

Ю. С. Другов, А. А. Родин

КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И ТОВАРОВ ДЕТСКОГО АССОРТИМЕНТА



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

М Е Т О Д Ы В Х И М И И

Ю. С. Другов, А. А. Родин

**КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ
И КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ
И ТОВАРОВ ДЕТСКОГО
АССОРТИМЕНТА**

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2012

УДК 543.544
ББК 24.4
Д76

Серия основана в 2003 г.

Другов Ю. С.

Д76 Контроль безопасности и качества продуктов питания и товаров детского ассортимента : практическое руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 440 с. : ил. — (Методы в химии).

ISBN 978-5-9963-0371-7

В практическом руководстве описывается использование главных аналитических методов (хроматография, спектрометрия и электрохимия) при определении следовых количеств вредных веществ в пищевых продуктах, питьевой воде, молоке, соках и напитках, а также в водных вытяжках и газовой выделении из игрушек и предметов детской гигиены. Обсуждаются новые технологии проведения аналитической процедуры (пробоотбор, пробоподготовка и идентификация приоритетных загрязнителей), возможности современного аналитического оборудования и совершенствование лицензированных методик санитарно-химического анализа. Приведены оптимальные схемы анализа детского питания и товаров для детей, а также способы определения вредных веществ в воздухе детских учреждений.

Для специалистов в области экологического и санитарного контроля, сотрудников лабораторий пищевой промышленности и медицинских работников (гигиенистов, клиницистов, токсикологов), а также для студентов и аспирантов химических, экологических, биологических и медицинских вузов.

УДК 543.544
ББК 24.4

Научное издание

Серия: «Методы в химии»

Другов Юрий Степанович
Родин Александр Александрович

**КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ
И ТОВАРОВ ДЕТСКОГО АССОРТИМЕНТА**
Практическое руководство

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор *Л. В. Филиппова*
Художник *Н. А. Новак*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*
Компьютерная верстка: *В. Н. Цлаф*

Подписано в печать 08.09.11. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 35,75. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

ISBN 978-5-9963-0371-7

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012

Оглавление

Введение	3
Глава I. Антропогенное загрязнение продуктов питания	9
1. Загрязнение продуктов питания	9
1.1. Нежелательные компоненты в природных продуктах питания	13
1.2. Природные загрязняющие вещества	14
1.3. Антропогенные загрязнения	15
1.4. Критерии оценки антропогенных веществ	15
1.5. Влияние обработки пищевых продуктов	17
1.6. Консервирование и упаковка продуктов	18
2. Здоровье населения и химическое загрязнение продуктов питания	20
3. Нормирование содержаний загрязняющих веществ в пищевых продуктах	27
Литература	30
Глава II. Пищевые продукты	33
1. Газовая хроматография	34
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография	37
3. Пестициды	38
3.1. Токсичность	39
3.2. Нормирование предельных концентраций пестицидов	41
3.3. Пестициды и полихлорбифенилы в пищевых продуктах	43
3.4. Унифицированные методики определения пестицидов	51
3.4.1. Методика определения остаточных количеств иодосульфурон-метил-натрия в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зеленой массе и зерне кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	54
3.4.2. Методика определения остаточных количеств амидосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	62
3.4.3. Методика определения остаточных количеств мезотриона в воде, почве, зеленой массе и зерне кукурузы газохроматографическим методом	71
3.4.4. Методика определения Азоксистробина и его геометрического изомера в воде, почве, плодах огурцов и томатов, ягодах винограда, в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	82
3.4.5. Определение остаточных количеств Тифенсульфурон-метила в воде, бобах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	99

