза. Таким образом, с пищевыми продуктами в организм человека попадает от 50 до 200 мкг хрома в сутки. Дополнительными источниками хрома являются питьевая вода и воздух.

Влияние на организм двух наиболее распространенных степеней окисления хрома различно. Если Cr (III) является необходимым элементом, то Cr (VI) - токсичен. Основная роль Cr (III) заключается в поддержании нормального уровня содержания глюкозы в организме. Дефицит Cr (III) приводит к нарушению глюкозного и липидного обмена и может приводить к диабету и атеросклерозу. Легко проникающий через клеточные мембраны Cr (VI) при длительном воздействии (что чаще бывает в производственных условиях) может вызывать рак легкого, а также проявляет мутагенное и тератогенное действие. Это связывают с образованием комплексов хрома с нуклеиновыми кислотами, протеинами и т. п., вызывающих тем самым повреждение ДНК [54].

В организме поступивший хром поглощается в зависимости от степени окисления этого элемента с различной эффективностью: Cr (VI) в 3 - 5 раз более интенсивно, чем Cr (III). Накапливается хром в разных органах, в большей степени в печени (где найдены соединения Cr (III)), а также в легких и волосах, выводится из организма с мочой.

### 1.1.15. Селен

Сравнительно недавно этот элемент рассматривался только как экотоксикант, что отчетливо проявлялось на животных, пасущихся на пастбищах, почва которых обогащена селеном. Последствиями хронического воздействия селена на животных были слепота, мышечный паралич и даже смерть от дыхательной недостаточности.

Основными источниками селена для человека являются мясо, рыба, зерновые и продукты переработки указанных продуктов. В процессе кулинарной обработки содержание селена в продуктах снижается на 40 - 50%, особенно при добавлении соли, повышении кислотности среды, увеличении времени обработки. Типичное суточное поступление селена в организм человека с пищевыми продуктами 20 - 300 мкг [3, 40, 55]. С питьевой водой поступление селена незначительно - несколько микрограммов в день. Адсорбция селена в желудочно-кишечном тракте зависит от химической формы селена - Se (II), Se (IV), Se (VI) и не превышает 60 - 80% от поглощенного количества. Колебания объясняют рационом потребляемых продуктов [28]. Содержание селена в организме уменьшается в ряду: почки > печень > селезенка > поджелудочная железа > половые органы > сердечная мышца > кишечник > легкие > головной мозг [55].

Отмечено [55], что механизм токсикологического действия селена в достаточной степени не изучен, хотя согласно некоторым данным, этот элемент нарушает процессы клеточного окисления при восстановлении сульфгидрильных групп дегидрогеназ. Интоксикация избыточным количеством селена проявляется выпадением волос, изменением ногтей, кожных покровов (дерматиты, экземы, ожоги, аллергия), разрушением зубов, отрицательным воздействием на нервную систему.

Открытие того, что селен является необходимым элементом для жизнедеятельности организма, основывается на том, что он входит в состав некоторых ферментов (например, глутатионпероксидазы), которые препятствуют накоплению перекисных соединений в клетках и тканях. Среди других биологических функций селена - взаимосвязь с витамином E, антиканцерогенное действие, предотвращение отравления ртутью, кадмием, свинцом [56].

Как отмечено в [28], четко выраженных синдромов, связанных с дефицитом или избытком селена, у людей все-таки не наблюдалось. По-видимому, в связи с этим, а также из-за недостатка подобных сведений, отсутствуют рекомендации ВОЗ относительно дневной потребности человека в селене. Тем не менее, по данным [3], в ряде стран установлены предельно допустимые концентрации селена в пищевых продуктах. В Австралии, например, в напитках и жидких продуктах - 0,2 мг/кг, мясных продуктах - около 2, в остальных - 1 мг/кг. В то же время американским национальным исследовательским советом рекомендовано ежедневное потребление селена на уровне 60 - 120 мкг, при этом считается, что токсичность селена проявляется после его длительного употребления в количествах, превышающих 3 мг/день. Следует отметить, что высокобелковые диеты,

льняное масло и наличие в рационе витамина Е защищают организм от отравления селеном [2].

## Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ЭКОТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Пищевые продукты - это сложный комплекс химических веществ: белков, жиров, углеводов, витаминов и минеральных солей. В соответствии с данными химического состава продуктов [39, 57], часть, представленная минеральными соединениями, в числе которых макро- и микроэлементы, составляет 0,7 - 1,5% (в среднем 1%). Добавки питьевой соли повышают этот показатель до 1,5 - 3,0%. Основная часть пищевых продуктов - органические вещества (органическая матрица), которые в процессе подготовки образца к анализу содержащихся в нем микроэлементов разрушают подходящим способом.

Общая (по Н.М. Кузьмину [58]) типизированная схема анализа многоцелевого назначения (в том числе определение микроэлементов в пищевых продуктах) состоит из унифицированных стадий пробоотбора, подготовки пробы к анализу, собственно определения (измерения) и обработки результатов (рис. 2.1). Эти стадии заключены в информационную оболочку, включающую формализованные знания (банк данных, база знаний), методическое и нормативное обеспечение, а также методологию управления анализом.

Экспрессность, экономичность и возможность автоматизации анализа во многом зависят от совместимости в пространстве и времени отдельных операций цикла - от пробоотбора до обработки информации.



Рис. 2.1. Типизированная схема аналитического цикла [58]

## 2.1. Пробоотбор

Пробоотбор (отбор пробы) - исходная стадия анализа, которая существенно влияет на результат определения. Ошибки, допущенные в процессе пробоотбора, не в состоянии исправить даже самый квалифицированный специалист-аналитик. Пробоотбор в анализе пищевых продуктов (как, впрочем, и других объектов) должен отвечать следующим требованиям:

- программа отбора должна соответствовать цели анализа и предусматривать выборочный или обобщенный подход;
- объем пробы должен быть представительным (проба должна отражать состав всего анализируемого образца, а не его части);
- процедура отбора пробы (и последующего ее хранения) должна исключать возможность загрязнения ее определяемыми микроэлементами, либо их потери.

Рекомендации по отбору проб пищевых продуктов приведены в [9, 11, 28, 59, 60].

Обычно микроэлементы присутствуют в анализируемых образцах пищевых продуктов в малых концентрациях (чаще ниже предела обнаружения используемого метода), они неоднородно распределены в пробе, к тому же проба может содержать вещества, мешающие определению. Нередко физическое состояние пробы не позволяет провести прямое определение микроэлементов. В связи с этим перед определением микроэлементов в образце необходима стадия его подготовки.

## 2.2. Подготовка пробы к анализу

При определении следов неорганической природы в пищевых продуктах (и в других подобных случаях) стадия подготовки пробы к анализу проводится для того, чтобы с помощью различных операций "подстроить" пробу к анализатору, одновременно способствуя выделению из поля помех достоверного и воспроизводимого во времени аналитического сигнала [58, 60].

Разнообразие операций, используемых в процессе подготовки образцов различного фазового состояния, Н.М. Кузьмин [60] объединил в типизированные схемы (примеры см. на рис. 2.2, 2.3), которые могут быть использованы при построении собственных схем анализа твердых и жидких пищевых продуктов. Автор отмечает, что в схемах последовательность операций примерная, не очень жесткая; она уточняется в зависимости от макро- и микрокомпонентного состава, конечной цели анализа. На какой-то из операций проба может быть разделена на отдельные части для получения аналитических сигналов разных анализируемых компонентов и/или одного компонента независимыми методами. Автор [60] рекомендует выбирать операции при подготовке пробы к анализу и расставлять их в схеме таким образом, чтобы собрать нужную конфигурацию ее из минимального числа операций. При этом предпочтительны решения, направленные на создание схем анализа в потоке и в расчете на широкую область применения.

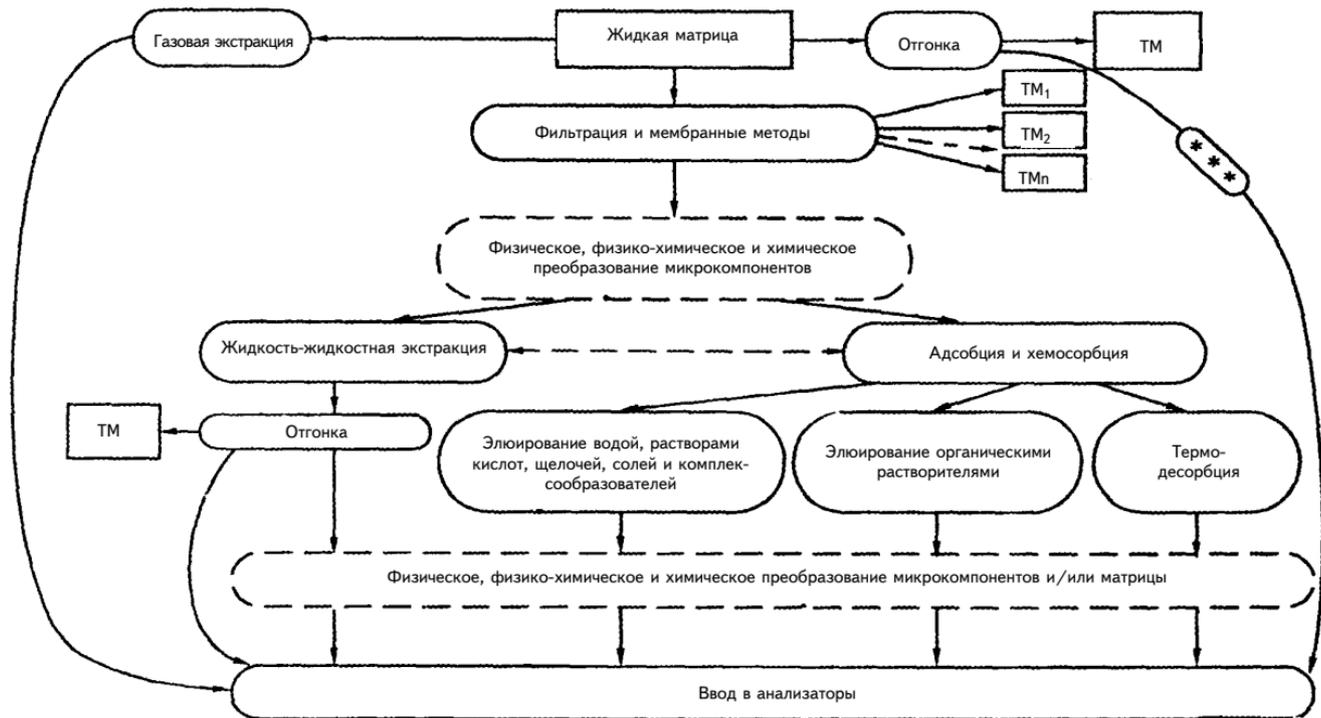


Рис. 2.2. Схема пробоподготовки жидкой матрицы [60]

\*\*\* - если отгонка неполная

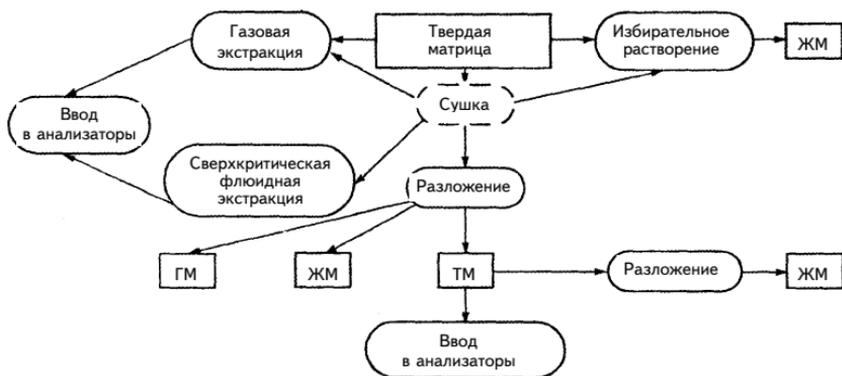


Рис. 2.3. Схема пробоподготовки твердой матрицы [60]

Подготовка пробы в микроэлементном анализе - наиболее длительная, многооперационная стадия. При этом на две группы операций - перевод пробы разложением, растворением или фазопреобразованием в форму, удобную для анализа, и разделение, в том числе концентрирование отдельных компонентов, - приходится наибольшая доля затрат. В свою очередь одним из самых сложных и трудоемких процессов подготовки образца к анализу является разложение органической матрицы, составляющей основу пищевых продуктов.

### 2.2.1. Разложение органической матрицы

Необходимость этой операции обусловлена тем, что, во-первых, подавляющее большинство современных инструментальных методов ориентировано на анализ растворов, и, во-вторых, сильным влиянием органических соединений на процессы атомизации, возбуждения и, в конечном итоге, на величины аналитических сигналов определяемых элементов. Одна из основных особенностей пищевых продуктов - наличие в их составе специфических соединений органической природы. Кроме того, различные пищевые продукты имеют свою собственную матрицу и характеризуются разными соотношениями макро- и микрокомпонентов, что затрудняет разработку унифицированных методов и выбор образцов для калибрования. Существенным успехом в развитии микроэлементного анализа пищевых продуктов является создание стандартных образцов состава, позволяющих контролировать достоверность получаемой аналитической информации.

В большинстве случаев для разложения органической матрицы анализируемой пробы пищевых продуктов используют два основных способа: 1) высокотемпературное сухое озоление с последующим растворением остатка в минеральных кислотах; 2) мокрое озоление в концентрированных ми-

неральных кислотах. Одновременно в процессе озоления образцов твердых продуктов (мяса, рыбы, сыров и т. п.) решается другая задача - получение проб в жидком виде, пригодном для анализа различными методами [3, 11, 61 - 64].

Выбор метода разложения органической матрицы зависит от природы определяемых элементов и аналитической пробы. При этом решающее значение имеют такие характеристики, как летучесть определяемых элементов и химический состав органической матрицы пробы, например, жиры намного труднее окисляются чем углеводы и т. п.

**Сухое озоление** - это высокотемпературное окисление пробы при определении нелетучих элементов - Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mo, V, Cr. Обычно проба сырья или продукта сжигается в электропечи в контролируемом интервале температур 400 - 800°C, чаще 450 - 500°C. Температура сжигания оказывает значительное влияние на потери анализируемых элементов. Однако, учитывая данные температур плавления и кипения металлов, а также ряда их соединений, таких как оксиды, хлориды, гидриды, сульфиды (см. табл. в [11]), можно предусмотреть возможность потерь определяемых элементов в планируемых условиях озоления пробы за счет их летучести или, в меньшей степени, взаимодействия с материалом тигля. Время озоления в зависимости от природы органической матрицы связано с температурным режимом и составляет 4 - 16 часов. Остаток после сжигания разлагают кислотами.

Способ сухого озоления пригоден для всех видов сырья и продуктов. Процесс может быть выполнен в открытом сосуде в слабом потоке воздуха или в замкнутом объеме (кислородная бомба). Последний вариант используют при анализе очень малых проб (0,5 - 1 г), потери элементов при этом минимальны. Несмотря на эти достоинства, а также экспрессность, метод не используется для серийного анализа пищевых продуктов [3, 63].

Сжигание в открытом сосуде в слабом потоке воздуха - наиболее распространенный способ озоления органической матрицы образцов пищевых продуктов. Метод позволяет обрабатывать достаточно большое количество пробы - от 0,5 до 10 г и более - при определении нелетучих элементов с очень низким их содержанием. Оптимальная температура озоления в данном случае обычно около 550°C. Озоление при 450°C и ниже приводит к неполному сгоранию веществ, а при температурах выше 650°C может привести к потере ряда элементов в виде металлоорганических соединений и других летучих форм. Следует отметить, что погрешности анализа, связанные с выбором обсуждаемых операций подготовки пробы, могут также возникать при взаимодействии золы с материалом тигля, при последующем неполном растворении пробы, а также в случае привнесения возможных загрязнений из материала муфельной печи и воздуха лабораторного помещения.

