

А.П. Селезнев, Е.Ф. Сороколетова, А.И. Андриянов,
А.В. Кривцов, Н.Н. Кириченко, Ю.В. Ищук,
А.А. Корнеева, Е.С. Павлинова

Оптимизация определения ртути в морепродуктах при проведении санитарно-гигиенических исследований в Вооруженных силах Российской Федерации

Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург

Резюме. Рассматриваются вопросы пробоподготовки и определения содержания ртути в рыбе и морепродуктах (пресноводные и океанические рыбы, креветки и водоросли) при атомно-абсорбционной спектроскопии методом «холодного пара». Проведено сравнение результатов, полученных на ртутном анализаторе «Юлия-5К» (Россия) и спектрометре «NOVAA-300», снабженным ртуть-гидридной приставкой «HS-55» (Германия). Выявлено незначительное превышение результатов, получаемых с использованием анализатора «Юлия-5К». С учетом того, что все проанализированные продукты содержат высокостабильные органические соединения типа арсенобетацинов, которые не удается минерализовать в микроволновой системе «МС-6», дано объяснение данному явлению. Оно заключается в том, что непроминерализованные пары органических соединений могут на этапе барботирования через смесь минерализата и дихлорида олова уноситься с парами ртути потоком газа в измерительную кювету, давая в результате несколько завышенное значение оптической плотности. В случае отсутствия у прибора функции коррекции неселективного поглощения значения содержания ртути также будут завышены. Для минимизации влияния остаточных органических веществ на результат измерения предлагается использовать вместо силикагеля сорбенты с более высокоразвитой поверхностью, например диатомитовую землю. Однако устранение искажения сигнала, вызванное присутствием органических соединений в анализируемой пробе, даже в этом случае будет неполным. С другой стороны, дейтериевый корректор неселективного поглощения спектрометра «NOVAA-300» полностью устраняет добавочный вклад органических соединений, результатом чего является меньшие и, по-видимому, более достоверные значения содержания ртути в исследуемых пробах. Использование указанных предложений для стадии пробоподготовки, в процессе измерений и при трактовке полученных результатов, позволяет улучшить контроль качества рыбы и морепродуктов.

Ключевые слова: питание военнослужащих, рыба, морепродукты, ртуть, токсичность, атомно-абсорбционные методы определения, метод «холодного пара», пробоподготовка.

Введение. Питание большинства взрослого населения в России не соответствует принципам здорового питания из-за потребления пищевых продуктов, содержащих большое количество жира животного происхождения и простых углеводов, недостатка в рационе овощей и фруктов, рыбы и морепродуктов, что приводит к росту избыточной массы тела и ожирению, распространенность которых за последние 8–9 лет возросла с 19 до 23%, увеличивая риск развития сахарного диабета, заболеваний системы кровообращения и др. Значительная часть работающего населения лишена возможности правильно питаться в рабочее время, в том числе это можно отнести и к питающимся организованно военнослужащим, что неблагоприятно сказывается на их здоровье. Увеличение в рационе блюд из рыбы и морепродуктов является важнейшей задачей, направленной на улучшение здоровья населения и военнослужащих.

По данным Федеральной службы государственной статистики [6], наблюдается положительная динамика в потреблении указанных продуктов питания. Так, если в 2000 г. на душу населения приходилось

в год 17 кг рыбы, то в 2015 г. – 21 кг. В связи с этим контроль за безопасностью рыбной продукции и морепродуктов чрезвычайно актуален, поскольку указанные продукты могут быть загрязнены опасными экотоксикантами.

К загрязнителям биосферы, представляющим наибольшую опасность, относятся тяжелые металлы, в том числе ртуть: один из самых опасных и высокотоксичных элементов, обладающий способностью накапливаться в организме растений, животных и человека. Благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как растворимость и летучесть, ртуть и ее соединения широко распространены в природе. В земной коре ее содержание составляет 0,5 мг/кг, в морской воде – около 0,03 мкг/дм³ [4].

В организме взрослого человека содержится около 13 мг ртути. Безопасным уровнем ртути в крови считается 50–100 мкг/л, волосах – 30–40 мкг/г. С суточным рационом человек получает 0,045–0,060 мг ртути, что приблизительно соответствует рекомендуемому Всемирной организацией здравоохранения уровню – 0,05 мг [4].