3.4.6. Унифицированная методика определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов хроматоферментным методом	109
3.4.7. Быстрая хромато-масс-спектрометрия в анализе пестицидов	118
3.4.8. Полихлорированные бифенилы	121
3.4.9. Фенолы и карбоновые кислоты	124
4. Определение бенз(а)пирена и других ПАУ в пищевых продуктах	125
4.1. Бенз(а)пирен	127
4.1.1. Определение БаП в пробах колбасных изделий, мясо- и рыбокопченостей, растительных масел, продовольственного зерна и продуктов его переработки	129
4.1.2. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	130
5. Микотоксины	145
5.1. Определение микотоксинов в пищевых продуктах методом ВЭЖХ	149
5.2. Оптимальные способы пробоподготовки при определении микотоксинов в пищевых продуктах	158
5.2.1. Подготовка проб для определения афлатоксина М ₁ в молочных продуктах с использованием комплексной схемы на патронах Диапак С16М и Диапак С	158
5.2.2. Подготовка проб для определения патулина в осветленных соках и напитках, соках и напитках с мякотью и консистентных продуктах с использованием комплексной схемы на патронах Диапак П-3 и Диапак С	159
5.2.3. Подготовка проб для определения дезоксиниваленола и Т-2 токсина в зерне и зернопродуктах с использованием комплексной схемы на патронах Диапак АУ-3 и Диапак Н	161
5.2.4. Подготовка проб для определения афлатоксина В ₁ и зеараленона в зерне, зернопродуктах и маслосодержащих продуктах с использованием комплексной схемы на патронах Диапак А-3, П-3 и Н (Диапак С для кукурузы и продуктов ее переработки)	162
5.3. Стандартные российские методики	164
5.3.1. Определение массовой концентрации микотоксинов в продовольственном сырье и продуктах питания. Подготовка проб методом твердофазной экстракции (Методические указания. МУК 4.1.787-99)	165
5.3.1.1. Афлатоксин В ₁ (АТ-В ₁), зеараленон (ЗОН), дезоксиниваленол (ДОН) и Т-2 токсин (Т-2)	167
5.3.1.2. Афлатоксин М ₁	171
5.3.1.3. Патулин	174
5.3.2. Методика измерений массовой доли микотоксинов в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом ВЭЖХ	178
5.3.3. Обнаружение, идентификация и количественное определение охратоксина А в продовольственном сырье и пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	195
6. Диоксины	205
6.1. Токсичность	206
6.2. Поведение в организме человека	207

6.3. Определение диоксинов в пищевых продуктах	209
7. Металлы и металлоорганические соединения	213
7.1. Тяжелые металлы	213
7.2. Определение металлов в продуктах питания	216
7.2.1. Хроматографические методы	216
7.2.2. Спектральные и электрохимические методы	217
8. Новые технологии в анализе пищевых продуктов	224
8.1. Твердофазная микроэкстракция	224
8.1.1. Метрологические характеристики	225
8.1.2. Рутинные анализы	228
8.2. Твердофазная дисперсия матрицы	232
8.3. Экстракция палочкой магнитной мешалки	234
8.4. Анализ пищевых продуктов и напитков методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии с электрохимическими детекторами	236
8.4.1. ВЭЖХ с амперометрическим и кондуктометрическим детекторами	238
8.4.2. Сахара	240
8.4.3. Антибиотики	241
8.4.4. Витамины	241
8.4.5. Природные фенольные соединения	242
8.4.6. Биогенные амины	242
8.4.7. Аминокислоты	244
8.4.8. Половые гормоны	244
8.4.9. Микотоксины	244
8.4.10. Ионная хроматография с кондуктометрическим и амперометрическим детекторами	246
9. Контроль безопасности и качества пищевой продукции и напитков	246
9.1. Консерванты	248
9.2. Определение консервантов — производных 4-гидроксibenзойной кислоты	254
9.3. Косвенное определение недеklarированных консервантов в овощных и плодовоовощных продуктах для детского питания	255
9.4. Антиоксиданты	259
9.5. Лекарственные препараты	262
9.5.1. Определение посторонних примесей в лекарственных препаратах	262
9.5.2. Остатки химиотерапевтических и противопаразитных лекарственных средств	265
9.5.3. Лекарственные препараты тетрациклинового ряда	267
10. Упаковка пищевых продуктов	268
10.1. Летучие органические соединения	269
10.1.1. Полистирольные пластики	269