Различные приемы, используемые для исключения отмеченных погрешностей, приведены в монографии Р. Бока [63] и в других работах, один из них - достаточно распространенный способ **сухого озоления с добавками** [3, 63 - 66]. Добавки - окислители ( $\text{HNO}_3$ , нитраты) - ускоряют процесс озоления. Потери летучих хлоридов некоторых элементов ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  и др.) снижают добавлением серной кислоты, при этом хлориды переходят в

малолетучие сульфаты. Такую же функцию выполняют добавки основного характера - оксиды, гидроксиды, карбонаты щелочноземельных металлов. Отмечено, что добавки разбавляют озоняемую пробу, значительно снижая потери определяемых элементов за счет взаимодействия со стенками тигля.

Повышение температуры усиливает окислительные свойства добавок, а это вариант сухого озонения - разложение органической матрицы **сплавлением** с добавками. В качестве добавок используются не только нитраты, эффективны смесь Эшка ( $MgO - Na_2CO_3$ ), смесь  $Na_2O_2 - NaClO_4 - NaNO_3$  и другие [63, 64]. Процесс проводят в тиглях или в запаянных стеклянных трубках, как в методе Кариуса. Несмотря на определенную эффективность процесса, высока опасность загрязнения проб от используемых реактивов. Кроме того, отмечено, что сухое озонение в присутствии "плавней" не всегда совмещается с последующим прямым определением элементов в растворах методом ААС или АЭС ИСП из-за наложения линий и увеличенного мешающего влияния фона. Приемы, используемые в данных случаях, - сухое озонение с последующей модификацией матрицы или генерация гидридов (на примере определения As, Sb, Br в растительных материалах [67]).

Метод сплавления комбинируется не только с сухим, но и с мокрым озонением органических веществ анализируемых проб [63].

**Мокрое озонение** органической матрицы - наиболее распространенная операция пробоподготовки при анализе пищевых продуктов. По К. Рейли [3] привлекательность этого, хотя и небезопасного (из-за использования концентрированных кислот) метода в высокой скорости окисления, более полном извлечении металлов. Используют для мокрой минерализации органических и биологических материалов сильные окислители (смеси азотной, серной, хлорной кислот и перекиси). При анализе жиров, муки, мяса, варенья и других продуктов опробированы и рекомендованы: смесь кислот  $HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4$  в разных соотношениях; образцов растительных и других продуктов -  $H_2SO_4 - HNO_3$ ,  $H_2SO_4 - HClO_4$ ,  $HClO_4 - HNO_3$  или  $H_2SO_4 - H_2O_2$  [61 - 63, 68].

Процесс мокрого озонения проводят в открытой колбе Кьельдаля, в колбе с обратным холодильником, в закрытом пространстве запаянной трубки (по Кариусу), или в автоклаве из нержавеющей стали, футерованном тефлоном [63, 64, 68]. Кислотная минерализация органического материала в приборе, изображенном на рис. 2.4, удобна тем, что можно одновременно проводить дефлегмацию, дистилляцию и сбор дистиллята, причем микроэлементы остаются в колбе.

Разложение по Кариусу (без потерь вещества) используют при определении в пробах летучих элементов. Недостаток метода - неудобства, связанные с техникой по выполнению, а также неполное окисление некоторых неорганических соединений, даже при длительном нагревании. Преодолеть эти трудности можно, заменив окисленные трубки автоклавами, которые обычно используют при анализе рыбы, икры, растений, бекона ([63] и ссылки оттуда). Так, при разложении различных растительных материалов (1 г образца, 3 мл  $HNO_3$ , автоклав вместимостью 23 мл, t - 150°C)

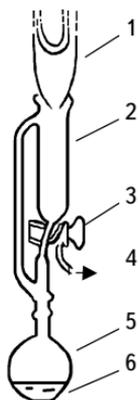


Рис. 2.4. Прибор для мокрой минерализации органических материалов [68]:

1 - холодильник; 2 - резервуар; 3 - двухходовой кран; 4 - слив; 5 - круглодонная колба; 6 - проба.

развивается давление до  $1,1 \div 2,2 \cdot 10^7$  Па. Более высокое давление создается при окислении растительных материалов с большим содержанием целлюлозы, в связи с чем на веску уменьшают вдвое.

Считают [11, 63, 68], что метод мокрого озоления органической матрицы пробы предпочтительнее метода сухого озоления тем, что применение более низких температур и избытка кислот приводит к меньшим потерям микроэлементов вследствие их испарения и сорбции, хотя и возможны потери ряда элементов: As, Cr, Hg, Sb, Se, Sn в результате их испарения. Недостатки - ограниченная масса пробы и возможность загрязнения пробы из реагентов.

## 2.2.2. Концентрирование микроэлементов

Следующий этап подготовки пробы - разделение и концентрирование. Использование его связано с необходимостью получения в анализируемой пробе следовых количеств микроэлементов на уровне, определяемом с помощью имеющегося в распоряжении аналитика приборного оборудования.

При выборе метода разделения и концентрирования Н.М. Кузьмин рекомендует [63] воспользоваться следующими методами (табл. 2.1):

Т а б л и ц а 2.1

Рациональная взаимосвязь метода концентрирования и объекта анализа [60]

Метод концентрирования	Растения	Пища и корма	Животные ткани
Сорбция	•••*	•••	•••
Экстракция жидкость - жидкость	••	••	••
Экстракция газовая (парофазная)	••	••	•
Минерализация сухая	•	•	•
Минерализация мокрая	•••	•••	•••
Избирательное растворение	•••	••	—
Сверхкритическая флюидная экстракция	•••	•••	•••

\* Число точек характеризует степень распространенности.

Методы разделения и концентрирования следовых количеств элементов достаточно широко и подробно представлены в научной литературе (см., напр. [3, 11, 68, 69]). В процессе подготовки пробы пищевых продуктов к анализу наиболее часто для концентрирования микроэлементов используют методы экстракции и сорбции.

### *2.2.2.1. Экстракционное концентрирование*

Экстракционное концентрирование, будучи простым и универсальным методом, основанным на распределении растворенного вещества между двумя плохо смешивающимися растворителями, широко используется в практике анализа следов элементов в различных объектах, в том числе в пищевых продуктах.

Метод имеет свою специфику, достаточно разработан и отражен в научной литературе (см., напр. [11, 68 - 70]). Тем не менее, кратко можно отметить следующее. Для экстракционного процесса важен коэффициент распределения  $K_d$  - универсальная характеристика процесса ( $K_d$  - отношение суммарной аналитической концентрации элемента в органической фазе к его суммарной концентрации в водной фазе).

$K_d$  в значительной степени зависит от протекания в обеих фазах химических реакций, реакций образования хелатов, ионных ассоциатов, диссоциации, сольватации, полимеризации. Поэтому особенно важен выбор экстракционного реагента, его концентрация, условия процесса экстракции и в том числе маскирующие и высаливающие реагенты. Наибольшее распространение в практике экстракции микроэлементов получили хелатообразующие органические реагенты, содержащие функциональные группы, способные координировать с металлами. В табл. 2.2 показаны типичные хелатные экстракционные системы и соответствующие им органические растворители, пригодные для концентрирования микроэлементов.

Подбором определенных органических реагентов можно проводить селективное экстракционное концентрирование. Для подобной экстракции наибольший интерес представляют макроциклические полиэфиры или краун-эфиры, содержащие в молекуле от 6 до 60 гетероатомов при 3 - 20 атомах кислорода [69]. Соединения интересны тем, что, подбирая по размерам полость цикла и размер иона экстрагируемого элемента, можно селективно извлекать последний из анализируемого объекта.

Введение боковых заместителей в полиэфир, а также замена гетероатомов в цикле позволяет расширить комплексообразующие и экстракционные свойства этих реагентов и дополнительно варьировать селективность выделения элементов. Прогресс в области синтеза перспективных краун-эфиров для селективной экстракции связывают с бис-краун-эфирами и, так называемыми, крипандами (бициклическими полиэфирами) [69, 71].

Концентраты - экстракты микроэлементов в органических растворителях, а также водные реэкстракты микроэлементов можно анализировать спектрофотометрическими, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами.

## Экстракционные системы для концентрирования следов элементов [11]

Реагент	Экстрагируемый элемент	Растворитель
Дитиокарбамат аммония	Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Pd, Sn	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
Тетраметилендитио-карбамат аммония	Mo, Pd, Sn	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
Диэтилдитиокарбамат	Hg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
N, N <sup>1</sup> -Фенилацетил-дитиокарбамат натрия	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Se, Mo, Cd, Sb, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
N, N <sup>1</sup> -Фталилдитиокарбамат натрия	Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
o-Аминофенилдитиокарбамат аммония	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, As, Se, Mo, Pb, Cd, Hg, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
m-Аминофенилдитиокарбамат аммония	Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
l-Аминофенилдитиокарбамат аммония	V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
Анилиндитиокарбамат аммония	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
Дифенилтиокарбазон	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
8-Гидроксихинолин	Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , толуол
Ацетилацетон	Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Sn, Hg, Pb, Bi	Ацетилацетон, бензол
Фенилнитрозо-гидроксиламин аммония	V, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Sb, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub> , этилацетат
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi	CHCl <sub>3</sub>
l-Бензоил-l-фенил-гидроксиламин	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Hg, Pb, Bi	Бензол
1-Фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V	CHCl <sub>3</sub> , этанол

### 2.2.2.2. Сорбционное концентрирование

Сорбционное концентрирование, используемое в практике пробоподготовки при анализе следовых количеств микроэлементов, основано на распределении веществ в системах жидкая фаза - твердый сорбент, газ - твердый сорбент. С помощью подобранных сорбентов можно эффективно провести групповое концентрирование элементов, а также избирательное их разделение. Механизмы сорбции различны: это ионный обмен, когда ионы в твердой фазе замещаются на ионы из раствора; донорно-акцепторное взаимодействие с образованием комплексных соединений (сорбент при этом является полимерным лигандом) и молекулярная адсорбция с любыми видами межмолекулярного взаимодействия, кроме образования химических связей между функциональными группами сорбента и сорбируемого элемента. Не всегда, однако, на практике процесс сорбции протекает по определенному механизму, чаще они сочетаются друг с другом. В различных условиях сорбенты, разделяемые на природные и синтетические, могут выступать в роли ионообменников, комплекситов, т. е. полимерных лигандов, и как молекулярные сорбенты. Общие требования для сорбентов - доступность, химическая и механическая устойчивость, а также легкая регенерируемость.

### 2.2.2.3. Концентрирование с помощью синтетических ионитов

Наиболее широкое применение для концентрирования микроэлементов нашли *синтетические иониты* - нерастворимые полимеры, содержащие ионообменные функциональные группы. Основу синтетических ионитов составляют шитые сополимеры стирола и дивинилбензола. Варьируя содержание дивинилбензола, изменяют такие характеристики, сорбента, как сорбционный объем, жесткость каркаса, набухаемость, усадку и другие. Оптимальная степень сшивки для решения большинства задач, связанных с разделением неорганических веществ, равна 8%. Ионообменное поведение элементов существенно зависит от химического состояния элемента в растворе, состава раствора и природы ионообменника. Использование неорганических и органических комплексообразующих реагентов, высококонцентрированных растворов и растворителей улучшает избирательность ионообменных разделений [68, 69].

Сорбцию микроэлементов на ионитах осуществляют в статическом и динамическом хроматографических вариантах. Сорбированные элементы вымывают из колонки небольшим количеством подходящего элюента и анализируют.

Наряду с ионообменными смолами для быстрого и эффективного концентрирования тяжелых металлов используют комплексообразующие сорбенты - *хелатные смолы*. Синтезируют их прививкой к полимерной матрице органических радикалов, содержащих хелатные группы. В качестве матрицы для комплекситов используют традиционные для органических ионитов полимерные матрицы, а также силикагель, обеспечивающий постоян-

во геометрических параметров гранул сорбентов. Ассортимент специально синтезированных хелатообразующих сорбентов достаточно разнообразен. Селективность их определяется функциональностью комплексобразующих групп и условиями сорбции. В качестве хелатных групп в обсуждаемом варианте используют диамино-, дитиокарбаминат или 8-гидрокси-хинолиновые группы. После концентрирования с помощью таких сорбентов микроэлементов из воды определить их можно непосредственно на сорбенте рентгенофлуоресцентным или другими методами [72, 73].

Аналогично, с помощью сорбентов, легко получаемых в лаборатории нанесением на силикагель образующих внутриклеточные соединения 2-меркаптобензотиазола или *п*-диметиламинаминобензилиденродамина, 1-нитрозо-2-нафта, можно провести групповое концентрирование из воды Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, Co. Сорбция может быть проведена на колонке. После элюирования микроэлементы определяют атомно-абсорбционным методом ([68, 69], см. также [74]). Следует отметить широко используемые для группового концентрирования сорбенты, получаемые на основе модифицированной целлюлозы. Модификаторы - нафтол, резорцин, *п*-толуолсульфохлорид и другие [68].

В целом сорбционные методы концентрирования просты по выполнению, могут сочетаться с разными методами последующего определения, которое проводят после десорбции элементов или после озонирования сорбентов сухим или мокрым (кислотами) методом.

### 2.2.3. Интенсификация подготовки пробы к анализу

Интенсификация операций подготовки пробы к анализу направлена на преодоление присущих им недостатков. К таковым, в частности, относятся: длительность процесса сухого озонирования пробы; потери летучих элементов; повышенная вероятность загрязнения обрабатываемой пробы используемыми реагентами при мокром озонировании, а также при концентрировании экстракцией, осаждением или другими методами.

Эти недостатки, по данным [75 - 77], полностью отсутствуют при разложении образцов растений, кормов, молочных продуктов с применением *ультразвука*. Как показали исследования, ультразвук, благодаря высокой плотности энергии ( $10^3 - 10^6$  Вт/см<sup>3</sup>), значительно сокращает длительность растворения и сплавления твердых образцов; ускоряет экстракцию, сорбцию, соосаждение, увеличивает степень извлечения микроэлементов; стабилизирует суспензии и эмульсии; при правильном выборе способствует коагуляции тонкодисперсных систем; ускоряет мокрую минерализацию; разрушает комплексы и другие соединения металлов; изменяет скорость, а иногда направление окислительно-восстановительных процессов. При ультразвуковой обработке проб потерь микроэлементов практически не наблюдается.

Считают ([75, 77] и ссылки оттуда), что основой ультразвукового действия является образование пустот в жидкости в результате воздействия большого отрицательного избыточного давления. Образующиеся пустоты -

кавитационные пузыри, попадая с потоком в область с давлением выше критического, сокращаются и создают ударную сферическую волну, импульсное давление которой разрушает химические связи. Образуются свободные радикалы, перекись водорода и другие соединения, которые, будучи чрезвычайно реакционноспособными, являются носителями окисляющего действия ультразвука.

Отмечено [75], что использование серийно выпускаемых отечественных ультразвуковых диспергаторов не требует больших капитальных затрат, они целесообразны для проведения пробоподготовки при массовых анализах растений, кормов, почв и других органических материалов.

Среди других приемов, средств, методов, приборов, опробованных для интенсификации операций пробоподготовки, наиболее эффективным оказалось влияние *микроволнового поля*, особенно при разложении анализируемых образцов в закрытых системах - автоклавах из полимерных и других конструкционных материалов, выдерживающих давление до 130 атм [60, 78, 79].