Среди продуктов животного происхождения рыба отличается наибольшей концентрацией ртути и ее соединений, поскольку активно кумулирует их из воды и корма, в который входят гидробионты, богатые ртутью. У некоторых видов рыб в мышцах содержится белок металлотионеин, с которым ртуть и другие металлы образуют комплексные соединения и накапливаются в организме. При загрязнении рек и морей ртутью ее уровень в гидробионтах немного увеличивается и становится опасным для здоровья человека [5].

Токсичность ртути зависит от вида соединений, которые по-разному всасываются, метаболизируются и выводятся из организма. Наиболее токсичны алкилртутные соединения с короткой цепью – метилртуть и этилртуть. Резорбция неорганических соединений ртути в пищеварительном канале составляет 2–15%, органических – 50–95% [1, 9].

Механизм токсического действия ртути связывают с ее взаимодействием с SH-группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет свойства или инактивирует ряд жизненно важных ферментов. Неорганические соединения ртути нарушают обмен витамина С, пиридоксина, кальция, меди, цинка, селена, органические – обмен белков, цистеина, аскорбиновой кислоты, токоферолов, железа, меди, марганца, селена. Клиническая картина хронического отравления организма небольшими дозами ртути получила название микромеркуриализма [1].

Защитным эффектом при воздействии ртути на организм человека обладает цинк и особенно селен. Предполагается, что защитное действие селена обусловлено образованием нетоксичного селенортутного комплекса за счет диметилирования ртути. Токсичность неорганических соединений ртути снижают аскорбиновая кислота и медь при их повышенном поступлении в организм, органических – протеины, цистин, токоферолы.

Мигрируя в биосфере в виде различных форм, в том числе метил- и диметилртути, в конечном итоге по пищевой цепи ртуть через растительное и животное сырье, через рыбу, птицу может попадать в организм человека. Наиболее интенсивно этот металл накапливается в организмах долгоживущих рыб – хищников (например, тунец, меч-рыба, палтус), таблица 1 [2, 3].

Таким образом, загрязненность водоемов ртутными соединениями в настоящее время является актуальной проблемой. Контроль за содержанием ртути в объектах окружающей среды и пищевом сырье необходим и своевременен.

Цель исследования. Поиск оптимальных условий определения содержания ртути в рыбе и морепродуктах.

Материалы и методы. Пробоподготовка и определение ртути в рыбе и морепродуктах проводились с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии методом «холодного пара».

Важным аспектом в анализе пищевых продуктов является получение аналитической пробы (ее представительность, усредненность и размер частиц). Для этого навеску изучаемого продукта тщательно измельчали и перемешивали. Минерализацию проводили в микроволновой системе «МС-6», используя методику «Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении» [8]. Для минерализации проб применяли концентрированную азотную кислоту марки «осч» и 30% пероксид водорода. После завершения минерализации для регулирования кислотности раствора, а также удаления образовавшихся окислов азота и неразложившихся органических соединений все анализируемые растворы упаривали на водяной бане в фарфоровых выпарительных чашках либо в высоких кварцевых стаканах, после чего осуществляли измерение содержания ртути в пробах. Измерение сигнала осуществляли на ртутном анализаторе «Юлия-5К» (Россия) и атомно-абсорбционном спектрометре «NOVA-300» с гидридной приставкой «HS-55» (Германия) с хлоридом олова в качестве восстановителя по методике «Определение следовых элементов. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением» [7].

Результаты и их обсуждение. Выявлено, что выпаривание растворов необходимо проводить в высоких узких сосудах, например в кварцевых стаканах, что снижает до минимума потери ртути, которые в фарфоровых выпарительных чашках могут достигать

Таблица 1

Предельно допустимые и средние значения содержания ртути

Группа продуктов	Допустимые уровни, мг/кг не более	Среднее содержание, мг/кг	Примечание
Рыба живая, рыба свежая, охлажденная	0,3	0,050–0,110	Пресноводная нехищная
	0,6	0,080–0,150	Пресноводная хищная
	0,5	0,013–0,120	Морская
	1,0	0,144–0,650	Тунец, меч-рыба, белуга
Печень рыб и продукты из нее	0,5	0,010–0,050	–
Моллюски и ракообразные	0,2	0,005–0,100	–
Водоросли морские	0,1	0,005–0,050	–

60%. Следует учитывать, что остаточные органические вещества могут попадать из раствора в кювету вместе с парами ртути, что приводит к искажению измеряемого аналитического сигнала. Данный эффект особенно заметен при определении ртути в морепродуктах, поскольку именно там присутствуют такие высоко-стабильные вещества, как арсенобетаины и триметиларсиноксиды [9, 10]. Кислотная минерализация подобных веществ даже в микроволновых автоклавах начинается лишь при длительной обработке при температурах свыше 300 С.

