

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК В РАМКАХ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ

Позняк С.С., Степанюк М.А.

*Государственное учреждение «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь»,
Минск, Беларусь*

В статье рассматриваются различные способы пробоподготовки образцов пищевых добавок для последующего определения содержания тяжёлых металлов - свинца и мышьяка - методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что выбранный экспертами подход к пробоподготовке оказывает принципиальное влияние на корректность ответа на поставленные вопросы, а также на достижение прецизионных и воспроизводимых результатов анализа.

На основе экспериментального исследования 14 образцов пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных веществ установлено, что при использовании способа пробоподготовки № 1-следов свинца и мышьяка в количествах, превышающих нормируемые значения, не выявлено. В то же время применение способа № 2 привело к обнаружению повышенного содержания свинца в трёх образцах (21,4%), что свидетельствует о существенных различиях в аналитической эффективности рассматриваемых методов пробоподготовки.

Полученные результаты подчёркивают необходимость тщательного контроля оборота пищевых добавок по содержанию свинца, а также требуют особого внимания к выбору методики пробоподготовки, поскольку именно она во многом определяет достоверность последующего спектрометрического исследования.

Ключевые слова: *атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно-связанная плазма, микроволновая минерализация, тяжёлые металлы, методы определения, пищевые добавки, пробоподготовка, калибровка, апробация методик.*

В соответствии со статьёй 7 «Требования безопасности к пищевым добавкам, ароматизаторам, технологическим вспомогательным средствам, а также к их применению

Адрес для корреспонденции: Позняк Сергей Степанович, главный научный сотрудник лаборатории исследования материалов, веществ и изделий научного отдела технических, криминалистических и специальных исследований Государственного учреждения «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь», доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Беларусь, Минск, e-mail: sudexpertiza@sudexpert.gov.by, тел: 8 (017) 308-61-02.

при производстве пищевой продукции» Технического регламента Таможенного союза, в целях обеспечения безопасности использования пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств при производстве пищевой продукции, а также предупреждения действий, способных ввести в заблуждение приобретателей (потребителей), должны соблюдаться следующие требования [1]:

1. Применение пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств не должно повышать степень риска потенциального неблагоприятного воздействия пищевой продукции на здоровье человека.
2. Содержание пищевых добавок, остаточных количеств технологических вспомогательных средств и биологически активных веществ, содержащихся в ароматизаторах, вкусоароматических композициях и (или) натуральных источниках ароматизаторов, должно соответствовать требованиям упомянутого Технического регламента в части допустимого уровня нормируемых веществ.
3. Пищевые добавки, ароматизаторы и технологические вспомогательные средства допускаются к применению исключительно в случаях, когда существует объективная необходимость совершенствования технологического процесса, улучшения потребительских свойств пищевой продукции либо увеличения сроков её годности, достижение которых иными способами невозможно или экономически нецелесообразно.
4. Применение пищевых добавок и ароматизаторов не должно вводить приобретателя (потребителя) в заблуждение относительно свойств и качества пищевой продукции.
5. Использование пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств не должно приводить к ухудшению органолептических показателей пищевой продукции.
6. Пищевые добавки, ароматизаторы и технологические вспомогательные средства должны применяться при производстве пищевой продукции в минимально необходимом количестве, обеспечивающем достижение требуемого технологического эффекта.
7. Не допускается использование пищевых добавок и ароматизаторов для сокрытия признаков порчи, недоброкачества сырья или готовой пищевой продукции, а также для их фальсификации и (или) введения в заблуждение приобретателей (потребителей).
8. Пищевые добавки, ароматизаторы и технологические вспомогательные средства, находящиеся в обращении на единой таможенной территории Таможенного союза и изготовленные с применением генно-модифицированных организмов либо иных биотехнологий, должны соответствовать требованиям Технического регламента Таможенного союза “О безопасности пищевой продукции”.

В качестве объектов исследования использовали комплексные пищевые добавки, представляющие собой сыпучие порошки различного цвета и кристаллической структуры, находящиеся как в оригинальных упаковках производителя, так и в упаковках из

прозрачного полимерного материала. Все образцы были предварительно гомогенизированы до получения однородной массы с применением лабораторной ножевой мельницы NM100 POWTEQ. В эксперименте оценивались два способа пробоподготовки идентичных пищевых добавок.