Сравнение достоинств проведения процесса разложения органических, биологических, неорганических объектов в металлических автоклавах, используемых во многих лабораториях рутинного анализа и в полимерных (в микроволновом поле) показало, что и те, и другие автоклавы позволяют сократить длительность операций разложения проб, исключить потери определяемых легколетучих элементов, удобны в сочетании с различными методами определения. В то же время авторы [78] выделяют следующие преимущества закрытых микроволновых систем:

- 1) одновременное воздействие на ход химических реакций трех эффективных факторов: температуры, давления и микроволнового излучения;
- 2) быстрота протекания процесса (минуты), включая время нагрева и охлаждения сосудов, тогда как металлические автоклавы нагревают извне 3 - 4 ч и дольше и столько же охлаждают;
- 3) возможность непосредственного контроля температуры и давления в полимерных автоклавах, соответственно качественно иной уровень безопасности;
- 4) возможность относительно несложного расчета параметров процесса: температуры, давления и /или энергии активации на основе экспериментального определения одного из параметров;
- 5) высокая производительность и экономичность (низкое потребление энергии);
- 6) отсутствие соседства агрессивных сред с металлическими деталями и, как следствие, снижение поправки контрольного опыта, снижение коррозии, а также механических напряжений в массивных металлических деталях.

Несомненны преимущества при проведении операций пробоподготовки в микроволновых муфельных печах, в которых озоление и плавление проводят в потоке вентилируемого воздуха. При этом отмечено ускорение процесса с одновременным уменьшением энергетических затрат. Наблюдается выраженное положительное влияние микроволнового поля на процессы концентрирования сорбцией и избирательного растворения [60, 79].

Авторы работы [78] считают, что при воздействии микроволнового излучения на образцы происходят процессы, связанные с возникновением тепловых и нетепловых эффектов. Тепловой эффект, проявляющийся в разогреве образца, обусловлен увеличением вращательной энергии молекул. Другие процессы - поляризация, ионизация, резонансное поглощение энергии молекулами и разрушение вследствие этого структуры жидкостей, упорядочение структуры молекул, имеющих дипольный момент, перераспределение в молекулах электронной плотности, обусловлены нетепловыми эффектами микроволнового облучения. Наряду с отмеченными процессами продуцируются свободные радикалы, влияющие на механизмы многих физико-химических взаимодействий молекул. Авторы работы [78] подчеркивают, что многие явления и эффекты микроволнового воздействия на анализируемые образцы еще предстоит открыть.

Анализируя данные собственных исследований и результаты стремительного внедрения микроволнового облучения в практику аналитических лабораторий, авторы работы [78] прогнозируют, что использование этого метода в концентрировании следовых микроэлементов только начинается. Это относится также к процессам использования комплексообразующих сорбентов, синтетических ионитов, активированных углей, модифицированных и неорганических сорбентов для концентрирования следов тяжелых и благородных металлов в статических и динамических условиях, включая анализ в потоке.

То же самое относится к развитию процессов концентрирования с использованием микроволнового облучения методом жидкость - жидкостной экстракции, осаждения и соосаждения, электрохимических и мембранных методов, хроматографических процессов.

Необходимо отметить, что лидеры - производители (в 1995 г.) микроволновой техники для химического анализа "CEM Corp" (США), "Milestone" (Италия), "Prolabo" (Франция), "Qnestron" и "O-J-Analytical" (США), в России - производственная фирма "Радиотехнология".

\* \* \*

В процессе подготовки образца к анализу, начиная с отбора проб, возможны не только потери, но и привнесение с загрязнителями извне определяемых микроэлементов. В результате возникают заниженные или завышенные результаты анализов, или мешающее действие органических или неорганических загрязнителей при анализе. Возможна также ситуация, когда потери микроэлементов могут быть скомпенсированы соответствующим загрязнителем пробы.

Автор монографии [11] отмечает, что рассчитанная по многим результатам экспериментов определения следовых микроэлементов величина ошибок уменьшается в ряду пробоотбор > подготовка пробы к анализу > определение. В связи с этим важнейшим элементом работы с анализируемым образцом является тщательный контроль за любым воздействием на него температуры, давления, растворителей, окислителей, восстановителей и т. д. Важно не только знание предыстории пробы, условий ее отбора, консервации и хранения, но и соблюдение чистоты используемых реакти-

вов, посуды, стерильности лабораторного помещения. Таким образом, необходимо знать основные источники систематических погрешностей и промахов (рис. 2.5) с тем, чтобы постоянно их учитывать [60, 68].



Рис. 2.5. Основные источники систематических погрешностей и промахов при определении следовых количеств токсикантов

### 2.3. Инструментальные методы анализа микроэлементов в пищевых продуктах

Выбор инструментального метода анализа для определения микроэлементов в пищевых продуктах обусловлен рядом общих соображений, например:

- пределами обнаружения метода в зависимости от определяемых содержаний;
- требованием многоэлементности;
- допускаемой погрешностью;
- временными затратами;
- стоимостью анализа.

Безусловно, наиболее предпочтительны прямые методы анализа, включающие сложную процедуру предварительного разложения проб, приводящего нередко к появлению систематической погрешности (потери микроэлементов, загрязнение литофильными элементами). Однако при прямом анализе проб сложного состава возникают проблемы, связанные с калиб-

рованием: анализируемая проба и калибровочные образцы должны быть идентичны в отношении макрокомпонентного состава. Такое соответствие возможно лишь для стандартных образцов состава, число которых для пищевых продуктов весьма ограничено. Практика создания стандартных образцов состава пищевых продуктов основана на статистической обработке большого объема данных межлабораторного анализа, проводимого с применением разных инструментальных методов в различных аналитических лабораториях. Безусловно, стоимость стандартных образцов состава пищевых продуктов очень высока, а доступность мала. По этой причине более предпочтительным вариантом анализа является методика, позволяющая заменить серию стандартных образцов состава для калибровки унифицированным набором образцов сравнения, однако подобная процедура требует тщательной отработки этапов пробоподготовки и может сопровождаться значительной систематической погрешностью, если градуировочные образцы выбраны не самым лучшим образом.

Известно, что содержание микроэлементов-экотоксикантов резко отличается для разных групп пищевых продуктов, а также имеет значительные колебания концентраций для одного и того же типа продуктов в зависимости от их происхождения. Поэтому при выборе оптимальной схемы анализа для определения имеет смысл в качестве исходной точки отсчета принимать во внимание значения допустимых остаточных количеств (ДОК) химических элементов в основных группах пищевых продуктов (см. приложение). Из табл. 1 видно, что диапазон ДОК для различных элементов достаточно широк: от микрограмм на 1 кг или  $10^{-7}\%$  масс. (Hg) до сотен миллиграмм на 1 кг или  $10^{-2}\%$  масс. (Al), хотя для большинства элементов уровень нормируемых концентраций отвечает содержаниям 1 - 10 мг/кг или  $10^{-4}$  -  $10^{-3}\%$  масс. Очевидно, что предельные возможности инструментальных методов должны отвечать значительно более низким уровням определяемых концентраций, т.е. в самом широком диапазоне охватывать интервал ( $10^{-10}$  - 0,1)% масс., хотя в каждом конкретном случае выбор метода анализа зависит от решаемой задачи.

Безусловно, наибольшее предпочтение отдается методам, требующим минимальной подготовки пробы к анализу при максимальной информативности. Под информативностью понимают общее количество определяемых элементов с учетом ширины диапазона определяемых концентраций. Библиографические данные по анализу пищевых продуктов ежемесячно публикуются в журнале "Food Chemistry", начиная с 1996 г. Возможности современных аналитических методов для анализа пищевых продуктов обобщены в монографиях [81, 82].

В табл. 2.3 представлены данные, характеризующие инструментальные возможности различных аналитических методов (без учета поправок, вносимых в процессе подготовки пробы к анализу на стадии концентрирования).

Среди многоэлементных инструментальных методов особого внимания заслуживает метод *инструментального нейтронно-активационного анализа* (ИНАА) который, как правило, требует минимальной подготовки пробы к анализу при максимуме информативности. К преимуществам мето-

Пределы прямого инструментального обнаружения микроэлементов  
в растворах, мкг/л

Элемент	ААС пламя	ААС ЭТА	АЭС дуга	ИСП-АЭС
Ag	1	0,005	10	6
As	20	0,2	1000	30
B	1000	5	30	5
Ba	10	0,04	100	1
Be	2	0,03	10	0,5
Cd	0,5	0,03	10	2
Co	6	0.02	60	3
Cr	2	0,01	50	6
Cu	1	0.02	30	2
Fe	5	0.02	100	3
Mn	1	0,01	10	1
Ni	4	0,2	100	10
Pb	10	0,05	30	20
Ti	10	0,1	50	
V	40	1	200	5
Zn	0,8	0,01	100	2

да можно отнести его неdestructивный характер, отсутствие проблемы "холостого опыта" в случае проведения необходимых операций по разделению после облучения образца, а также возможность анализа с применением дистанционного управления. Так, авторы [83] подвергали прямому ИНАА пробы различных пищевых продуктов после гомогенизации и обезвоживания вымораживанием. При этом для определения короткоживущих изотопов пробы заплavляли в полиэтиленовую пленку и облучали в полиэтиленовой ампуле пучком нейтронов мощностью  $1,7 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup> в секунду в течение 1 - 90 мин. Для определения долгоживущих изотопов пробы подвергали анализу в алюминиевой фольге и кварцевой ампуле при облучении нейтронами мощностью  $1,2 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup> в секунду в течение 5 - 15 дней. Для счета использовали Ge (Li) детектор. В работе [84] авторы анализировали пробы пищевых продуктов после их липофилизации, однако применяли менее мощные пучки нейтронов при значительном увеличении времени облучения долго- и короткоживущих изотопов.

Нередко ИНАА применяют как обзорный метод для определения большого набора микроэлементов на уровне микроследовых содержаний (менее микрограмма на 1 кг (ppb)) в пищевых продуктах [85]. Особенности

нейтронно-активационного анализа пищевых продуктов представлены в работах [86 - 88]. Однако ИНАА относится к малодоступным методам и его применение имеет явно выраженную тенденцию к снижению, что связано с ограничением применения ядерных реакторов в ряде стран мира. Представляют интерес современные разработки по применению импульсных генераторов нейтронов, хотя они менее чувствительны из-за ограниченной мощности источников нейтронов.

*Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)* как и нейтронно-активационный является неразрушающим и пользуется не менее заслуженным вниманием для прямого анализа пищевых продуктов. В ряде случаев подготовка пробы к анализу сводится лишь к прессованию таблеток из анализируемого материала, хотя при этом важную роль играет выбор различных компонентов-наполнителей (флюсов, связующих добавок, материала подложки и т. п.). Эти вопросы обсуждаются авторами работы [89]. Возможность исследования низких концентраций микроэлементов в твердых образцах методом РФА определяется главным образом соотношением мощности рентгеновского излучения и фона, поэтому подготовка пробы к анализу играет очень важную роль, так как позволяет влиять на величину фонового сигнала. Возможности методов РФА зависят от источника возбуждения, что в свою очередь определяет требования к процедуре подготовки пробы, например, радиоизотопный источник практически не требует специальной подготовки пробы к анализу, но при этом пределы обнаружения для элементов находятся на уровне десятков микрограммов в 1 г (ppm). В то же время, для отражательного метода возможно определение элементов на уровне 0,1 ppm после предварительной подготовки образца к анализу [90 - 91]. Применение сухого озонения пробы хотя и усложняет процедуру подготовки, однако, благодаря снижению матричных эффектов, связанных с органической основой анализируемого объекта, значительно упрощает проблему калибрования. Кроме того предварительное озонение дает возможность сформировать тонкий слой материала на поверхности подложки, что приводит к значительному снижению фонового сигнала и позволяет получить для ряда микроэлементов пределы обнаружения на уровне  $10^{-6}$  % масс. [92].

Для питьевой воды и жидких пищевых продуктов перспективным способом подготовки проб для РФА является сорбционное концентрирование микроэлементов с последующим анализом концентрата, оптимальный вариант которого - сорбционные фильтры, содержащие активные функциональные группы (например, аминогруппы). Так, для концентрирования V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd применение аминарбоновых фильтров обеспечивает коэффициенты концентрирования порядка  $10^4$ , а пределы обнаружения микроэлементов соответствуют уровню нескольких микрограммов на 1 л [93]. Зарубежные и отечественные производители аналитических приборов успешно работают в области создания новой автоматизированной техники РФА [94].

Однако наиболее перспективным вариантом является РФА с применением синхротронного излучения (РФА СИ) с мощностью рентгеновского пучка на уровне  $10^{16}$  -  $10^{22}$  фотон/с·см<sup>2</sup>, который, благодаря линейно поляризованному излучению, обеспечивает наименьший по сравнению с дру-

гими источниками фон. К сожалению, этот метод, как и ИНАА, относится к дорогостоящим и малодоступным, но при этом обеспечивает пределы обнаружения на уровне 1 нг/г и даже ниже [95].

Исключительными возможностями для определения следовых содержаний микроэлементов в образцах различной природы обладает *масс-спектрометрический метод с изотопным разбавлением* (МС ИР). Одним из бесспорных достоинств метода является возможность безэталоного анализа, поэтому при создании стандартных образцов состава его применяют как реперный [96]. Кроме того, пределы инструментального обнаружения в прямом варианте соответствуют концентрациям на уровне ppb. Так, в рамках программы банка образцов сравнения Германии при определении Tl, Cu, Pb, Cd и Zn в гомогенизированных биологических материалах с применением МС ИР с термическим источником ионизации установлена возможность надежного определения микроэлементов при их содержаниях в биологических образцах на уровне микрограммов на 1 кг [97]. Применение индуктивно связанной плазмы (ИСП) в качестве источника ионов для масс-спектрометрического анализа эффективно в сочетании с так называемой "мокрой" подготовкой пробы, при которой анализируемым объектом является раствор. Процедура переведения в раствор может быть с успехом активизирована наложением микроволнового поля [98, 99]. Авторами [100] исследовано усиливающее и депрессирующее влияние углеродсодержащих добавок на величины аналитических сигналов в ИСП МС. Применение микроцентрического распылителя позволяет снизить расход образца и существенно уменьшить межэлементные влияния, позволяя проводить, например, прямое определение редкоземельных элементов в вине без предварительного концентрирования [101], а также в листьях чая после микроволновой минерализации и разбавления [102]. Определение Cd, Cr, Fe и Pb в зернах риса на уровне содержаний ниже ppb методом ИСП МС ИР после переведения в раствор и отделения Са с целью создания стандартных образцов состава представлено в [103].

Оригинальным представляется ИСП МС анализ с прямым вводом твердых растительных проб в электротермический испаритель типа "лодочка в трубке" [104]. Техника введения стабилизированной суспензии твердой пробы в плазму горелки с последующим МС детектированием позволяет определять в растительных образцах до 24 элементов одновременно на уровне 0,1 ppb - 0,5 ppm [105].

Применение *индуктивно связанной плазмы как источника возбуждения спектров в атомно-эмиссионном анализе* (ИСП АЭС) является прогрессивным шагом вперед в развитии многоэлементных методов анализа пищевых продуктов. Благодаря высокой экспрессности он с успехом используется как в прямом варианте [106 - 110], в том числе в сочетании с электротермической атомизацией (ЭТА ИСП АЭС), так и в сочетании с различными способами подготовки пробы, о которых говорилось выше [111 - 123]. Исследования, проведенные авторами [124] методом ИСП АЭС, показали, что при введении Mn в компост для выращивания грибов наблюдается эффект повышения урожайности, в то время как Cd полностью подавляет их рост. Особый интерес представляет прямое введение в плазму суспензии

анализируемого материала, содержащего твердые частицы размером от 1 до 10 мкм [125].

*Метод атомно-абсорбционного анализа* в пламенном и электротермическом вариантах (ААС, ЭТА ААС) получил, пожалуй, самое широкое распространение в практике элементного анализа пищевых продуктов благодаря экспрессности, высокой чувствительности и воспроизводимости. При этом используются различные способы введения пробы в пламя или графитовую кювету: раствор после минерализации, суспензия анализируемого образца в соответствующем растворителе, твердая проба, газообразная форма определяемого элемента (метод генерации гидридов), для чего используются различные конструкции распылителей: ультразвуковые, высокого давления и др. В литературе представлено большое количество публикаций, связанных с пламенным и ЭТА ААС различных типов пищевых продуктов после предварительного переведения пробы в раствор (разложения, минерализации) [126 - 129]. В [130] представлена методика определения селена после его соосаждения с нитратом палладия, играющего роль модификатора. Для рутинного анализа пищевых продуктов после минерализации авторами [131] рекомендована так называемая быстрая программа для электротермического атомизатора, которая обеспечивает протекание всего цикла "сушка - атомизация - чистка" в течение времени  $< 1$  мин, в результате чего для Cr, Cu, Mo, Ni и Pb обеспечивается воспроизводимость на уровне 2,2%.