Значения содержания ртути, определяемые как анализатором «Юлия-5К», так и на приставке к атомно-абсорбционному спектрометру «NOVAA-300», начинали заметно дрейфовать уже после второго измерения. Величины колебания достигали 100% от самих значений. Система становилась работоспособной только после разборки анализатора и промывки вводящих шлангов и кюветного отделения спиртовой эфирной смесью.

Прилагаемый к анализатору «Юлия-5К» гранулированный силикагель данную проблему не устранял – содержащие органику пары свободно проходили через микроабсорбер, заполненный этим сорбентом. Для устранения влияния остаточных органических веществ и паров воды на измеряемый сигнал были опробованы и сопоставлены по результатам различные сорбенты: фторопласт-4 («тефлон»), силикагель и диатомитовая земля. Показано, что наиболее пригодны для использования сорбенты с высокоразвитой поверхностью. Нами была выбрана диатомитовая земля, которую можно использовать до 30 циклов измерений.

Установлено, что концентрации ртути во всех проанализированных пробах как на анализаторе «Юлия-5К», так и с помощью спектрометра «NOVAA-300» не превышают значений предельно допустимых концентраций и различаются с учетом погрешностей методов весьма незначительно (табл. 2). Значения

относительной погрешности, определенные заранее, для анализатора «Юлия-5К» при этом составляли 14%, а для «HS-55» в комплекте с «NOVAA-300» – 20%.

Данные различия могут быть вызваны недоокислением в минерализаторе «МС-6» некоторых особо стабильных органических соединений (например, арсенобетаинов). Впоследствии эти вещества могут выдвигаться аргонном («NOVAA-300») или воздухом («Юлия-5К») при восстановлении ртути в барботере с двухлористым оловом, затем частично проходить через ловушку с диатомитовой землей и попадать в измерительную кювету анализатора «Юлия-5К» и спектрометра «NOVAA-300». Однако если в первом случае попадание такой примеси в измерительную кювету приведет к добавочному (к парам ртути) ослаблению выходного сигнала и, как следствие, некоторому завышению содержания ртути в измеряемом образце морепродукта, то в случае использования спектрометра «NOVAA-300», снабженного корректором неселективного поглощения, это добавочное поглощение измерительного светового потока будет устранено. В результате измеренное на «NOVAA-300» содержание ртути будет несколько ниже.

Заключение. Для получения корректных результатов исследования пищевых продуктов необходимо в каждом конкретном случае оптимизировать условия пробоподготовки (время обработки пробы, температуру нагревания и т. д.). Для определения содержания ртути в рыбе и морепродуктах достаточно провести предварительную обработку пробы кислотой с добавлением пероксида водорода в течение 40 мин в автоклаве с дальнейшим нагреванием в течение 3 ч при температуре 140 С. Для выпаривания растворов на водяной бане необходимо использовать высокие сосуды во избежание потерь паров ртути. Для минимизации влияния остаточных органических веществ на результат измерения предлагается использовать вместо силикагеля сорбенты с более высокоразвитой поверхностью, например диатомитовую землю. Однако устранение искажения сигнала, вызванное присутствием органических соединений в анализируемой пробе, даже в этом случае будет неполным.

При определении содержания ртути в продуктах, содержащих высокостабильные органические соединения, необходимо учитывать возможность незначительного завышения получаемых результатов при отсчитывании в измерительном приборе корректора неселективного поглощения.

Использование указанных предложений для стадии пробоподготовки, в процессе измерений и при трактовке полученных результатов позволит улучшить контроль качества рыбы и морепродуктов.

Литература

1. Андреев, В.П. Опасность возникновения металлотоксикозов при использовании в пищу морских гидробионтов / В.П. Андреев, А.И. Андриянов // Вестн. Росс. воен.-мед. акад. – 2016. – № 2. (54). – С. 217–222.