10.1.2. Полиэтилен	271
10.1.3. Полипропилен	273
10.1.4. Поливинилхлорид	276
10.1.5. Фталаты	279
10.1.6. Целлофан	284
10.2. Контроль летучих веществ из полимерных упаковок	284
10.3. Контроль безопасности и качества питьевой воды	289
10.3.1. Побочные продукты в технологии дезинфекции воды	290
10.3.2. Приоритетные загрязнители питьевой воды	291
10.3.3. Супертоксиканты	295
10.3.4. Фталаты, адипаты, альдегиды	296
10.3.5. Металлы	298
Литература	298
Глава III. Товары детского ассортимента	313
1. Требования к безопасности детских игрушек	313
2. Методы контроля химического загрязнения игрушек и других детских товаров	315
2.1. Тяжелые металлы и другие элементы	315
2.2. Определение органических загрязнителей	316
3. Официальные методики для контроля содержания токсичных химических соединений в материалах различного состава	317
3.1. Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, этанола, <i>n</i> -пропилацетата, <i>n</i> -пропанола, изобутилацетата, бутилацетата, изобутанола, <i>n</i> -бутанола, выделяющихся в воздушную среду из материалов различного состава	318
3.2. Газохроматографическое определение гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, <i>m</i> -, <i>o</i> -, <i>p</i> -ксилолов, изопропилбензола, <i>n</i> -пропилбензола, стирола, α -метилстирола, бензальдегида в воздухе из замкнутого объема, содержащего материалы различного состава	332
3.3. Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, <i>n</i> -пропанола, <i>n</i> -пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, <i>n</i> -бутанола, бензола, толуола, этилбензола, <i>m</i> -, <i>o</i> - и <i>p</i> -ксилолов, изопропилбензола, стирола, α -метилстирола в водных вытяжках из материалов различного состава	346
3.4. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава	360
4. Достоверность идентификации целевых соединений	367
Литература	368
Глава IV. Комнатный воздух	370
1. Воздух жилых помещений и административных зданий	370
2. Препараты бытовой химии, дезинфекции, гигиены и косметики	372

2.1. Препараты для чистки и стирки	372
2.2. Органические растворители при химической чистке и в составе красок и лаков	374
2.3. Косметические и гигиенические средства	375
3. Летучие соединения в комнатном воздухе	377
3.1. Ионохроматографическое определение формальдегида в воздухе (МУК 4.1.1053-01). Методические указания	382
3.2. Винилхлорид	388
3.2.1. Методика измерения концентраций винилхлорида в воздухе рабочей зоны и в комнатном воздухе	396
3.2.2. Газохроматографическое определение винилхлорида и ацетальдегида в воздухе	400
3.3. Пентахлорфенол	407
4. Сложные смеси органических соединений	411
4.1. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/МИД	411
4.2. Твердофазная микроэкстракция	419
5. Определение металлов	424
6. Другие загрязнители комнатного воздуха	430
Литература	431

Введение

Здоровье детей тесно связано с качеством продуктов детского питания, а также с безопасностью материалов, из которых изготавливаются товары детского ассортимента: игрушки, соски, пустышки, пеленки, ползунки, изделия из силикона для матерей (накладки на грудь, молокоотсос, устройство для удаления выделений из носа ребенка и др.), ткани для детской одежды, упаковка детского питания (полимерные пленки, бумага и картон), т. е. предметы, с которыми соприкасаются дети. Многие из этих изделий сделаны из пластмасс и других полимерных материалов, в состав которых изначально могут входить токсичные химические соединения (мономеры, пластификаторы, растворители и др.) различного класса опасности.

При контакте с кожей ребенка, а также через его слизистые оболочки токсичные химические соединения, обладающие резорбтивным действием, попадают в организм, аккумулируются там и могут послужить причиной серьезных заболеваний. Вред здоровью ребенка могут наносить и газоразделения из игрушек и предметов обихода, с которыми контактируют дети, в том числе из предметов интерьера, подвесных потолков, синтетических облицовок стен и мебели, мебели из ДСП, ковров, паласов, штор и т. д.; материалы, из которых изготовлены все эти предметы, могут выделять в воздух помещений, где находятся дети (ясли, детские сады, школы, спортзалы, бассейны и др.), очень опасные вещества. Особо опасны токсичные химические вещества, содержащиеся в продуктах детского питания*, если учесть, что 70% вредных веществ попадает в организм человека с пищей и только 20% с водой и около 10% с воздухом.