Первый способ

В соответствии с требованиями ГОСТ 34141-2017 [2], масса аналитической навески каждого исследуемого образца составляла 0,2г (с погрешностью взвешивания не более 0,002г). Навеска формировалась путем многократного квартования предварительно гомогенизированного материала на бумажной кальке. Процедура пробоподготовки включала кислотную минерализацию: к навеске массой 0,2г добавляли $3 \pm 0,1$ мл концентрированной азотной кислоты, после чего образец подвергали микроволновому разложению согласно ГОСТ 31671-2012 [3] и рекомендациям производителя оборудования. Разложение проводилось по следующему температурно-временному профилю:

- стадия 1: нагрев до 115°C в течение 5 мин, выдержка 2 мин;
- стадия 2: нагрев до 200°C в течение 10 мин, выдержка 10 мин;
- стадия 3: охлаждение до 50°C.

Второй способ

Из оригинальных упаковок производителя в пластиковые инертные стаканы отбирались навески пищевых добавок в количестве, эквивалентном максимальной рекомендуемой дозировке на установленный изготовителем объем воды. Навески настаивались и растворялись в пересчёте на 100мл воды до состояния, пригодного для оптико-эмиссионного анализа. В случаях, когда полученные растворы оставались негомогенными либо содержали твердые примеси, проводилась их фильтрация через систему вакуумной фильтрации.

Для проведения минерализации использовали микроволновую систему пробоподготовки MARS 5 (CEM Corporation), оснащенную системой контроля температуры MTS-300 и давления ESP-1500 Plus, системой чувствительности камеры ReactiGuard, температурным датчиком TempGuard™, а также сосудами для разложения EasyPrep Plus. Данная система обеспечивает эффективную минерализацию органических матриц при температурах до 210°C и давлениях до 55бар. Применение микроволнового разложения позволяет существенно сократить продолжительность деструкции, минимизировать потери летучих элементов (например, As) и обеспечить одновременное определение других элементов-аналитов, включая Pb [4].

Для минерализации и приготовления растворов использовали азотную кислоту по ГОСТ 4461-77 («х.ч.», содержание основного вещества не менее 65%) и деионизованную

(или бидистиллированную) воду с удельным сопротивлением $\geq 18,2$ Мом/см (в соответствии с ISO 3696).

Количественные измерения проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Fisher iCAP 6300 DUO (США). Для каждого из 14 исследуемых образцов результатом измерения считали среднее значение, полученное на основании трех параллельных проб, выполненных в трех повторностях каждая (всего 9 измерений).

Перед анализом пищевых добавок на содержание тяжелых металлов была проведена калибровка прибора. Калибровочные растворы готовили методом последовательного разбавления из одноэлементных государственных стандартных образцов состава водных растворов ионов: ГСО 7976-2001 Мышьяк (III) и ГСО 7877-2000 Свинец (II). По приготовленным растворам строили калибровочные зависимости в следующих диапазонах концентраций:

As - 0,001-5,0мг/л;

Pb - 0,0002-5,0мг/л.

Для оценки точности измерений, контроля фоновых уровней и чистоты используемой лабораторной посуды были проанализированы холостые пробы (ХП) деионизованной воды, применяемой для приготовления исследуемых растворов, а также лабораторный контрольный образец (ЛКО) с известными концентрациями определяемых элементов, предназначенный для проверки корректности построенных калибровок.

Необходимо подчеркнуть, что содержание токсичных элементов в ароматизаторах, в соответствии с приложением 1 к ТР ТС 029/2012 “Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств”, не должно превышать следующие предельные значения: для свинца - 5,0 мг/кг, для мышьяка - 3,0 мг/кг [1].

В ходе исследований были получены экспериментальные данные о содержании нормируемых тяжёлых металлов (свинца и мышьяка) в четырнадцати образцах пищевых добавок (см. таблиц 1). Определение концентраций осуществлялось как в растворе, полученном после пробоподготовки (мг/л), так и в твёрдой матрице (мг/кг).