Таблица 2
Содержание ртути в образцах морепродуктов и рыбы, мкг/кг

Продукт	«Юлия-5К»	«NOVAA-300»
Креветки		
«Королевские»	0,050±0,007	0,040±0,008
«Северная радуга»	0,060±0,008	0,052±0,010
Рыба		
Тунец	0,149±0,021	0,120±0,024
Треска	0,049±0,007	0,036±0,007
Окунь речной	0,091±0,014	0,082±0,016
Карп	0,054±0,008	0,047±0,005
Печень карпа	0,023±0,003	0,019±0,004
Морские водоросли		
Ламинария	0,024±0,003	0,017±0,005

2. Бремнер, Г. Алан. Безопасность и качество рыбо- и морепродуктов / Г. Алан Бремнер; пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2009. – 512 с.
3. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические нормы и правила. СанПиН 2.3.2.1078-01. – М.: ИнтерСЭН, 2002. – 168 с.
4. Давыдова, С.Л. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: РУДН, 2002. – 144 с.
5. Немова, Н.Н. Биохимические свойства накопления ртути у рыб / Н.Н. Немова. – М.: Наука, 2005. – 161 с.
6. Потребление продуктов питания в домашних хозяйствах в 2015 году. – Федеральная служба государственной статистики. – М., 2015. – 69 с.
7. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением. ГОСТ Р 53183-2008. – М.: Стандартинформ, 2010. – 8 с.
8. Продукты пищевые. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении. ГОСТ 31671-2012. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.
9. Селезнев, А.П. Комплексное определение свинца, кадмия, ртути и мышьяка в пищевых продуктах с использованием автоклавной пробоподготовки. II Мышьяк / А.П. Селезнев [и др.] // Вестн. Санкт-петерб. гос. мед. акад. им. И.И. Мечникова. – 2007. – № 2. – С. 147–148.
10. Goessler W. Accurate quantification and transformation of arsenic compounds during wet ashing with nitric acid and microwave assisted heating / W. Goessler, M. Parkov // J. The Analyst. – 2003. – Vol. 128. – P. 796–802.

A.P. Seleznev, E.F. Sorokoletova, A.I. Andriyanov, A.V. Krivtsov,
N.N. Kirichenko, Yu.V. Ishchuk, A.A. Korneeva, E.S. Pavlinova

Optimization of mercury determination in seafood in the conduct of sanitary and hygienic research in the Armed Forces of the Russian Federation

Abstract. The questions of sample preparation and determination of mercury content in fish and seafood (freshwater and ocean fish, shrimp and algae) by atomic absorption spectroscopy by the «cold steam» method are considered. Comparison of results obtained with the mercury analyzer «Yulia-5K» (Russia) and the «NOVAA-300» spectrometer equipped with the «HS-55» mercury-hydride attachment (Germany) is compared. A slight excess of the results obtained using the «Yulia-5K» analyzer was revealed. Taking into account that all analyzed products contain highly stable organic compounds, such as arsenobetaines, which cannot be mineralized in the microwave system «MC-6», an explanation of this phenomenon is given. It lies in the fact that non-minimized vapors of organic compounds can be carried away with a mercury vapor through a mixture of mineralized and tin dichloride gas stream into a measuring cuvette, resulting in a slightly overestimated value of optical density. If device does not have a non-selective absorption correction function, the mercury content values will also be too high. To minimize the effect of residual organic substances on the measurement result, it is proposed to use sorbents with a highly developed surface, for example, diatomaceous earth, instead of silica gel. However, the elimination of signal distortion caused by the presence of organic compounds in the analyzed sample, even in this case will be incomplete. On the other hand, the deuterium corrector of non-selective absorption of the «NOVAA-300» spectrometer completely eliminates the additive contribution of organic compounds, which results in a smaller and, apparently, more reliable values of the mercury content in the samples. The use of these proposals for the stage of sample preparation, during the measurements and when interpreting the results obtained, improves the quality control of fish and seafood.

Key words: military nutrition, army food supply servicemen's food, fish, seafood, mercury, toxicity, atomic absorption methods of determination, «cold steam» method, sample preparation.

Контактный телефон: (812) 495-72-65; e-mail: helensoroc@yandex.ru