Токсичные вещества могут попадать в организм ребенка и из лекарств (таблетки, спреи, мази, микстуры и др.), произведенных с нарушением технологий, имеющих контрафактное происхождение или

* Например, в Китае в 2008 г. произошли массовые отравления детей, обусловленные тем, что в молочных продуктах был обнаружен меламин, вызывающий у детей почечную недостаточность.

содержащих посторонние примеси (растворители), а также при изменении состава фармацевтических препаратов при длительном или неправильном хранении. Вредные летучие примеси могут выделяться практически из любых предметов, имеющих «химическое» происхождение. Так, гелевые ручки выделяют в окружающий воздух такие опасные для здоровья детей токсиканты, как фенол, ацетон, формальдегид и ацетальдегид.

Почти ежемесячно российские СМИ сообщают о массовых отравлениях детей в детских садах, школах, интернатах, детских домах и летних лагерях некачественными или зараженными (загрязненными) продуктами питания, чего можно было избежать при надлежащем контроле со стороны санитарно-эпидемиологических лабораторий регионов*.

Практически во все продукты детского питания непосредственно или косвенно (например, через корма для животных) могут попадать примеси вредных и опасных химических веществ, представляющих реальную угрозу детскому здоровью, особенно для малышей. Так, в арахисовой халве (а халва — одно из любимых лакомств детей) обнаружены следы афлатоксинов, относящихся к наиболее токсичным органическим ядам, и ее не следует давать малышам. В некоторых сортах меда может находиться такой опасный яд, как оксиметилфурфурол, а главный консервант кондитерских изделий сорбиновая кислота может вызывать у детей расстройство пищеварения.

Не менее сотни токсичных химических соединений регулярно добавляют в продукты детского питания. В йогурты добавляют стабилизаторы, химические красители, ароматизаторы и синтетические антибиотики. Например, антибиотик низин подавляет рост вредной микрофлоры, но одновременно и рост полезных бактерий. Антибиотики добавляют в молоко, а также, наряду с аспирином, в корма для кур. При регулярном употреблении в пищу обработанного аспирином мяса могут развиваться остеопороз (вымывание кальция из костей, в результате увеличивается хрупкость костей и риск переломов) и заболевания щитовидной железы, а постоянное попадание в организм антибиотиков с куриным мясом ослабляет лечебный эффект антибактериальной терапии при лечении малышей.

В газированные воды добавляют много лимонной кислоты; энергетические напитки, представляющие собой коктейль из воды, сахара, кофе, красителей и ароматизаторов, отрицательно влияют на работу печени, поджелудочной железы и нервной системы. Ударная доза кофеина влияет на работу сердца и повышает кровяное давление. Заменитель сахара

* Вполне реально попадание в продукты детского питания таких токсичных и опасных промышленных ядов, как диоксины (они токсичнее, чем боевые отравляющие вещества зарин и зоман). В декабре 2010 г. в Германию из Нидерландов поступила партия кормов для кур и свиней, зараженных диоксинами. Это повлекло за собой проведение серьезных мероприятий по уничтожению непроданных куриных яиц и свинины, а также «отравленных» кур и свиней. Употреблять в пищу эти продукты крайне опасно: если для взрослых 3–4 «диоксиновых» яйца могут не иметь серьезных последствий для здоровья, то даже одно такое яйцо, съеденное ребенком, считают за катастрофу. Диоксины, попадая в организм, резко снижают иммунитет и вызывают целый ряд опасных заболеваний, в том числе рак (по сообщениям ЦТ в январе 2011 г.).

аспартам в отличие от практически безвредного ксилита способствует накоплению в печени очень токсичного яда — метанола. Лапша быстрого приготовления, которая готовится в кипящем масле, содержит канцерогенные вещества, а бульонные кубики, в отличие от такого натурального продукта советских времен, напичканы различной химией.