Пересчёт концентрации тяжелых металлов в твёрдой матрице (мг/кг) в анализируемых образцах выполнялся по формуле (1):

$$C = \frac{C_k \times V \times n}{m}, \quad (1)$$

где:

C - концентрация металла в твёрдой матрице (мг/кг);

C_k - среднее по трём измерениям значение концентрации металла (мг/л);

V - объём пробы, полученный при пробоподготовке (л);

n - степень разбавления подготовленной пробы*;

(если после пробоподготовки анализируемую пробу не разбавляют, то $n = 1.$)

m - масса воздушно сухой пробы, взятой для анализа (кг).

Таблица 1

Среднее содержание тяжелых металлов в пищевых добавках

Пищевая добавка	Элемент	Пробоподготовка 1		Пробоподготовка 2	
		мг/л	мг/кг	мг/л	мг/кг
Образец №1	Pb	0,0009	0,4500	0,2001	10,050
	As	0,0000	0,0000	0,0017	0,8500
Образец №2	Pb	0,0000	0,0000	0,0317	2,1133
	As	0,0000	0,0000	0,0111	0,7400
Образец №3	Pb	0,0017	0,8500	0,0126	1,2600
	As	0,0000	0,0000	0,0037	0,3700
Образец №4	Pb	0,0012	0,6167	0,0192	1,6000
	As	0,0000	0,0000	0,0017	0,1417
Образец №5	Pb	0,0017	0,8500	0,0342	3,4200
	As	0,0000	0,0000	0,0030	0,3000
Образец №6	Pb	0,0004	0,2000	0,1012	2,2489
	As	0,0001	0,0667	0,0459	1,0200
Образец №7	Pb	0,0000	0,0000	0,0312	1,9500
	As	0,0000	0,0000	0,0020	0,1250
Образец №8	Pb	0,0035	1,7667	0,0371	0,7420
	As	0,0000	0,0000	0,0141	0,2820
Образец №9	Pb	0,0019	0,9500	0,0187	3,1167
	As	0,0000	0,0000	0,0041	0,6833
Образец №10	Pb	0,0008	0,4000	0,1276	8,5067
	As	0,0000	0,0000	0,0114	0,7600
Образец №11	Pb	0,0007	0,3667	0,1166	7,7733
	As	0,0000	0,0000	0,0112	0,7467
Образец №12	Pb	0,0020	1,0167	0,0329	2,1933
	As	0,0000	0,0000	0,0036	0,2400
Образец №13	Pb	0,0014	0,7167	0,0187	3,1167

	As	0,0000	0,0000	0,0041	0,6833
Образец №14	Pb	0,0000	0,0000	0,0359	2,3933
	As	0,0000	0,0000	0,0129	0,8600

Согласно результатам исследований 14 образцов сыпучих порошков различного цвета и кристаллической структуры, представленных пищевыми добавками, ароматизаторами, технологическими вспомогательными и биологически активными веществами, в т.ч. из растительного сырья или ароматизаторов, полученных из растительного сырья:

- при пробоподготовке способом №1 следов присутствия свинца и мышьяка в количествах, превышающих нормируемые значения, не выявлено;

- при пробоподготовке способом №2 - в 3 образцах (21,4%) выявлено содержание свинца в количестве, превышающем допустимые значения, установленные приложением 1 к Техническому регламенту ТР ТС 029/2012 - 5,0 мг/кг.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбор методики пробоподготовки оказывает существенное влияние на выявление и оценку содержания токсичных элементов в пищевых добавках. Выявленные превышения по свинцу при применении способа №2 подчёркивают необходимость усиленного контроля оборота пищевых добавок и ароматизаторов с точки зрения соблюдения требований по содержанию тяжёлых металлов.

Список литературы:

1. Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (ТР ТС 029/2012).
2. ГОСТ 34141-2017. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, к, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.
3. ГОСТ 31671-2012. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении.
4. Зайцева Н.В. Определение содержания токсичных элементов в мукомольно-крупяных изделиях методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой /Н.В. Зайцева, Т.С. Уланова, К.О. Гилева, Г.А. Вейхман, Е.В. Стенно, А.В. Недошитова, М.В. Волкова // Вопросы питания, 2023.–Т.92, №1.– с.45-54.