Современные тенденции в развитии ААС пищевых продуктов связаны с устранением или упрощением процедуры подготовки пробы, например, путем прямого введения в атомизатор суспензии анализируемой пробы (slurry technique). Прямое введение пробы в источник возбуждения сигнала привлекательно не только из-за отсутствия дополнительных стадий анализа, но и с позиции его правильности. Источники систематической погрешности анализа за счет потерь при минерализации на примере определения Cd в растительных материалах анализируют авторы [132]. Прямой анализ становится все более и более популярным благодаря простоте и экспрессности. Как правило, для получения суспензии применяют лишь эмульгаторы и специальные добавки, предотвращающие образование пены, а затем суспензия напрямую вводится в атомизатор или горелку [133 - 135]. Нередко используется прямое ЭТА ААС определение многоэлементов в золе пищевых продуктов в присутствии модификаторов матрицы (например, Cr, в [134]).

Существенную роль в процедуре пробоподготовки играет способ гомогенизации образца (механический, ультразвуковой и т. п.), а также временной интервал между диспергированием и вводом пробы в атомизатор, который должен быть минимальным и постоянным. Проблемы анализа суспензии с применением ЭТА ААС обсуждаются в [136]. Авторы [137] приходят к заключению, что перспективным является автоматический режим ввода с одновременным диспергированием, примененный ими для определения селена в пшеничной муке.

Межэлементные и матричные эффекты могут быть с успехом элиминированы благодаря использованию различных химических модификаторов, а

также дейтериевой [138] или зеэмановской коррекции фона [139], в ряде случаев могут применяться химические методы разделения-выделения и концентрирования определяемых элементов (аналитов). Так, например, в [140, 141] описано прямое с применением палладиевого модификатора ЭТА ААС определение Fe и Zn в зернах риса, суспензированного в воде на уровне ppm, а также Cd в масле и жире на уровне 0,4 ppb. Для ААС с электротермической атомизацией определения Cu в молоке после отделения казеина ультрацентрифугированием в качестве модификатора применяли нитрат магния и Triton X как стабилизатор эмульсии [142]. Прямой ЭТА ААС [используют  $Ni(NO_3)_2$  в качестве модификатора матричных влияний] применяют для определения As, Pb, Cd и Sn в фруктовых и овощных соках, в молоке, соевых и газированных напитках [143], а также для определения As и Sb в вине (нитрат палладия как модификатор) [144].

Представляет интерес пламенный вариант ААС многоэлементного анализа различных пищевых продуктов с применением техники распыления микрообъекта (10 мкг) пробы после минерализации [145]. В качестве атомизатора наряду с графитовой печью используют также проволочные спирали из тугоплавких металлов (например, вольфрама) в сочетании с предварительным концентрированием упариванием (питьевая вода), сорбцией на Chelex-100 или активированном угле с последующим элюированием (соки и вина) [146].

Одним из самых перспективных направлений современного элементного анализа является *анализ в потоке* (проточно-инжекционный анализ), при этом возможны различные варианты сочетания приемов разложения, концентрирования, разделения с последующим инструментальным определением, чаще всего ААС, ЭТА ААС и ИСП АЭС [147 - 151]. Оригинальная методика предложена авторами [148] для определения Al в моллюсках, согласно которой разложение суспензии пробы проводилось в потоке проточно-инжекционной системы с помощью спирали, помещенной в микроволновую печь, дальнейший транспорт пробы в графитовой атомизатор осуществлялся автосэмплером (рис. 2.6). Аналогичная система предложена для определения Al во фруктовых соках [152]. Сочетание экстракционного концентрирования с последующим ААС экстракта в пламени сравнительно редко используется для определения следов элементов в различных продуктах питания, так как связано, как правило, с громоздкой процедурой подготовки проб, однако вариант экстракции "в каплю", примененный японскими авторами для определения Cu, Co и Ni [150], а также Pb в растительных образцах [153], представляется оригинальным, так как позволяет существенно снизить пределы обнаружения определяемых элементов благодаря высоким коэффициентам концентрирования.

Сравнительно редко в практике анализа пищевых продуктов применяется *атомно-флуоресцентный анализ (АФА)*, обеспечивающий традиционно более низкие пределы обнаружения, чем атомно-абсорбционный анализ. Метод АФА связан с необходимостью предварительного перевода пробы в растворенное состояние, что усложняет процедуру анализа. Авторами [154] метод атомно-флуоресцентного анализа с вольфрамовой

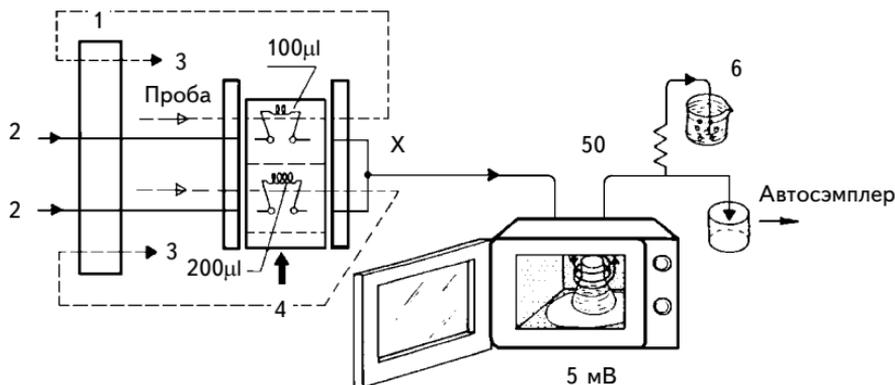


Рис. 2.6. Проточно-инжекционная система для разложения моллюсков:

1 - перистальтический насос; 2 - раствор-носитель; 3 - слив; 4 - инжектор; 5 - микроволновая печь; 6 - реактор

спиралью в качестве атомизатора применен для определения Cu, Zn, Pb и Cd в пшенице и картофеле после автоклавной минерализации проб, при этом обеспечивались пределы обнаружения элементов на уровне ррб.

Среди всех определяемых микроэлементов одним из важнейших экотоксикантов является ртуть. Для определения Hg традиционно применяется метод генерации "холодного пара" в сочетании с атомно-абсорбционным детектированием. Процедура анализа, как правило, включает микроволновое или (и) "мокрое" разложение анализируемого материала с последующим восстановлением Hg<sup>0</sup> различными восстановителями (SnCl<sub>2</sub> и др.) и ААС. При этом достигаются пределы обнаружения на уровне 1 нг/г. Оригинальная методика прямого определения ртути в твердых образцах пищевых продуктов (хлопьях, сухом молоке, рыбе) с применением анализатора АМА-254 предложена авторами [155]: холодный пар ртути генерировали в процессе каталитического термического разложения пробы в трубчатом реакторе при t = 750° С и улавливали в золотом амальгаматоре, из которого потом при нагревании транспортировали током кислорода в кварцевую измерительную кювету, при времени анализа 10 мин предел обнаружения составил 0,5 ррб.

Проблема правильности определения ртути в продуктах моря (в том числе в стандартных образцах состава) обсуждается в работе [156]. Авторы приходят к выводу, что метод генерации паров ртути с последующим ААС обеспечивает наилучшие метрологические характеристики в сочетании с "мокрым" разложением пробы по сравнению с микроволновым.

Метод генерации летучих соединений широко применяется для выделения и концентрирования гидридообразующих элементов, а именно As, Se, Pb, Sn и др. Техника генерации гидридов (ГГ) хорошо сочетается в режиме

on-line с пламенным и электрометрическим вариантами ААС [157], а также с ИСП АЭС [158]. Для определения селена в пищевых продуктах применяется метод ЭТА ААС с дейтериевой коррекцией фона после разложения пробы и выделения селена [159], однако несомненно более экспрессным является метод ГГ ЭТА ААС, особенно в сочетании с микроволновой минерализацией пробы [160]. Определение гидрообразующих элементов (As, Sb, Bi, Pb, Sn, Se, Te) в винах и напитках отражено в обзоре [161]. Авторами [162] предложен прямой ГГ ЭТА ААС метод определения абсолютного содержания 39 пг сурьмы в вине в режиме заданной программы для графитового атомизатора с зеэмановской коррекцией фона в присутствии модификатора матричных эффектов. Кроме гидридов применяются также летучие алкильные производные металлов, хотя и значительно реже: высокочувствительный метод определения Pb на уровне 20 мкг/л в растительных продуктах после минерализации основан на генерации этильных соединений свинца после реакции с тетраэтилборатом с последующей ААС с применением кварцевого атомизатора [163].

Современные методы элементного анализа питьевых вод и биологических объектов представлены в обзоре Z.A. Grosser [164]. Критический анализ атомно-спектральных методов определения мышьяка в пищевых продуктах дан в [165].

Одним из существенных достоинств метода ГГ является возможность дифференцировать гидриды одного и того же элемента в зависимости от его химического окружения (вещественный анализ), хотя гораздо чаще для определения химических форм элементов применяют сочетание *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ) и ГГ. Так, в [166] приведен пример определения суммарного содержания мышьяка и арсенобетаина в морских продуктах методом ГГ ААС, основанным на избирательном элюировании арсенобетаина после разделения на хроматографической колонке Hamilton PRP X-100. Определению химических форм селена в биологических материалах и объектах окружающей среды посвящен обзор [167]. Авторы [168] для определения химических форм мышьяка в рыбе использовали обращенно-фазную ион-парную ВЭЖХ с ИСП АЭС в качестве детектора, при этом для арсенобетаина, арсенохолина, арсенита, арсената, диметиларсината и монометиларсенита достигнуты абсолютные пределы обнаружения на уровне 100 - 130 нг.

Очень перспективный для определения химических форм элементов и сравнительно недавно применяемый капиллярный электрофорез был предложен в [169] для определения этил-, метил-, фенил- и неорганических соединений ртути после предварительной дериватизации в комплексы с цистеином. Среди новых оригинальных разработок в этой области (сочетание капиллярной газовой хроматографии и микроволновой плазмы) данный метод применялся для определения алкильных производных свинца в вине и растениях на уровне ультраследов - 60 - 90 фг ( $10^{-15}$  г) [170]. Классический вариант вещественного неорганического анализа - сочетание газовой хроматографии с пламенной ААС после предварительного выделения определяемых соединений - реализован, например, при определении органических производных олова в пиве и вине [171].

Проблема анализа на уровне химических форм элементов безусловно представляется более важной, чем определение суммарной концентрации, так как дает представление об истинной токсичности компонента и позволяет судить о процессах трансформации вещества. Однако решение этой проблемы является сложной задачей, поэтому вещественному анализу неорганических соединений на уровне следовых концентраций в пищевых продуктах посвящены лишь единичные публикации. В этой связи особое значение приобретают исследования, связанные с межлабораторным анализом на уровне химических форм элементов. Так, например, в [172] обсуждаются результаты определения химических форм мышьяка в морских продуктах в рамках межлабораторного эксперимента с целью создания стандартных образцов состава. Для определения химических форм мышьяка использовали обращенно-фазную ВЭЖХ с ИСП АЭС в качестве детектора.

Особое место в определении ультранизких концентраций элементов (на уровне ppb и ниже) в объектах различной природы, в том числе в пищевых продуктах, принадлежит *электрохимическим методам анализа*, причем *метод инверсионной вольтамперометрии* (ИВА) уже широко применяется для определения микроэлементов в пищевых продуктах. Однако метод ИВА, в основе которого лежат вполне конкретные Red/Ox реакции, предъявляет достаточно жесткие требования к качеству подготовки пробы, обеспечивающей существование конкретной химической формы определяемого элемента (аналита). Поэтому наряду с традиционно применяемыми способами подготовки проб пищевых продуктов (озоление, минерализация) проводится разрушение прочно связанных комплексов, приводящее к образованию простых ионов (ультрафиолетовое облучение), при этом мешающее влияние посторонних ионов устраняется путем маскирования. В качестве катодов используют пленочные Au, Hg и др., а также графитовые и стеклографитовые электроды. В работах [173 - 180] описаны методы электрохимического определения Cu, Pb, Zn, Hg, As и др., а также представлены методики одновременного определения Zn, Cd, Pb и Cu в различных пробах после минерализации и без предварительной пробоподготовки (после деаэрации) [180] с накоплением на ртутном капельном электроде. В [181 - 182] описано определение Mo в растительной пище методом адсорбционно-каталитической инверсионной вольтамперометрии с предварительным адсорбционным концентрированием на ртутно-капельном электроде при потенциале 0,1 V (предел обнаружения составил 0,1 нг). Значительно реже применяются полярографические методы анализа, в основном в варианте каталитической полярографии, в т. ч. дифференциально-импульсной [183, 184]. В [185] представлена методика адсорбционно-хронотенциометрического определения ультраследовых содержаний меди в различных пищевых продуктах после предварительного разложения и концентрирования. Многоэлементный анализ с применением потенциометрической вольтамперометрии для определения Cd, Cu, Pb и Zn в различных продуктах (растительные масла, сахар, чай) рассмотрен в [186].

Несмотря на бесспорное лидерство экспрессных многоэлементных инструментальных методов в анализе пищевых продуктов используют и традиционные *фотоколориметрические методики* (прямые и косвенные) для определения отдельных элементов, которые, как правило, связаны с дли-

тельной подготовкой проб, однако их доля в общем количестве публикаций не превышает 2 - 3%. Методические рекомендации по определению Sn, Cu, Se, Mo, Al, Ni представлены в [187 - 193].

Современной версией фотоколориметрического метода является *спектрофотометрический анализ в потоке*, сочетающий концентрирование на сорбционной колонке по типу on-line с фотометрической реакцией в капиллярной спирали (определение Pb и Cd в пищевых продуктах [194 - 196]). Аналогичная проточно-инжекционная система применялась для определения Fe [195]. В [197] представлена методика проточно-инжекционного спектрофотометрического определения Mo в растительных образцах, основанная на каталитической реакции окисления иодид-иона перекисью водорода в присутствии Mo (IV). Для определения Co в растительных продуктах после сухого озоления применяли спектрофотометрическое детектирование образующегося в потоке комплекса с нитрозо-Р-солью [198].

Еще реже для определения элементного состава пищевых продуктов применяются *флуориметрические методы*, однако в ряде случаев именно они обеспечивают пределы обнаружения на уровне ниже 1 мкг/кг. В обзоре [199] обобщены данные по флуориметрическому определению селена в пищевых продуктах с применением 2,3-диаминонафталина для получения флуоресцирующего соединения. Альтернативные методы определения Se рассмотрены в [200]. Благодаря простоте и доступности оборудования для флуориметрического анализа разработанный НПФ АН "Люмэкс" (Санкт-Петербург) флуориметр "Флюорат 02" и методическое обеспечение к нему для анализа пищевых продуктов рекомендованы на территории России для целей санитарного контроля продуктов питания [201].

Одним из важнейших вопросов элементного и вещественного анализа является вопрос о достоверности аналитической информации. Не случайно в современной литературе по анализу пищевых продуктов он остается приоритетным и широко обсуждается на разных уровнях, оставаясь главным в контроле качества последних. Прямой путь оценки достоверности полученной информации - анализ стандартных образцов состава. Этот путь наиболее предпочтителен, но не всегда возможен из-за недоступности или отсутствия последних. Базовый метод, позволяющий судить о систематической погрешности того или иного аналитического метода - межлабораторный анализ, который, кстати, является основным при создании стандартных образцов состава. Вопросам межлабораторного анализа, а также проблеме качества стандартных образцов состава пищевых продуктов посвящены работы [202 - 206]. Важный вопрос о выборе критериев для создания стандартных образцов состава пищевых продуктов с позиции унификации матрицы для определения суммарного содержания элементов и их химических форм рассмотрен в [207].