Одним из главных компонентов пищевой химии является глутамат натрия, который вместе с красителями и ароматизаторами добавляют практически во все пищевые продукты. Фактически при этом происходит подмена вкуса еды, поскольку глутамат натрия активно воздействует на рецепторы языка, действуя как пищевой «наркотик». Большие дозы пищевых добавок: красителей, консервантов (карагинан, нитрит натрия и фосфаты) — сами по себе могут привести к пищевым отравлениям. Карагинан может вызвать аллергию у детей, а значительные дозы нитрита натрия и фосфатов, придающих розовый цвет сосискам и колбасам, делают эти продукты вообще нежелательными на столе малышей из-за возможности пищевых отравлений.

За последние 20 лет Россию «подсадили» на небезопасную «химию». Следы ядовитых веществ находят почти во всей косметике: это и опасные консерванты в кремах, вызывающие рак, смертельно опасные ртуть и свинец в губной помаде или непомерно большие содержания соединений свинца в детском тальке. Если раньше опасным было чрезмерное увлечение косметикой, которая во второй половине прошлого века изготавливалась в основном на основе натурального сырья и поэтому могла вызвать лишь неприятные экземы («болезнь стюардесс»), то сегодняшняя косметика, в том числе и детская, насыщена токсичными химическими веществами, и последствия такой химизации организма непредсказуемы.

Далеко не безопасны для детей аксессуары, предметы гигиены и бытовой химии. Все детские шампуни и гели для душа содержат лаурилсульфат натрия (который получают из нефти). Он относится к ядохимикатам, нарушающим репродуктивную функцию человека. Проведенные в России исследования показали, что токсичный лаурилсульфат натрия входит в состав сотен шампуней. Не менее токсичны и другие консерванты для шампуней и другой косметики, например формальдегид (особенно часто используется для этой цели в России) и парабены, которые, как и формальдегид, обладают выраженной канцерогенной активностью.

Опасным, особенно для новорожденных, является контакт с женской губной помадой, в которой традиционно присутствуют значительные концентрации ртути («ртутный поцелуй»). Интересно, что содержание 0,5 мг/кг свинца в губной помаде в США стало серьезной проблемой, в то время как в России нормой являются 5 мг/кг, т. е. на порядок выше. В дешевом тальке, который повсеместно используется в России в качестве присыпки для грудничков, больше высокотоксичного свинца, чем в тальке, используемом в технических целях.

В дешевых отечественных лаках для ногтей найдены высокие содержания чрезвычайно опасного для детей толуола, а в стиральных порошках из 15 компонентов (анионные ПАВ, стабилизаторы пены, ароматизаторы и

др.) 7 относятся к опасным веществам, а остальные ограниченно опасным. Используемые в моющих средствах ароматизаторы способны вызывать нервные и психические срывы. В США для бытовой химии разработаны специальные правила по технике безопасности, что пока отсутствует в России. В США на упаковках с бытовой химией об опасности содержимого предупреждает знак «X», у нас никакого знака в аналогичных случаях не предусмотрено.

В настоящее время на российском рынке присутствуют в основном детские игрушки, произведенные в Китае, отечественного товара — всего 10–12%; кроме того, 40% игрушек контрафактные, они не проходят никаких экспертиз и потенциально опасны для здоровья детей.

В первую очередь, игрушки следует проверять на травмоопасность и токсичность. Уже простое органолептическое исследование многих игрушек может обнаружить их низкое качество: резкий специфический запах, обусловленный присутствием в них летучих органических соединений (альдегиды, спирты, карбоновые кислоты и др.) может не проходить в течение многих месяцев. Особенно опасен формальдегид, обладающий канцерогенной активностью. Кроме того, формальдегид может накапливаться в костях, вызывая многочисленные заболевания.