**ՄՆՆԴԱՅԻՆ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ
ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՆՄՈՒՇԻ ՆԱԽԱՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԴԱՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՓՈՐՁԱՔՆՆՈՒԹՅԱՆ ՇՐՋԱՆԱԿՆԵՐՈՒՄ**

Պողոնյակ Ս.Ս., Սպեփանյուկ Մ.Ա.

Հոդվածում ուսումնասիրվում են սննդային հավելումների նմուշների նախապատրաստման փորձեր մեթոդներ՝ հետազա ծանր մետաղների՝ կապարի և մկնդեղի քանակական որոշման նպատակով՝ ինդուկտիվ կապակցված պլազմայով աբսորբցիայի էմիսիոն սպեկտրոմետրիայի (ICP-AES) մեթոդով: Ցույց է տրվում, որ փորձագետի կողմից ընտրված նմուշի նախապատրաստման մոտեցման ազդեցությունը էական է առաջադրված հարցերին ճիշտ պատասխանելու, ինչպես նաև վերլուծության ճշգրիտ և վերարտադրելի արդյունքների հասնելու առումով:

Սննդային հավելումների, բուրավեպիչների և տեխնոլոգիական օժանդակ նյութերի 14 նմուշների փորձարարական ուսումնասիրության հիման վրա հաստատվել է հետևյալը. նմուշի նախապատրաստման համար առաջին եղանակի կիրառման դեպքում ստանդարտ արժեքները գերազանցող քանակությամբ կապարի և մկնդեղի հետքեր չեն հայտնաբերվել, միևնույն ժամանակ համար երկրորդ եղանակի կիրառումը թույլ է տվել կապարի բարձրացված պարունակություն հայտնաբերել երրորդ նմուշներում (21,4%), ինչը վկայում է դիտարկվող նմուշի նախապատրաստման մեթոդների համեմատական վերլուծությամբ ստացված դրանց արդյունավետության էական փոփոխությունների մասին:

Ստացված արդյունքները խոսում են կապարի պարունակության տեսանկյունից սննդային հավելումների շրջանառության խիստ վերահսկման անհրաժեշտության մասին, ինչպես նաև պահանջում են առանձնահատուկ ուշադրություն նմուշի նախապատրաստման մեթոդիկայի ընտրության նկատմամբ, քանի որ հենց դա է մեծապես որոշում հետազա սպեկտրոմետրիկ հետազոտության արդյունքների հավաստիությունը:

Բանալի բառեր. աբսորբցիոն սպեկտրոմետրիա, ինդուկտիվորեն կապակցված պլազմա, միկրոալիքային միներալիզացիա, ծանր մետաղներ, որոշման մեթոդներ, սննդային հավելումներ, նմուշի նախապատրաստում, կալիբրացում, մեթոդիկայի փորձարկում:

SPECIFIC FEATURES OF SAMPLE PREPARATION IN THE STUDY OF FOOD ADDITIVES WITHIN THE FRAMEWORK OF FORENSIC CHEMICAL EXAMINATIONS

Poznyak S., Stepanyuk M.

The article examines various methods of sample preparation for food additive samples intended for the subsequent determination of heavy metals-lead and arsenic-by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. It is shown that the approach to sample preparation chosen by the expert has a fundamental impact on the correctness of answers to the posed questions, as well as on achieving precise and reproducible analytical results.

Based on the experimental study of 14 samples of food additives, flavorings, and technological auxiliary substances, the following was established. When using sample-preparation method No. 1, no traces of lead or arsenic exceeding regulated values were detected. At the same time, the application of method No. 2 led to the detection of elevated lead content in three samples (21.4%), which indicates significant differences in the analytical efficiency of the sample-preparation methods under consideration.

The obtained results emphasize the necessity of thorough control over the circulation of food additives with respect to lead content, and they require special attention to the choice of sample-preparation methodology, since it largely determines the reliability of subsequent spectrometric analysis.

Keywords: *atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, microwave mineralization, heavy metals, determination methods, food additives, sample preparation, calibration, method validation.*

Статья поступила: 18.09.2024

Принята к печати: 11.09.2025