Проблема достоверности и качества аналитической информации о составе пищевых продуктов обсуждена в обзоре [208]. Безусловно, представляют интерес результаты межлабораторного анализа стандартных образцов состава, которые представлены в [209] для ААС, ЭТА ААС, ИСП АЭС, ГГ ААС и других методов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Антропогенная нагрузка на окружающую среду в промышленно развитых регионах мира ведет к постоянному увеличению в различных её компонентах большого числа разнообразных загрязняющих веществ, многие из которых являются токсичными. Миграция этих чужеродных живым организмам соединений и их неизбежный перенос по трофическим (пищевым) цепям выросли до уровней, угрожающих здоровью настоящего и будущих поколений. Среди неорганических соединений это, так называемые тяжелые металлы, подразделяемые отечественным ГОСТом [9, 25] по степени опасности на три класса:

I класс опасности: ртуть, кадмий, свинец, цинк, бериллий, мышьяк и селен;

II класс опасности: кобальт, хром, медь, молибден, никель;

III класс опасности: ванадий, барий, вольфрам, марганец, стронций.

Следует подчеркнуть условность используемого в настоящее время термина "тяжелые металлы", так как в эту группу часто включается мышьяк, являющийся типичным металлоидом, то есть химическим элементом занимающим промежуточное положение между металлами и неметаллами. То же самое относится и к бериллию, распространение которого в земной коре значительно меньше, чем у других отмеченных выше металлов, а определение его в объектах окружающей среды в большинстве аналитических лабораторий связано с определёнными трудностями.

По мнению некоторых аналитиков, альтернативным является термин "элемент". Термин "микроэлемент" (англ. эквивалент - "microelement" и "trace element") употребляется в тех случаях, когда содержание элемента в анализируемых объектах составляет 0,01% (100 ppm) и ниже.

Степень загрязнения окружающей среды неразрывно связана с проблемой качества пищевых продуктов, являющихся основным источником поступающих в организм элементов-экоотоксикантов. В связи с этим, начиная с 60-х годов XX столетия, интенсивно проводились исследования продуктов на содержание металлов (а также металлоидов и неметаллов) и возможной опасности их для здоровья человека. Обнаружено, что неконтролируемые загрязнения пищевых продуктов некоторыми металлами и/или их соединениями вызывают серьезные заболевания людей. Этим обусловлено появление в ряде стран, и в том числе и в России, законов и нормативных актов, устанавливающих предельные содержания токсичных элементов (или тяжелых металлов) в основных продуктах питания. Отметим, что и в Новосибирской области в 1998 году подготовлен региональный

проект "Закона о качестве сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов", в создании которого участвовал один из авторов данного обзора.

Проблема аналитического контроля содержания токсичных химических элементов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах крайне актуальна. В обзоре мы попытались кратко представить современные аналитические методы определения различных химических элементов (большая часть которых относится к тяжелым металлам). Для многих рядовых лабораторий не все представленные в обзоре методы доступны, однако крайне полезно знать об их существовании. Несомненно, многие проблемы аналитического определения разнообразных неорганических и органических загрязнений окружающей среды доступны лишь мощным аналитическим центрам, оснащенным современными, измерительными приборами, компьютерным и программным обеспечением. Решение многих проблем, связанных с безопасностью пищевых продуктов, диктует необходимость создания в каждом крупном регионе подобных хорошо оснащенных центров.

## Приложение

### Т а б л и ц а 1

Допустимые остаточные количества (ДОК) некоторых химических элементов в основных группах пищевых продуктов, мг/кг [80, с. 403]

Элемент	Рыбо-продукты	Мясо-продукты	Молочные продукты	Хлебные продукты	Овощи	Фрукты	Соки, напитки
Hg	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,05
Cd	0,1	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
Pb	1,0	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,4
As	1,0	0,5	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2
Cu	10,0	5,0	0,5	5,0	10,0	10,0	5,0
Zn	40,0	40,0	5,0	25,0	10,0	10,0	10,0
Fe	30,0	50,0	3,0	50,0	50,0	50,0	15,0
Sn	200,0	200,0	100,0	-	200,0	200,0	100,0
Sb	0,5	0,1	0,05	0,1	0,3	0,3	0,3
Ni	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,3
Cr	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Al	20,0	10,0	1,0	20,0	30,0	20,0	10,0
Se	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

### Т а б л и ц а 2

Предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в пищевых продуктах [80, с. 404 - 406]

Продукты	ПДК, мг/кг
1	2
Зерно, мука, крупы продовольственные	Ртуть, свинец 0,01
Мясо и птица (мороженные), мясопродукты	Ртуть 0,03, свинец 0,5
Рыба и рыбопродукты	Свинец, мышьяк 1,0
Рыба океанская морская (за исключением крупных тунцов)	Ртуть 0,4
Тунцы, киты	Ртуть 0,7
Рыбы пресноводные: нехищные виды	Ртуть 0,3
хищные виды	Ртуть 0,6
Консервы из морских и пресноводных рыб (за исключением тунцов)	Ртуть 0,3
Консервы из тунцов	Ртуть 0,7

1	2
Моллюски и ракообразные	Ртуть 0,2
Молоко и молочные продукты	Ртуть 0,005
	Свинец 0,05
	Кадмий 0,01
Фрукты, цитрусовые, овощи свежие, замороженные, сухие*	Свинец 0,7 - 0,5
	Мышьяк 0,2
Фруктовые соки, компоты	Свинец 0,4
	Мышьяк 0,2
	Медь 5,0, кадмий 0,02
Жиры и масла	Свинец 1,0
	Кадмий 0,05**
	Медь** 0,5 (жиры животные)
	Медь** 0,4 (жиры растительные)
	Медь** 0,1 (растительное масло, маргарин)
	Цинк** 10,0 (масло, растительный маргарин)
Сахар	Свинец** 1,0
Соусы (кетчуп)	Мышьяк** 1,0
Продукты, законсервированные в жестяную тару	Свинец** 3,0
	Олово 100 - 200
Зерно для детского и диетического питания (рис, овёс, гречиха, кукуруза)	Ртуть 0,01, свинец 0,2
	Кадмий 0,02, медь 5,0
	Цинк 25,0
Молотые продукты для детского и диетического питания (крупа, мука, толокно)	Ртуть 0,01, свинец 0,2
	Кадмий 0,02, медь 4,0
	Медь 10,0 (гречневая)
	Цинк 20,0
Продукты для детского и диетического питания**	Ртуть 0,005, свинец 0,1
	Кадмий 0,01, медь 2,0
	Цинк 5,0
Продукты питания для детей** на фруктовой и овощной основах	Ртуть 0,01, кадмий 0,03
	Мышьяк 0,1, медь 0,5
	Цинк 30,0
Алкогольные напитки	Свинец 0,3, кадмий** 0,05
Безалкогольные напитки	Свинец 0,4
Соевые белки	Ртуть 0,03, кадмий 0,2
	Свинец 2,0, цинк 60,0
	Мышьяк 1,0, медь 30,0

\* Концентрации приводятся в пересчёте на свежие.

\*\* Данные бывших стран СЭВ.

Т а б л и ц а 3

Допустимые нормы содержания тяжелых металлов и мышьяка  
в плодовоовощном сырье при производстве продуктов для детского  
питания [80, с. 404]

Элемент	Содержание, % не более	
	Овощное сырье	Фруктовое сырье
Медь	0,001	0,001
Свинец	0,00004	0,00005
Цинк	0,001	0,001
Мышьяк	0,00002	0,00002

Т а б л и ц а 4

Предельно допустимые концентрации некоторых химических  
элементов в питьевых минеральных водах [80, с. 407]

Химический элемент	ПДК, мг/л
Ртуть	0,02
Свинец	0,3
Ванадий	0,4
Хром	0,5
Селен	0,05
Мышьяк*	
для лечебно-столовых вод	1,5
для лечебных вод	3,0

\*В водах, в которых мышьяк является основным лечебным фактором, допускается присутствие больших его количеств, но для разлива в бутылки такие воды непригодны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров В.И. Проблемы безопасности пищевых продуктов // Пищ. пром-сть. - 1996. - № 2. - С. 26 - 27.
2. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: Пер. с англ. / Ред. Х. Зигель. - М.: Мир, 1993. - 366 с.
3. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. - М.: Агропромиздат, 1985. - 183 с.
4. Кузубова Л.И. Токсиканты в пищевых продуктах: Аналит. обзор. - Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1990. - 127 с.
5. Трахтенберг Н.М., Колесников В.С., Луковенко В.П. Тяжелые металлы во внешней среде: современные гигиенические и токсикологические аспекты. - Минск: Новука і тэхніка, 1994. - 255 с.
6. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, № 4. - С. 384 - 397.
7. Сталтс В.Дж. Опасности питательных веществ // Безвредность пищевых продуктов. - М.: Агропромиздат, 1986. - С. 66 - 134.
8. Микроэлементы в питании человека: Докл. Комис. экспертов ВОЗ. - М.: Медицина, 1975. - 74 с.
9. ГОСТ 26927-86 - ГОСТ 26935-86. Сырье и продукты пищевые: Методы определения токсичных элементов. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 85 с.
10. Тутельян В.А., Бондарев Г.П., Мартинчик А.Н. Питание и процессы биотрансформации чужеродных веществ. - М.: ВИНТИ, 1987. - 210 с. - (Итоги науки и техники / ВИНТИ. Сер. Токсикология, т. 15).
11. Loon J.C. van. Selected Methods of Trace Metal Analysis: biological and environmental samples. (Ser. Chem. Analysis, vol. 80). - N.Y., etc.: A.Wiley - Interscience Publ., 1985. - 360 p.
12. Хакимов Х.Х., Татарская А.З. Периодическая система и биологическая роль элементов. - М.: Медицина, 1985. - 186 с.
13. Киприянов Н.А., Устюгов Г.П., Киприянова Н.И. Состояние и перспективы контроля содержания тяжелых металлов в питьевой воде, сырье, пищевых продуктах и атмосферном воздухе. - М.: АгроНИИТЭИПП, 1991. - Вып. 2. - С. 1 - 32. (Сер. 14. Обзорная информация)
14. Nriagu J.O., Pasyna J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals // Nature. - 1988. - Vol. 333, № 6169. - P. 134 - 139.
15. Тяжелые металлы в окружающей среде и их влияние на организм / Р.С. Гильденскиольд, Ю.В. Новиков, Р.С. Хамидулин и др. // Гигиена и санитария. - 1992. - № 5 - 6. - С. 6 - 9.
16. Давыдова С.А. Тяжелые металлы // Зеленый мир. - 1994. - № 3. - С. 11.
17. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва - растение. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 151 с.
18. Phipps D.A. Metal and Metabolism. - Oxford: Clarendou press, 1976. - 134 p.

19. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. Механизмы токсикологического действия неорганических соединений. - М.: Медицина, 1989. - 272 с.
20. Методические рекомендации по определению реальной нагрузки на человека химических веществ, поступающих с атмосферным воздухом, водой и пищевыми продуктами. - М.: Минздрав СССР, 1986. - 46 с.
21. Оксенгеллер Г.И. Яды и организм. Проблемы химической опасности. - СПб.: Наука, 1991. - 32 с.
22. Гобович Р.Д., Припутина Л.С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. - Киев: Здоровье, 1997. - 248 с.
23. Курляндский Б.А., Шитиков В.К., Тихонов В.Н. Прогнозирование значений ПДК, других нормативов методом регрессивного анализа с использованием информационно-поисковой системы // Гигиена и санитария. - 1986. - № 8. - С. 63 - 65.
24. Трахтенберг Н.М., Тимофиевская Л.А., Квятковская Н.Я. Методы изучения хронического действия химических и биологических загрязнителей. - Рига: Зинатне, 1987. - 172 с.
25. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. - М.: Минздрав СССР, 1986. - 11 с.
26. Киприянов Н.А., Устюгов Г.П., Фролова С.С. Контроль содержания тяжелых металлов при оценке качества сырья и пищевых продуктов. - М.: АгроНИИТЭИПП, 1990. - Вып. 1. - С.1 - 28. - (Сер. 14).
27. Безвредность пищевых продуктов: Пер. с англ. / Под ред. Г.Р. Робертса. - М.: Агропромиздат, 1986. - 287 с.
28. Росивал Л., Эмгст Р., Соколай А. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах. - М.: Лег. пром-сть, 1982. - 264 с.
29. Ртуть: Докл. ООН, ВОЗ. - Женева: ВОЗ, 1979. - 149 с. - (Критерий санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1).
30. Трахтенберг Н.М., Коршун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). - Киев: Высш. шк., 1990. - 232 с.
31. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, № 1. - С. 116 - 123.
32. Свинец: Докл. ООН, ВОЗ. - Женева: ВОЗ, 1980. - 193 с. - (Критерий санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 3).
33. Тутельян В.А. Вредные вещества пищевых продуктов и степень их опасности для здоровья человека // Оценка загрязнения пищевых продуктов микотоксинами: Сб. учеб.-метод. материалов. - М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1985. - 229 с.
34. Cadmium in der Umwelt // Galvanotechnik. - 1988. - Bd 79, № 12. - S. 166 - 167.
35. Fox M.R. Nutritional factors that may influence bioavailability of cadmium // J. Environ. Qual. - 1988. - Vol. 17, № 2. - P. 175 - 180.
36. Trace substances environmental health, 21: Proc. Univ. Mo., 21-t Ann.Conf., St. Louis, May 25 - 28, 1987 Columbia, Mo.: Univ. Missouri, 1987. - XVI. - 617 p.
37. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. - М.: Наука, 1990. - 279 с.
38. Dieter H.H. Biochemische Essentialitat and toxikologic von Kupfer // Off. Gesundheitsw. - 1989. - Bd 51, № 5. - S. 222 - 227.
39. Скурихин Н.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика: Справ. изд. - М.: Высш. шк., 1991. - 288 с.
40. Скурихин Н.М. Методы определения микроэлементов в пищевых продуктах // Методы анализа пищевых продуктов (Проблемы аналит. химии. Т. 8.) / Ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленький. - М.: Наука, 1988. - С. 132 - 152.
41. Культура питания: Энцикл. справ. / Под. ред. И.А. Чаховского. - 2-е изд. - Минск, 1992. - 541 с.
42. Смоляр В.Н. Гипо- и гипермикрозлементозы. - Киев: Здоровье, 1989. - 152 с.

43. Haberle M. Nickelallergie - Indication and Durehfuhrung einer nickelarmen Diat // Ernahr. - Umschau. - 1987. - Bd 34, № 2. - S. 48 - 52.

44. Toran A.A., Saez B.R., Rovira F.R.N. Funcienes en el organismo e importancia en alimentacion // Alimentaria. - 1987. - Vol. 24, № 184. - P. 51 - 54.

45. Cullem W.R., Reimer K.J. Arsenic speciation in the environment // Chem. Rev. - 1989. - Vol. 4. - P. 713 - 764.

46. Вредные вещества в промышленности: Т. 3: Неорганические и элементоорганические соединения. - Л.: Химия, 1977. - 608 с.

47. Treier S., Klathe R. Aluminiumgehalte in Lebensmitteln // Ernahr. - Umschau. - 1988. - Bd 35, № 9. - S. 307 - 312.

48. Jones J.M. Aluminium in the diet or cookware. Cause for concern // Cereal Foods World. - 1989. - Vol. 34, № 9. - P. 706, 708.

49. Palme N. Temper concern with caution // Search. - 1989. - Vol. 20, № 6. - P. 183 - 185.

50. Ashton J.F., Ronald L.S. Aluminium and health, the risks of dietary alumium // ibid. - P. 180 - 182.

51. Bishop N., Mograw M., Ward N. Alumium in infant formulars // Lancet. - 1989. - № 8636. - P. 490.

52. Prescott A. What's the harm in aluminium? // New sci. - 1989. - Vol. 121, № 1648. - P. 58 - 62.

53. Iyengar G.V. Nutritional chemistry of chromium // Sci. Total Environ. - 1989. - Vol. 86, № 1 - 2. - P. 69 - 74.

54. Хром: Совместное издание ЮНЕП, МОТ и ВОЗ: Пер. с англ. - М.: Медицина, 1990. - 168 с. (Сер. Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ; 61 с. Международная программа по химической безопасности).