К сожалению, следует признать, что в России плохо поставлен контроль за безопасностью детских игрушек и отсутствуют действующие законы, предусматривающие соответствующие санкции на производство и продажу опасных и токсичных игрушек. Родители стараются купить игрушки подешевле, а это как раз чаще всего китайские игрушки, которые уже давно зарекомендовали себя в разных странах как наиболее вредные, опасные для здоровья детей. Хорошие и безопасные детские игрушки стоят дорого, и об этом всегда следует помнить, желая обеспечить безопасность своих близких.

Очень важное мероприятие — контроль качества комнатного воздуха в детских учреждениях (ясли, детские сады, школы, спортзалы и др.). Помимо загрязненного городского воздуха в комнатном воздухе присутствуют многочисленные вредные вещества, источником которых являются предметы интерьера и многочисленные бытовые химические товары (лаки, клеи, пасты, аппретуры, растворители, краски, спреи и др.), применяемые при уборке помещений и дезинфекции. Комнатный воздух (жилые помещения, общественные и административные здания) может оказаться более опасным для детей, чем уличный воздух.

Все эти факторы (в том числе загрязненные и некачественные продукты питания*) — загрязненный воздух и контакты с игрушками и предметами интерьера, выделяющими целый букет токсичных веществ, представляют серьезную угрозу здоровью детей.

Для определения токсичности и опасности химических веществ, попадающих в продукты детского питания и выделяющихся из детских товаров,

* Проверка четырех молочных смесей для грудных малышей специалистами Союза потребительского рынка г. Москвы показала, что они не соответствуют санитарным нормам (РЕН ТВ 5 декабря 2008 г.).

используют традиционные санитарно-химические и экоаналитические методики, в том числе и официальные (стандартные, лицензированные), утвержденные на федеральном уровне Госстандартом и Минздравсоцразвития России. В этих методиках используются в основном главные аналитические методы (хроматографические, спектрометрические и электрохимические), к которым в 2000–2005 гг. добавился селективный и чувствительный метод иммуноферментного анализа.

Качество методик количественного санитарно-химического (экологического) анализа зависит от совершенства методов пробоотбора и пробоподготовки и надежности используемых методов идентификации целевых соединений (приоритетных загрязнителей) в сложных и многокомпонентных смесях токсичных веществ различной природы. Для этих целей, особенно при анализе летучих органических соединений (ЛОС), составляющих основную массу веществ, загрязняющих продукты детского питания и предметы детского ассортимента, успешно используют гибридные методы анализа, основанные на хроматографическом разделении загрязняющих веществ с последующем спектральным детектированием и количественным определением целевых веществ.

К наиболее информативным гибридным методам относятся сочетания ГХ/МС, ВЭЖХ/МС, ГХ/ИК-фурье, ВЭЖХ/ИК-фурье, ГХ/МС/АЭД и др. Комбинация ГХ/МС/ИК-фурье является наиболее эффективной при исследовании любых сколь угодно сложных смесей загрязнителей. При этом результаты по идентификации индивидуальных органических соединений весьма надежны. Для определения металлов и металлоорганических соединений необходимы спектральные (ААС, ИСП/МС и АЭ/МС/ИСП) и электрохимические (инверсионная вольтамперометрия) методы. С их помощью можно определять в различных матрицах (воздух, вода, биосреды и пищевые продукты) следовые количества таких опасных и токсичных тяжелых металлов, как ртуть, свинец и кадмий, а также чрезвычайно токсичные элементы мышьяк и фосфор с низкой погрешностью и высокой надежностью.

Использование для аналитического контроля совершенной отечественной и зарубежной аппаратуры, последних достижений в области пробоподготовки (ТФЭ, ТФМЭ, ТФДМ, СФЭ, МВ-поле и экстракция на палочке магнитной мешалки), чувствительных и селективных детекторов (ЭЗД, ТИД, ФИД, ФЛД, детектор Холла, масс-селективный и ИК-детекторы) делает методики санитарно-химического (экологического) анализа приоритетных загрязняющих веществ наиболее эффективными для выполнения сложных аналитических определений с целью контроля содержания токсичных химических веществ в продуктах детского питания и товарах детского ассортимента.