55. Селен - Женева: ВОЗ, 1989. - 270 с. (Сер. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 58)

56. Abdulla M., Chmielnicka Y. New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals // Biol. trace elem. res. - 1989. - Vol. 12, № 23. - P. 25 - 53.

57. Химический состав пищевых продуктов: Справ. табл. содержания пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под. ред. акад. Н.А. Покровского. - М.: Пищ. пром-сть. - 1976. - 228 с.

58. Кузьмин Н.М. О построении схем анализа // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, № 3. - С. 262 - 269.

59. Нейман Е.Я., Меркушев В.А. Химико-аналитические измерения и их метрологическое обеспечение // Там же. - № 1. - С. 40 - 43.

60. Кузьмин Н.М. Пробоподготовка при анализе объектов окружающей среды // Там же. - № 2. - С. 202 - 210.

61. Анализ объектов окружающей среды / Н.Н. Назаренко, Ю.Т. Сотсков, И.В. Кислова, А.В. Горбунов // Обзор. информ. ВНИИ ВИЭМС. - М.: ВИЭМС, 1989. - Вып. 4. - 91 с.

62. Стандарт СЭВ 4877-84. Продукты пищевые. Методы минерализации проб перед определением содержания тяжелых металлов. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 6 с.

63. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. - М.: Химия. - 1984. - 432 с.

64. Упор Э., Мосхи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. - М.: Мир, 1985. - 359 с.

65. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. Е.Н. Дороховой, Г.В. Прохоровой. - М.: Мир, 1989. - 608 с.

66. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектро-

метрии: Обзор / Н.Ф. Бейзель, Ф.Н. Дааман, Г.Р. Фукс-Поль, И.Г. Юделевич // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - С. 1254 - 1278.

67. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой: Пер. с англ. Н.Н. Гулько / Под. ред. В.Б. Белянина. - М.: Наука, 1998. - 288 с.

68. Мицуике А. Методы концентрирования элементов при неорганическом анализе: Пер. с англ. - М.: Химия, 1986. - 152 с.

69. Москвин Л.Н., Царицина Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. - Л.: Химия, 1991. - 256 с.

70. Теория и практика экстракционных методов / Под. ред. И.П. Алимарина, В.В. Багреева. - М.: Наука, 1985. - 272 с.

71. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структура, применение / Под. ред. Ф. Фегтлс, Э. Вебера. - М.: Мир, 1988. - 11 с.

72. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т. 50, № 5. - С. 484 - 491.

73. Use of new chelate sorbents, membrane and electrochemical methods for metals preconcentration and separation in neutron activation analysis / V.P. Kolotov, N.N. Dogadkin, G.J. Tsysin et al. // Там же. - 1994. - Т. 49, № 1. - С. 45 - 53.

74. Максимова И.М., Маросанова Е.И. Сорбция кобальта (II) на гидрофобном силикгеле С<sub>16</sub>, модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и ее использование для одновременного определения кобальта (II) и никеля (II) в системах проточного анализа // Там же. - № 6. - С. 602 - 606.

75. Хизанишвили Н.Н., Оладко В.Д. Минерализация биологических материалов с помощью ультразвука. Методы анализа пищевых продуктов // Проблемы аналитической химии. Отв. ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленький. - М.: Наука, 1988. - Т. VIII. - С. 44 - 48.

76. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Атомно-абсорбционное определение токсичных и биологически активных микроэлементов в молокопродуктах с использованием ультразвука для ускорения минерализации // Журн. аналит. химии. - 1992. - Т. 47, № 7. - С. 1322 - 1327.

77. Использование ультразвука в химическом анализе / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, Л.П. Сидорова, Ю.М. Пискун // Там же. - 1994. - Т. 49, № 6. - С. 550 - 556.

78. Кузьмин Н.М., Кубранова И.В. Микроволновая пробоподготовка // Там же. - 1996. - Т. 51, № 1. - С. 44 - 48.

79. Пробоподготовка в микроволновых печах: теория и практика: Пер. с англ. / Под. ред. Р.М. Кингетона, Л.Б. Джесси. - М.: Мир, 1991. - 336 с.

80. Экологические аспекты экспертизы изобретений / Н.Г. Рыбальский, О.Л. Жакетов, А.Е. Ульянова, Н.П. Шепелев. - М.: ВИНТИ, 1989. - Ч. 1. - С. 403 - 407.

81. Pare J.R.J., Belanger J.M.R. Instrumental Methods in Food Analysis. - Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 1997. - P. 506.

82. Analysis and Control Methods for Food and Agricultural products. - Weinheim, Germany, 1996. - Vol. 2. - P. 599.

83. Instrumental neutron-activation analysis of essential and toxic elements in child and adolescent diets in the Chernobyl disaster territories of the Kaluga region / V.Y. Zaichick, A.F. Tsyb, E. Matveenko, I. Chemicheriko // Sci. Total Environ. - 1996. - Vol. 192, N 3. - P. 269 - 274.

84. Applicability of neutron activation analysis (NAA) in quantitative determination of some essential and toxic elements in food articles / M. Dermelj, V. Stibilj et al. // Z. Lebensm. - Unters. - Forsc. - 1996. - Bd 202, N 6. - S. 447 - 450.

85. Chatt A. Trace elements in foods and diets by neutron activation // 35<sup>th</sup> IU-PAC Congr., Istanbul, 1995. - P. 53.

86. Гуд Г.М., Кусков В.Н., Левицкая О.Н. Инструментальный НAA проб с различной массой и плотностью // Зав. лаб. - 1994. - N 9. - С. 23 - 25.
87. Analysis of toxic trace elements in see food samples by neutron activation / S. Sagmani, A.K. Wood et al. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. - 1993. - Vol. 169. - P. 255 - 258.
88. Колесов Г.М. Состояние и перспективы развития ядерно-физических методов анализа // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, N1. - С. 78 - 87.
89. Ревенко А.Г. Подготовка природных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергиям // Зав. лаб. - 1994. - N 1. - С. 16 - 29.
90. Kump P., Necemer M., Snajder J. Determination of trace elements in bee honey pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. - 1996. - Vol. 51B, N 5. - P. 499 - 507.
91. Guenther K., Bohlen von A., Strompen C. Element determination by total reflection X-ray fluorescence spectrometry at the initial step of element speciation in biological materials // Anal. Chim. Acta. - 1995. - Vol. 309, N 1 - 3. - P. 327 - 332.
92. Волков В.Ф., Аржанов И.Г., Семенова Е.В. Анализ микроэлементного состава крови и волос человека по третичным рентгеновским спектрам // Зав. лаб. - 1994. - N 12. - С. 23 - 25.
93. Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Шильников А.М. и др. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, N 1. - С. 166 - 175.
94. Хейн Х.Я. Рентгенофлуоресцентный анализатор Spectrace-5000 // Пищ. пром-сть. - 1992. - N 10. - С. 17 - 18.
95. Hoffmann P. Principles and applications of TXRF and SYXRF // 3<sup>rd</sup> Analytical Symposium ARGUS'94, Proceedings, September 5-9, 1994, Sumy, Ukraine. - 1994. - P. 19 - 26.
96. The International Measurement Evaluation Programme (IMEP-6) // Accred. Qual. Assur. - 1998. - Vol. 3. - P. 56 - 68.
97. Waidmann E., Emans H., Durbeck H.W. Trace elements of Ti, Cu, Pb, Cd and Zn in specimens of the limnic environment using isotope dilution mass- spectrometry with thermal ionization // Fresenius J. Anal. Chem. - 1994. - Vol. 350, N 4 - 5. - P. 293 - 297.
98. Masato J., Tabashi S., Shigeru A. Multi-element determination in various organs from a rat by an ICP MS // Winter Conf. Plasma Spectrochem., San Diego, Califa, Jan. 10 - 15, 1994. San-Diego, 1994. - P. 245 - 246.
99. Amano M., Stetzenbach D.J., Hodge V. Trace metals in the organs of fish from lake Mead by ICP MS // Ibid. - P. 250.
100. Stump S., Larsen E.H. Signal enhancements of arsenic, selenium and antimony species in ICP MS by carbon added as methanol, piridine or carbonate // ICP Inf. Newslett. - 1994. - Vol. 19, N 11. - P. 735.
101. Determination of rare-earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebuliser / S. Augagneur, B. Medina, J. Szpunar, R. Lobinski // J. Anal. At. Spectrom. - 1996. - Vol. 11, N 9. - P. 713-721.
102. Determination of fifteen trace rare-earth elements in tea by microwave acid digestion ISP MS / H.S. Liu, N.F. Wang, X.Y. Wang, M. Liu // Fenxi Kexue Xuebao. - 1997. - Vol. 13, N 1. - P. 45 - 47.
103. Park C.J., Suh J.K. Determination of trace elements in rice flour by isotope-dilution inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. - 1997. - Vol. 12, N 5. - P. 573 - 577.
104. Gables G. Direct determination of arsenic and bismuth in CRM 281 Rye Grass by solid sampling inductively coupled plasma mass spectrometry // ACH-Models Chem. - 1995. - Vol. 132, N 5. - P. 175 - 185.

105. Application of slurry nebulization to trace elementary analysis of some biological samples by inductively coupled plasma mass-spectrometry / T. Mochizuki, A. Sakashita et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1991. - Vol. 339, N 12. - P. 289 - 294.
106. Lopez-Artiguez M., Camean A.M., Repetto M. Determination of nine elements in sherry wine by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry // *J. AOAC Int.* - 1996. - Vol. 79, N 5. - P. 1191 - 1197.
107. Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic in standard reference materials / F. Vanhaecke, S. Boonen et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1995. - Vol. 10, N 2. - P. 81 - 87.
108. Ye X.Y., Lin T.M. Determination of trace elements in rice, wheat and tea with a powder introduction ICP AES device // *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi.* - 1992. - Vol. 12, N 4. - P. 59 - 62.
109. Trace metal analysis in plant tissue by inductively coupled plasma-atomic-emission mass-spectrometry with slurry sample introduction / N. Carrion, Fernandez et al. // *At. Spectrosc.* - 1991. - Vol. 12, N 5. - P. 162 - 168.
110. Bin H., Zucheng J., Yun'e Z. Slurry sampling and fluorination - electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry for the direct determination of molybdenum in food // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1991. - Vol. 6, N 8. - P. 623 - 626.
111. Alien L.B., Siitonen P.M., Thompson H.C. Methods for the determination of arsenic, cadmium, copper, lead and tin in sucrose, corn syrups and high-fructose corn syrups by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* - 1997. - Vol. 45, N 1. - P. 162 - 165.
112. Mouratidis S., Revering H.J., Wieszoker C. Multielemental studies of food products // *Libensmittelchemie.* - 1996. - Bd 50, N 1. - S. 10.
113. Miller-Ihli N.J. Trace elements determinations in foods and biological samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* - 1996. - Vol. 44, N 9. - P. 2675 - 2679.
114. Inductively coupled plasma atomic-emission spectrophotometric determination of arsenic in mussel products. Interference study / M.L. Cervera, A. Navarro et al. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 347, N 1 - 2. - P. 58 - 62.
115. Accurate determination of lead in wines by inductively coupled plasma mass-spectrometry / J. Goossens, T. De Smaele et al. // *Ibid.* - N 3 - 4. - P. 119 - 125.
116. Kruhsevska A., Barnes R.M. Inductively coupled plasma atomic-emission spectrometric determination of aluminium, barium, silicon, strontium and titanium in food after sample fusion // *Analyst.* - 1994. - Vol. 119, N 1. - P. 131 - 134.
117. Determination of antimony and bismuth in food by hydride generation atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization / H. Ishida, N. Sugiyama et al. // *Fenxi Shiyanshi.* - 1993. - Vol. 12, N 6. - P. 63 - 65.
118. Inductively coupled plasma atomic-emission spectrometric determination of tin in canned food / H. Sumitani, S. Suecane et al. // *J. AOAC Int.* - 1993. - Vol. 76, N 6. - P. 1374 - 1377.
119. Simultaneous multi-element analysis of so called health foods by inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy / Y. Abe, K. Fujiura et al. // *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health.* - 1993. - Vol. 39, N 4. - P. 356 - 357.
120. Copa-Rodriguez F.J., Basadre-Pampin M.I. Determination of iron, copper and zinc in tinned mussels by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (ICP AES) // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1994. - Vol. 348, N 5 - 6. - P. 390 - 395.
121. Determination of arsenic in foods by dry ashing tandem online continuous separation, and ICP OES analysis / M.L. Cervera, R. Montoro et al. // *At. Spectrosc.* - 1995. - Vol. 16, N 4. - P. 139 - 144.

122. Fischer J.L., Rademeyer C.J. Direct determination of metals in oils by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry using high temperature nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1994. - Vol. 9, N 5. - P. 623 - 628.

123. Manickum C.K., Verbeek A.A. Determination of aluminium, barium, magnesium and manganese in tea leaf by slurry nebulization inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry // *Ibid.* - N 3. - P. 227 - 229.

124. Trace elements determination in cultivated mushrooms: an investigation of manganese, nickel, and cadmium intake in cultivated mushrooms using ICP atomic emission / L. Racz, L. Papp et al. // *Microchem. J.* - 1996. - Vol. 54, N 4. - P. 444 - 451.

125. Verbeek A., Manickum C. Determination of Al, Ba, Mg, Mn in tea leaf slurry nebulization ICP AES // *ICP Inf. Newslett.* - 1993. - Vol. 19, N 5. - P. 321 - 322.

126. Determination of aluminium in foods by graphite furnace atomic-absorption spectrometry / M. Mueller, M. Anke et al. // *GIT Fachz. Lab.* - 1995. - Vol. 39, N 9. - P. 795 - 796.

127. Fuente de la M.A., Guerrero G., Juarez M. Manganese and zinc analysis in milk by microwave oven digestion and platform graphite furnace atomic-absorption spectrometry // *J. Agric. Food. Chem.* - 1995. - Vol. 43, N 9. - P. 2406 - 2410.

128. Атомно-абсорбционное определение мышьяка в пищевых продуктах / О.А. Избаш, Ю.А. Карпов и др. // *Зав. лаб.* - 1993. - Т. 59, N 8. - С. 19 - 22.

129. Ferreiro R.M., Bermejo-Barrera P. High pressure acid digestion using microwave heating for the determination of zinc, iron and copper in mussels by flame atomic-absorption spectrometry // *Analisis.* - 1993. - Vol. 21, N 4. - P. 197 - 199.

130. Dabeka R.W., McKenzie A.D. Graphite-furnace atomic-absorption spectrometric determination of selenium in foods after sequential wet-digestion with nitric acid, dry ashing and co-precipitation with palladium // *Can. J. Spectrosc.* - 1991. - Vol. 35, N 5. - P. 123 - 126.

131. Hoenig M., Dheere O. Fast programs in electrothermal atomic-absorption spectrometry. Validation of trace elements analysis // *Analisis.* - 1994. - Vol. 22, N 3. - P. 135 - 140.

132. Kucera J., Soucal L. Cadmium losses on wet and dry-ashing of plant materials // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1995. - Vol. 193, N 1. - P. 33 - 38.

133. Bermejo-Barrera P., Aboal-Somoza M. Palladium-magnesium nitrate as a chemical modifier for the determination of lead in mussels slurries by electrothermal atomic-absorption spectrometry // *Analyst.* - 1993. - Vol. 118, N 6. - P. 665 - 668.

134. Miller-Ihli N.J., Greene F.E. Graphite furnace atomic-absorption method for the determination of chromium in foods and biological materials // *J. AOAK Int.* - 1992. - Vol. 75, N2. - P. 352 - 359.

135. Cabrera C., Lorenzo M.L., Lopez M.C. Electrothermal atomic-absorption spectrometric determination of cadmium, copper, iron, lead and selenium in fruit slurry: analytical application to nutritional and toxicological quality control // *Ibid.* - 1995. - Vol. 78, N 4. - P. 1061 - 1067.

136. Dobrowolski R., Mierzwa J. Determination of trace elements in plant materials by slurry sampling furnace AAS - some analytical problems // *Present J. Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 346, N 12. - P. 1058 - 1061.

137. Bendicho C., Sancho A. Determination of selenium in wheat flour by GFAAS [graphite-furnace AAS] using automated ultrasonic slurry sampling // *At. Spectrosc.* - 1993. - Vol. 14, N 6. - P. 187 - 190.

138. Copper, iron, zinc and magnesium in livers and kidneys from calves / O. Dafflon, L. Scheurer et al. // *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* - 1996. - Bd 87, N 5. - S. 579 - 583.

139. Januzzi G.S.B., Krug F.J., Arruda M.A.Z. Application of the slurry technique to the determination of selenium in fish samples by electrothermal atomic-absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1997. - Vol. 12, N 3. - P. 375 - 378.

140. Graphite furnace atomic-absorption spectrometric method for direct determination of iron and zinc in solid rice samples / M.A. Belarra, M.P. Martinez-Garbayo et al. // *Anal. Sci.* - 1996. - Vol. 12, N 3. - P. 483 - 488.
141. Dalen van G. Determination of cadmium in edible oils and fats by direct electrothermal atomic-absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1996. - Vol. 11, N 11. - P. 1087 - 1092.
142. Bermejo Barrera P., Dominguez Gonzalez R., Bermejo Barrera A. Direct copper determination in whole milk and whey milk by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1997. - Vol. 357, N 4. - P. 457 - 461.
143. Simple and rapid determination of arsenic, lead, cadmium and tin in soft drinks by electrothermal atomic-absorption spectrometry / T. Tanaka, H. Oshima et al. // *Shokuhin Eiseigaku Zassi.* - 1997. - Vol. 37, N 3. - P. 142 - 145.
144. Kildahl W.T., Lund W. Determination of arsenic and antimony in wine by electrothermal atomic-absorption spectrometry // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1966. - Vol. 354, N 1. - P. 93 - 96.
145. Shang S., Hong W. Flame atomic-absorption spectrometric determination of copper, zinc, calcium, magnesium and iron in fresh eggs using microvolume injection // *Talanta.* - 1997. - Vol. 44, N 2. - P. 269 - 274.
146. Determination of heavy metals in waters and drinks by electrothermal atomic-absorption Spectrometry with a tungsten coil atomizer / C.G. Bruhn, F.E. Ambiado et al. // *Quim. Anal.* - 1966. - Vol. 15, N 2. - P. 191 - 200.
147. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение металлов в природных водах и растворах / Г.И. Цизин, Э.М. Седых, Л.Н. Банных и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1995. - Т. 50, N 1. - С. 76 - 83.
148. Arruda M.A.Z., Gallego M., Valcarcel M. Flow-through microwave digestion system for the determination of aluminium in shellfish by electrothermal atomic-absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1995. - Vol. 10, N 7. - P. 501 - 504.
149. Flow-injection flame atomic-absorption spectrometry for slurry atomization. Determination of calcium, magnesium, iron, zinc and manganese in vegetables / P. Vinas, N. Campillo et al. // *Anal. Chim. Acta.* - 1993. - Vol. 283, N 1. - P. 393 - 400.
150. Kojima L., Fukumori H., Lida C. One-drop flame atomic-absorptiometric determination of copper, cobalt and nickel in pepperbush using direct nebulization of chloroform extract // *Anal. Sci.* - 1992. - Vol. 8, N 4. - P. 533 - 537.
151. Tao G.H., Fang Z.L. Flame atomic-absorption determination of lead in biological materials using a flow-injection online separation and preconcentration system based on ion-pair sorbent extraction // *At. Spectrosc.* - 1996. - Vol. 17, N 1. - P. 22 - 26.
152. Arruda M.A.Z., Gallego M., Valcarcel M. Determination of aluminium in slurry and liquid phase of juices by flow-injection analysis-graphite-furnace atomic-absorption spectrometry // *Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 65, N 22. - P. 3331 - 3335.
153. Kojima I., Nomura S. One-drop flame atomic-absorption-spectrometric determination of lead combined with solvent extraction after preconcentration with calcium fluoride // *Anal. Sci.* - 1995. - Vol. 11, N 1. - P. 17 - 21.
154. Драчева Л.В. Атомно-флуоресцентный анализ металлов-токсикантов в сочетании с пробоподготовкой образцов // *Пищ. пром-сть.* - 1992. - N 3. - С. 23 - 24.
155. Salvato N., Pirola C. Analysis of mercury traces by means of solid sample atomic-absorption spectrometry // *Microchim. Acta.* - 1996. - Vol. 123, N 1 - 4. - P. 63 - 71.
156. Analytical problems in mercury analysis of seafood / A. Bortoli, M. Gerotto et al. // *Ann. Inst. Super. Saint.* - 1995. - Vol. 31, N 3. - P. 359 - 362.
157. Saraswati R., Watters R.L. Determination of arsenic and selenium in spinach and tomato leaves reference materials using flow-injection and atomic-absorption spectrometry // *Talanta.* - 1994. - Vol. 41, N 10. - P. 1785 - 1790.

158. Jamoussi B., Zafaouf M., Ben Hassine B. Hydride generation/condensation system with an inductively coupled argon plasma polychromator for simultaneous determination of arsenic, antimony, selenium, lead, mercury and tin in honey // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* - 1996. - Vol. 61, N 3. - P. 249 - 256.

159. Cook K.K. Determination of Selenium in infant formula by dry ash graphite furnace atomic-absorption spectrometry with deuterium background correction // *J. AOAC Int.* - 1996. - Vol. 79, N 5. - P. 1162 - 1166.

160. Foster L.H., Sumar S. Rapid microwave-based method for the determination of selenium in infant formula by means of hydride-generation atomic-absorption spectrometry (HG AAS) // *Nahrung.* - 1996. - Vol. 40, N 3. - P. 154 - 155.

161. Baluja-Santos C., Gonsalez-Portal A. Application of hydride generation to atomic-absorption-spectrometric analysis of wines and beverages: a review // *Talanta.* - 1992. - Vol. 39, N 4. - P. 329 - 339.

162. Wifladt A.M., Wibetoe G., Lund W. Determination of selenium in wine by hydride generation graphite furnace atomic-absorption spectrometry // *Anal. Chem.* - 1997. - Vol. 357, N 1. - P. 92 - 96.

163. Valdes-Hevia y Temprano M.C., Fernandez de la Campa M. R., Sanz-Medel A. Sensitive atomic-absorption determination of lead by ethylation with sodium tetraethylborate (III) // *Quim. Anal.* - 1994. - Vol. 13, N 2. - P. 67 - 72.

164. Grosser Z.A. Inorganic methods update // *Environ. Test. Anal.* - 1995. - Vol. 4, N 3. - P. 38 - 40, 44 - 45.

165. Cervera M.L., Montoro R. Critical review of the atomic-spectrometric analysis of arsenic in food // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1994. - Vol. 348, N 5 - 6. - P. 331 - 340.

166. Velez D., Ybanez N., Montoro R. Determination of arsenobetain in manufactured seafood by liquid chromatography, microwave assisted oxidation and hydride-generation atomic-absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1997. - Vol. 12, N 1. - P. 91 - 96.

167. Pyrzyńska K. Recent developments in speciation analysis of selenium // *Chem. Anal.* - 1995. - Vol. 40, N 2. - P. 677 - 686.

168. Lagardg F., Leroy M. Speciation of trace elements: methodology // *Spectra Anal.* - 1995. - Vol. 24, N 185. - P. 32 - 36.

169. Speciation of organomercurials in marine samples using capillary electrophoresis / I. Medina, E. Rubi et al. // *Talanta.* - 1993. - Vol. 40, N 11. - P. 1631 - 1636.

170. Speciation analysis of organolead compounds in wine by capillary gas chromatography microwave induced plasma atomic-emission spectrometry / R. Lobinski, J. Szpunar-Lobinska et al. // *J. AOAC Int.* - 1993. - Vol. 76, N 6. - P. 1262 - 1267.

171. Weber D., Cleroux C. Determination of butyltin, cyclohexyltin and phenyltin compounds in beers and wines // *Food Addit. Contam.* - 1992. - Vol. 9, N 2. - P. 161 - 169.

172. Arsenic speciation in marine organisms: from the analytical methodology to the constitution of reference materials / A.E. Moll, R. Heimburger et al. // *Present. J. Anal. Chem.* - 1996. - Vol. 354, N 5 - 6. - P. 550 - 556.

173. Determination of tin in canned fruit juices by stripping potentiometry / R. Ratana-ohpas, P. Kanatharana et al. // *Anal. Chim. Acta.* - 1996. - Vol. 333, N 1. - P. 115 - 118.

174. Захарова Е.А., Пичугина В.М., Толмачева Т.П. Определение ртути в воде и алкогольных напитках методом инверсионной вольтамперометрии // *Журн. аналит. химии.* - 1996. - Т. 51, N 9. - С. 1000 - 1005.

175. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S. Determination of lead, copper in wine by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: assessment of the influence of sample pretreatment procedure // *Analyst.* - 1997. - Vol. 22, N 1. - P. 1 - 5.

176. Barberia P.J.S., Stradiotto N.R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic-stripping voltammetry // *Talanta*. - 1997. - Vol. 44, N 2. - P. 185 - 188.
177. Erie P.J.S., Mazo L.H., Stradiotto N.R. Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar cane spirits by anodic-stripping voltammetry // *Analyst*. - 1995. - Vol. 120, N 6. - P. 1647 - 1650.
178. Jevska E., Rubel S., Skowron A. Wet digestion using micro-wave irradiation for mineralization of organic samples before heavy metals determination by different pulse anodic stripping voltammetry. I. Plant material. // *Chem. Anal.* - 1994. - Vol. 39, N 4. - P. 491 - 496.
179. Adeloju S.B., Young T.M. Assessment of constant current anode-stripping potentiometry for determination of arsenic in fish and water samples // *Anal. Lett.* - 1997. - Vol. 30, N 1. - P. 147 - 161.
180. Determination of zinc, cadmium and lead in untreated sugar samples by anodic stripping / D. Sancho, M. Vega et al. // *Analyst*. - 1997. - Vol. 122, N 7. - P. 727 - 730.
181. Karakaplan M., Henze G. Application of adsorptive stripping voltammetry to trace measurements of molybdenum in plant materials // *Electroanalysis*. - 1993. - Vol. 5, N 7. - P. 623 - 625.
182. Gao Z., Siow K.S. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum in plant foods // *Talanta*. - 1996. - Vol. 43, N 5. - P. 719 - 726.
183. Wan S.H. Catalytic kinetic polarographic determination of molybdenum in food with the molybdenum(IV)/ hydrazine/ethyl orange system // *Anal. Lett.* - 1996. - Vol. 29, N 7. - P. 1167 - 1175.
184. Determination of trace selenium in vegetables and grain by differential pulse catalytic polarography / J. Wang, Q. Wang et al. // *Fenxi Huaxue*. - 1995. - Vol. 23, N 8. - P. 982.
185. Xiao L., Jin W.R. Investigation on absorption potentiometry. VIII. Determination of ultra-trace copper in food by derivative adsorption chronopotentiometry // *Talanta*. - 1993. - Vol. 40, N 8. - P. 1221 - 1225.
186. Sattar A., Ahmad N., Khan L.A. Potentiometric stripping analysis of selected heavy metals in food // *Nahrung*. - 1993. - Vol. 37, N 3. - P. 220 - 225.
187. Huang C., Yin H. Spectrophotometric determination of tin in can by silicon-molybdenum heteropoly acid method // *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*. - 1996. - Vol. 32, N 3. - P. 171 - 172.
188. Determination of tin in canned foods by UV-visible Spectrophotometric technique using mixed surfactants / X.R. Huang, W.J. Zhang et al. // *Talanta*. - 1997. - Vol. 44, N 5. - P. 817 - 822.
189. Determination of trace Cu by a catalytic decolorising reaction and kinetic spectrophotometry / R. Cat, J. Miao et al. // *Henliang Fenxi*. - 1993. - Vol. 9, N 1 - 2. - P. 65 - 68.
190. Xu Q., Pu W.M., Yuan X.S. Highly sensitive Spectrophotometric determination of selenium in food // *Fenxi Huaxue*. - 1993. - Vol. 21, N 9. - P. 1003 - 1007.
191. Zheng Z.S., Wu H. Z., Wang Y. Catalytic Spectrophotometric determination of trace molybdenum in beans with molybdenum (IV)-hydrazine dihydrochloride-fuchsin acid system // *Ibid.* - N 11. - P. 1344 - 1346.
192. Li S.H., Zhang Y.J., Li S.Q. A study of highly selective colour reaction for determination of trace amounts of aluminium in agricultural samples // *Fenxi Shiyanshi*. - 1993. - Vol. 12, N 6. - P. 23 - 26.
193. Safavi A., Ensafi A.A., Massoumi A. Spectrophotometric determination of nickel in vegetable oil with ammonium 2-amino-cyclohex-1-ene-1-carbodithioate // *Talanta*. - 1991. - Vol. 38, N 2. - P. 229 - 231.

194. Piedade S.R., Gomes Neto J.A., Silva Lopes T.I.M. Spectrophotometric flow injection screening analysis of foodstuffs for lead and cadmium exploring ion association // *Quim. Anal.* - 1996. - Vol. 15, N 2. - P. 161 - 166.
195. Colorimetric determination of iron in infant formulae by sequential-injection analysis / A.N. Araujo, J. Gracia et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1997. - Vol. 357, N 8. - P. 1153 - 1156.
196. Determination of cadmium in foodstuffs and plant materials by flow-injection spectrophotometry including ion-exchange / J.A. Gomes Netto, H. Bergamin et al. // *Anal. Chim. Acta.* - 1995. - Vol. 306, N 2 - 3. - P. 343 - 349.
197. Andrade De J.C., Bruns R.E., Paula De Eiras S. Catalytic determination of molybdenum(IV) in plants using mono-segmented continuous-flow analysis and spectrophotometric detection // *Analyst.* - 1993. - Vol. 118, N 2. - P. 213 - 217.
198. Improved spectrophotometric flow-injection determination of cobalt in plants / A.O. Jacintho, E.A. Zagatto et al. // *Quim. Anal.* - 1991. - Vol. 10, N 1. - P. 51 - 58.
199. Голубкина Н.А. Флуориметрические методы определения селена // *Журн. аналит. химии.* - 1995. - Т. 50, N 5. - С. 492 - 497.
200. Foster L.H., Sumar S. Methods of analysis used for the determination of selenium in milk and infant formulae : a review // *Food. Chem.* - 1995. - Vol. 53, N 3. - P. 453 - 466.
201. Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды: Сб. метод. указаний МУК 4.1.057-4.1.081-96 / Минздрав России. - М., 1997. - С. 256.
202. International plant analytical exchange and quality assurance in a trace-element laboratory / D. Miholova, A. Slamova et al. // *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* - 1996. - Vol. 27, N 5 - 8. - P. 1177 - 1198.
203. Wood R. Review of European Union requirements: quality standards for food analysis laboratories // *Accred. Qual. Assur.* - 1996. - Vol. 1, N 4. - P. 140 - 149.
204. Miraglia M., Brera C. The role of reference materials in food analysis // *Microchim. Acta.* - 1996. - Vol. 123, N 1 - 4. - P. 33 - 37.
205. Certified reference materials (CRMs 463 and 464) for the quality control of total and methyl mercury determination in tuna fish / P. Quevauviller, I. Drabaek et al. // *Trends Anal. Chem.* - 1996. - Vol. 15, N 5. - P. 160 - 167.
206. Jorhem L. Determination of metals in foodstuffs by atomic-absorption spectrophotometry after dry ashing: NMKL inter-laboratory study of lead, cadmium, zinc, copper, iron, chromium and nickel // *J. AOAC Int.* - 1993. - Vol. 76, N 4. - P. 798 - 813.
207. Anderson D.L., Downing R.G., Lyengar G.V. Trace elements in food reference materials: compositional and analytical perspectives // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1995. - Vol. 352, N 1 - 2. - P. 107 - 110.
208. Patey A. Quality in quantities // *Chem. Br.* - 1996. - Vol. 32, N 1. - P. 35 - 37.
209. Inter-laboratory exercises in quality assurance Heavy metals in environmental analysis / Rauret G., Rubio R. et al. // *Quim. Anal.* - 1995. - Vol. 14, N 1. - P. 57 - 63.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузубова Людмила Ивановна - канд. хим. наук, ГПНТБ СО РАН.