В предлагаемом практическом руководстве рассмотрены все наиболее важные аспекты контроля безопасности и качества продуктов детского питания и всех товаров и предметов; цитирована отечественная и зарубежная литература, в основном за период 2000–2009 гг. Эта книга предназначена для использования в химических лабораториях санитарно-эпидеми-

ологических станций, пищевых и криминалистических лабораториях. Много полезного найдут для себя здесь токсикологи, врачи-гигиенисты и диетологи, а также студенты и аспиранты химических, биологических, экологических и медицинских вузов.

Авторы выражают благодарность за предоставленные материалы И. А. Платонову (Самарский государственный университет), В. Н. Блинову и А. В. Игошиной (Центр здоровья детей РАН, Москва).

Глава I

Антропогенное загрязнение продуктов питания

Загрязнения окружающей среды могут нанести вред организму человека или других обитателей нашей планеты различными путями; общий путь — по пищевой цепи, для человека — через продукты питания. Поэтому как исходные компоненты, так и готовые продукты питания должны подвергаться контролю и анализу на содержание вредных веществ. Токсины попадают в нашу пищу разными путями [1, 2].

1. Загрязнение продуктов питания

Уже в процессе выращивания некоторые виды растений при чрезмерном внесении азотсодержащих удобрений могут накапливать нитраты в плохо-выводящейся из организма форме. К числу растений, особенно склонных к накоплению нитратов, относятся сахарная свекла (особенно листья), шпинат, морковь (корнеплоды), салат и капуста. Накопление азота может происходить и при недостатке серы в почве. Недостаток серосодержащих аминокислот препятствует синтезу белков, а тем самым и синтезу фермента нитратредуктазы. Таким образом, нитраты сохраняются в тканях растений в неметаболизированном (неизменном) состоянии.

Нитраты причиняют здоровью значительный вред. Шпинат и морковь являются важнейшим компонентом детского питания, а детский организм особенно чувствителен к нитратам; при обильном удобрении азотными удобрениями в этих растениях обнаруживают чрезмерно повышенное содержание органических аминов. Подобная опасность может возникнуть и в случае ряда других растений, которые употребляются в пищу. При высоком содержании аминов увеличивается риск образования в желудке канцерогенных нитрозаминов.

Кроме того, растения могут накапливать и такие элементы, которые не нужны для их собственного обмена веществ. Для подобной аккумуляции элементы должны находиться в усваиваемой растениями форме. Так, растения могут постепенно накапливать тяжелые металлы, если они присутствуют в природной среде [3].

До последнего времени весьма остро стояла проблема загрязнения природы свинцовыми соединениями из выхлопных газов автотранспорта. При этом растения собирали больше свинца с помощью листьев, чем с

помощью корневой системы. С переходом на новые сорта моторного топлива, не содержащие ТЭС, эта проблема в значительной степени потеряла остроту, и загрязнение природной среды свинцом снизилось.

В то время как свинец попадает в организм человека по пищевой цепи от растительной пищи через печень и почки жвачных животных, ртуть накапливается в основном в организмах рыб и моллюсков, а также в печени и почках млекопитающих. В 1970-е годы, когда ртутьсодержащие препараты широко использовались при протравливании семян, были зарегистрированы несчастные случаи при работе с протравленным семенным материалом. Ртуть проникает в организм в основном в виде метилсодержащих соединений. Годовая доза для взрослого человека составляет около 5,7 мг в год [3].

Кадмий попадает в организм человека с растительной, мясной (потроха) пищей, а также съедобными грибами. Допустимая доза для человека составляет 0,5 мг в неделю. Некоторые данные о содержании тяжелых металлов в продуктах питания приведены в табл. I.1.