Шуваева Ольга Васильевна - канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,  
ИНХ СО РАН, т. 30-12-59.

Аношин Геннадий Никитович - канд. геол.-мин. наук, директор аналит.  
центра ОИГГМ СО РАН, т. 33-27-28.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ-ЭКОТОКСИКАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ .....	5
1.1. Воздействие элементов-экоотоксикантов на здоровье человека .....	10
1.1.1. Ртуть .....	13
1.1.2. Свинец .....	14
1.1.3. Кадмий .....	15
1.1.4. Медь .....	16
1.1.5. Олово .....	17
1.1.6. Цинк .....	18
1.1.7. Железо .....	19
1.1.8. Никель .....	20
1.1.9. Кобальт .....	20
1.1.10. Молибден .....	21
1.1.11. Мышьяк .....	22
1.1.12. Сурьма .....	22
1.1.13. Алюминий .....	23
1.1.14. Хром .....	24
1.1.15. Селен .....	25
Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ЭКОТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ .....	27
2.1. Пробоотбор .....	28
2.2. Подготовка пробы к анализу .....	28
2.2.1. Разложение органической матрицы .....	30
2.2.2. Концентрирование микроэлементов .....	33
2.2.3. Интенсификация подготовки пробы к анализу .....	37
2.3. Инструментальные методы анализа микроэлементов в пищевых продуктах .....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	51
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	53
ЛИТЕРАТУРА .....	56
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	67

Кузубова Людмила Ивановна  
Шуваева Ольга Васильевна  
Аношин Геннадий Никитович

## ЭЛЕМЕНТЫ-ЭКОТОКСИКАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Гигиенические характеристики, нормативы содержания  
в пищевых продуктах, методы определения

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Word 8.0 for Windows 98.  
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной.

Лицензия ЛР № 020909 от 1.09.99

Подписано в печать 10.05.2000. Формат 60x84/16.  
Бумага писчая. Гарнитура TextBook. Ротапринт.  
Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 300 экз.  
Заказ N 51.

Цена договорная

Издательство СО РАН. 630090, Новосибирск, Морской пр., 2.  
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,  
ул. Восход, 15.

## СЕРИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОБЗОРОВ МИРОВОЙ ЛИТЕРАТУРЫ "ЭКОЛ ОГИЯ"

издается ГПНТБ СО РАН с 1989 г. и ориентирована на исследователей, технологов и руководящих работников, занимающихся фундаментальными, прикладными и социальными проблемами экологии. Среди таких проблем: токсичные химические вещества; воздействие промышленных производств, энергетики и транспорта на окружающую среду и человека; экологически чистые технологии; утилизация промышленных и бытовых отходов; токсичные вещества в пищевых продуктах; экологическая экспертиза; природоохранное законодательство и др.

Обзоры готовятся ведущими учеными и специалистами Сибирского отделения РАН и других академических и отраслевых НИИ и промышленных предприятий.

### ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

МИКРОСОМНАЯ МОНОКСИГЕНАЗНАЯ СИСТЕМА ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ В БИОМОНИТОРИНГЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: Аналит. обзор / Л.Ф. Гуляева, А.Ю. Гришанова, О.А. Громова и др.; Ин-т молекуляр. патологии и экол. биохимии СО РАН; ГПНТБ СО РАН; Науч. ред. М.А. Грачев. - Новосибирск, 1994. - 100 с.

В обзоре впервые представлены данные (1988 - 1993 гг.) о биомониторинге окружающей среды (ОС) с использованием методов, оценивающих микросомную монооксигеназную систему (МОС) животных и человека. С применением литературных данных и собственных исследований описаны методы оценки воздействия неблагоприятной ОС на животных: измерение ферментативных активностей цитохрома Р-450 у грызунов, выявление аддуктов токсичных химических соединений с биомакромолекулами. Особое место в обзоре отводится изучению воздействия ОС на человека. Приведены данные об использовании тестовых лекарств, современных методов геной инженерии в оценке состояния МОС. Комплексный подход в изучении воздействия ОС на живые организмы позволит оценить негативные последствия, наносимые загрязнением, в т. ч. раковые заболевания. Обсуждаемый материал может быть полезным для специалистов, работающих в области токсикологии.

Василенко В.А. ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ: ПРОБЛЕМЫ И ПОИСКИ ПУТЕЙ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ, ИЭиОПП. - Новосибирск, 1995. - 140 с.

В обзоре на основе данных зарубежных и отечественных исследований системно представлен анализ эколого-экономического положения на глобальном и рациональном уровнях - мир и Россия.

Рассмотрены взаимосвязи и взаимозависимость экономики и экологии, причины обострения проблем окружающей среды. Показана необходимость перехода к устойчивому развитию. Даны общие ориентиры, принципы и критерии концепции устойчивого развития. Представлены основные направления поиска путей построения экологической экономики. Освещены вопросы управления окружающей средой. Приведены экономические инструменты регулирования экологической ситуацией.

Кузубова Л.И., Кобрин В.Н. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ (ХЛОРИРОВАНИЕ, ОЗОНИРОВАНИЕ, ФТОРИРОВАНИЕ): Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН. НИОХ. - Новосибирск, 1996. - 132 с.

Хлорирование питьевой воды, будучи наиболее распространенным методом обеззараживания, недостаточно изучено с точки зрения отдаленных последствий его влияния на здоровье человека. В обзоре представлены бактериологические показатели качества питьевой воды, гигиенические требования к ее качеству, реагенты, применяемые в технологии хлорирования, примеси природных вод и процедуры их

взаимодействия с хлорируемыми реагентами. Дополнительно рассмотрены основные аспекты обеззараживания питьевой воды озонированием и использование альтернативных методов (УФ-облучение, ультразвук, использование электрического поля и др.) для интенсификации процесса этого процесса. В обзоре рассмотрены также проблемы фторирования питьевой воды. При подготовке обзора использована отечественная и зарубежная литература за 1990 - 1995 гг.

Обзор может представлять интерес для специалистов, занимающихся вопросами водоподготовки, гигиены, а также читателей, интересующихся проблемами экологии.

**ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ:** Аналит. обзор / А.В. Аврорин, И.А. Огородников, Г.В. Чернова, Е.А. Чиннов; СО РАН. ГПНТБ. ИТ, ГипроНИИ. АОЗТ "ЭКОДОМ". - Новосибирск, 1997. - 71 с.

Научно-технический обзор составлен по результатам анализа научно-технической литературы, официальных и нормативных документов по энергосбережению, собственного опыта работы Проектного и научно-исследовательского института ГипроНИИ СО РАН, Института теплофизики СО РАН и АОЗТ "ЭКОДОМ".

В обзор включен широкий круг вопросов, начиная от состояния энергетики Сибири до конкретных вопросов энергосбережения при проектировании и строительстве односемейных домов и развития экологического домостроения - вопросы, которые важны для формирования энергосберегающей политики в жилищном строительстве и которые вошли и входят в практику энергосберегающей политики развитых стран.

Обзор будет полезен специалистам-энергетикам, проектировщикам и строителям в области жилищного домостроения, экологам, экономистам и специалистам, занимающимся проблемами устойчивого развития.

**ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ:** Сб. аналит. обзоров / Л.Н. Попова, И.В. Сорина, А.П. Крысин, Т.Б. Хлебникова, В.Н. Кобрина; СО РАН. ИОХ, ГПНТБ; Науч. ред. к.х.н. В.С. Кобрин. - Новосибирск, 1997. - 68 с.

В сборнике представлены обзоры публикаций, посвященных применению добавок для увеличения сроков сохранности и повышения ценности продуктов питания и некоторых лекарственных средств. Основное внимание уделено наиболее распространенным в практике добавкам - антиоксидантам фенольного типа, имеющим природное или синтетическое происхождение. Рассмотрены вопросы применения указанных соединений в качестве лекарственных препаратов. Анализ литературы за последнее десятилетие проведен с учетом концепции устойчивого развития. Обзоры написаны специалистами химиками-органиками, аналитиками и технологами, постоянно работающими в области синтеза, анализа и испытания антиоксидантов, в том числе фенольного типа.

Материалы сборника обзоров предназначены для широкого круга специалистов, сталкивающихся с вопросами сохранения продуктов питания, увеличения их ценности, влияния питания на здоровье человека.

**Барсукова В.С. УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ:** Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т почвоведения и агрохимии; Науч. ред. д.т.н. РАН И.М. Гаджиев. - Новосибирск, 1997. - 63 с.

Защита пищевых цепей от загрязнения тяжелыми металлами может осуществляться посредством использования мощного адаптивного потенциала растений по устойчивости к эдафическим факторам среды и обеспечивается способностью растений за счет механизмов поглощения и нейтрализации тяжелых металлов накапливать относительно низкое их содержание в товарной части продукции. Обзор освещает ряд аспектов, связанных с адаптивным потенциалом растений по устойчивости

к тяжелым металлам. Наиболее широко представлены в научной литературе исследования эффекта доз тяжелых металлов на метаболизм, рост и репродуктивные функции культурных растений. Менее изучены возможные механизмы защиты растений от поступления тяжелых металлов. Наиболее важными, на наш взгляд, являются работы, в которых рассматривается спектр изменчивости по устойчивости к загрязнению тяжелыми металлами на уровне семейства, рода, вида, сорта, так как научные результаты этих исследований служат основой изучения генетической детерминации устойчивости культурных растений к тяжелым металлам и разработки принципов экологической селекции растений. Данный литературный анализ будет полезен специалистам по экологии, физиологии и генетике растений, студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

**ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ:**  
Аналит. обзор / НИОХ; ГПНТБ СО РАН; Новосиб. гор. СЭС. - Новосибирск, 1997. - 136 с.

Цель обзора - представить аналитический материал, содержащий сведения о зарубежном опыте применения законодательных и административных методов и средств регулирования и контроля качества пищевых продуктов, дать оценку состояния российского законодательства по данному вопросу.

Гичев Ю.П., Гичев Ю.Ю. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА: Аналит. обзор / Ин-т регион. патологии и патоморфологии СО РАМН, ГПНТБ СО РАН. - Новосибирск, 1999.

Настоящее издание представляет собой всесторонний обзор современной литературы, посвященной проблеме возможного влияния электромагнитных полей (ЭМП) на здоровье человека. Приводится критический анализ нарушений здоровья различного характера, находящихся в возможной связи с действием ЭМП: изменений функционального состояния центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, нарушений процессов внутриутробного развития и родов, возможности развития злокачественных опухолей различной локализации и др. При этом обсуждается влияние как ЭМП, возникающих в условиях промышленного производства, так и генерируемых бытовыми электроприборами и видеодисплейными терминалами. Специальная часть обзора посвящена законодательным и гигиеническим проблемам регулирования воздействия ЭМП на человека, рассматриваемых в развитых странах на государственном уровне.

Данный обзор предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области гигиены труда, профессиональных заболеваний, медицинского страхования, высшего и среднего образования.

## ВЫХОДЯТ ИЗ ПЕЧАТИ:

**ФЕРМЕНТЫ БИОТРАНСФОРМАЦИЙ КСЕНОБИОТИКОВ В ХИМИЧЕСКОМ КАНЦЕРОГЕНЕЗЕ:** Аналит. обзор / Л.Ф. Гуляева, В.И. Каледин, В.А. Вавилин, В.В. Ляхович; Ин-т молекуляр. патологии и экол. биохимии СО РАМН, Ин-т цитологии и генетики, ГПНТБ СО РАН; Науч. ред. д.х.н. Г.М. Дымшиц. - Новосибирск, 2000. Объем 8 п.л.

В обзоре рассмотрены современные представления о механизмах активации проканцерогенов, роли цитохрома Р450 и ферментов 2-й фазы метаболизма ксенобиотиков в развитии онкологических процессов. Проведен анализ функционирования этих ферментов, повышающих или уменьшающих вероятность развития опухолей у экспериментальных животных и человека. Приведены результаты собственных исследований авторов, полученные в экспериментах на инбредных линиях мышей, различающихся по чувствительности к канцерогенному действию таких потенциаль-

ных проканцерогенов, как: аминокрасители, диалкилнитрозамины, уретан, полициклические, ароматические углеводороды. Особое место в обзоре занимают собственные экогенетические исследования ферментов биотрансформации ксенобиотиков у населения Сибири, проживающего в различных условиях загрязнения ОС, и онкологических больных. На основе литературных данных и результатов, полученных авторами, сделана попытка оценить патогенетическую роль цитохрома Р450 и ферментов конъюгации ксенобиотиков в процессах канцерогенеза. В связи с этим обсуждается возможность использования оценки активности этих ферментативных систем как одного из факторов риска возникновения онкологических заболеваний. Материал, представленный в данном обзоре, может быть полезен для специалистов, работающих в области экологии, токсикологии, онкологии и эпидемиологии.

Кузубова Л.И., Аношин Г.Н. МЕТИЛРУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ОБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДЕ, МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ): Аналит. обзор / СО РАН. ОИГиГ; ГПНТБ. - Новосибирск, 2000. - Объем 6 а.л.

В биологическом круговороте ртути и ее соединений в окружающей среде метилртуть занимает особое место в силу ее особенности легко взаимодействовать с компонентами клеток живого организма с отчетливо выраженными негативными последствиями. В обзоре рассмотрено, как образуется это токсичное соединение в природе, его распространение, аккумуляция в объектах окружающей среды и опосредованно в пищевых цепях, что неизбежно приводит к воздействию на здоровье человека.

Учитывая взаимопревращения ртути и ее соединений в их природном круговороте, в обзоре представлен совокупный вклад различных источников ртути в загрязнение объектов окружающей среды, особенно водохранилищ, появляющихся при строительстве гидроэлектростанций, в т. ч. в сибирском регионе. Важное значение в связи с этим приобретают методы определения метилртути в различных природных объектах.

Обзор может быть полезен всем, интересующимся проблемами экологии, экотоксикологии и другими сопутствующими им, например, определением уровней содержания рассматриваемых токсикантов в объектах окружающей среды.

**ЗАЯВКИ** на получение книг **наложенным платежом в России**, а также отзывы и пожелания можно направить по адресу: 630200, г. Новосибирск-200, ул. Восход, 15, ГПНТБ СО РАН, ком. 407. Лаборатория информационно-системного анализа.

**В страны СНГ обзоры распространяются с предоплатой** после получения копии платежного поручения.

**Тел.** для справок: (383-2) 66-29-89, **факс:** (383-2) 66-33-65, **e-mail:** obzor@spsl.nsc.ru, lisa@spsl.nsc.ru, **web-site:** <http://info.spsl.nsc.ru/win/ecol/index.html>

**Наши реквизиты:** ИНН 5405109125 Расчетный счет 40503810509120000072 в ОАО "Сибкакадембанк" в ГУ ЦБ РФ по НСО БИК 045004821. Корреспондентский счет 30101810100000000821.

**Новосибирские заказчики** могут приобрести книги непосредственно в ГПНТБ СО РАН, ком. 407.