Таблица I.1. Распространенность тяжелых металлов в некоторых продуктах питания в Европе (в мг/кг или мг/л) [3]

Элемент	Ртуть		Свинец		Кадмий	
	Пределы содержания	Норма	Пределы содержания	Норма	Пределы содержания	Норма
Яйца	0,0008–0,24	0,03	0,0002–0,8689	0,2	0,0005–0,0871	0,05
Свинина	0,001–0,18	0,05	0,01–0,6	0,3	0,001–0,099	0,1
Свиная печень	0,001–1,434	0,1	0,007–1,488	0,8	0,0025–1,61	0,8
Пресноводная рыба	0,0005–2,74	1,0	0,0005–1,08	0,5	0,0005–0,8039	0,05
Морская рыба	0,0035–1,78	1,0				
Зелень	0,00025–0,033		0,0025–9,136	1,2	0,001–0,3875	0,1
Корнеплоды	0,00025–0,0125		0,0005–1,54	0,5	0,0005–0,116	0,05
Зерно	0,0005–0,642	0,03	0,01–0,61	0,5	0,004–0,8	0,1
Картофель	0,0005–0,0154	0,02	0,0015–0,391	0,2	0,001–0,202	0,1
Вино			0,005–3,08	0,3	0,0005–0,03	0,1
Питьевая вода	0,00002–0,002	0,004	0,0021–0,0225	0,04	0,0004–0,0044	0,006
Молоко			0,001–0,0835	0,05	0,001–0,007	0,0025

Большую группу опасных загрязнений составляют радионуклиды.

В растительной пище особенно часто можно встретить Sr-89, Sr-90, I-131, Cs-137, Ba-140, K-40, C-14 и H-3 (тритий). В принципе все радионуклиды могут быть усвоены различными организмами и таким образом попасть в продукты питания. Известны радионуклиды благородных газов естественного и искусственного происхождения. Перечисленные выше радионуклиды (кроме благородных газов) либо вступают в прочное взаи-

модействие с органическими соединениями, либо заменяют элементы в клетках, выполняя ту же функциональную роль (например, калий). Для долгоживущих радионуклидов устанавливается постоянная (равновесная) концентрация в живых организмах. Среди естественных радионуклидов первенствующая роль (около 90% суммарной радиоактивности) принадлежит К-40. Элемент калий всегда содержит определенную долю К-40; калий обычно попадает в организм с растительной пищей или с молоком (содержание калия составляет 1,4 г/л). Остающиеся 10% радиоактивности от природных радионуклидов падают на долю С-14, который содержится во всех органических соединениях, а также на радионуклиды некоторых других элементов.

Среди радионуклидов антропогенного происхождения главную роль играют I-131, Cs-137 и Sr-90. После аварий атомного реактора в Чернобыле (апрель 1986 г.) прежде всего было обнаружено сильное загрязнение радионуклидом I-131 — β - и γ -излучатель. Вследствие сравнительно небольшого периода полураспада этого радионуклида (8 дней) его физиологическое действие на человека продолжается в течение ~60 дней. За это время (почти 7,4 периода полураспада) активность ^{131}I уменьшается почти в 128 раз. Через промежуток времени, равный 10 периодам полураспада (что соответствует распаду почти всех ядер), активность любого радионуклида составит 1/1024 первоначальной или первоначального числа ядер радионуклида. Радиоактивный иод может попасть в организм человека вместе со свежим молоком, свежими овощами и яйцами. Попавший в организм иод накапливается в щитовидной железе, загрязняя ее в более значительной степени, чем остальные органы.

Значительно дольше сохраняется радиоактивное действие на окружающую среду β -излучателей Cs-137 и Sr-90 с периодом полураспада 30 и 28 лет соответственно. Физиологическое действие цезия сходно с действием калия, однако его подвижность меньше. После сорбции корнями элемент распределяется между всеми частями растения. Радиоактивный цезий накапливается также некоторыми видами грибов (в том числе белыми грибами) в спорообразующей части — в пластинках и трубках. В организм человека цезий попадает главным образом с молочными и мясными продуктами, а также с хлебом. В кишечнике цезий почти полностью ресорбируется. Для цезия, отложившегося в мышечных тканях, характерен биологический период полувыведения 50—200 дней. При повторном поступлении радиоцезий накапливается в организме, причем поражение может быть значительным, поскольку, хотя β -излучение действует на ткани только на дистанции нескольких миллиметров, его ионизирующая способность значительно больше, чем у рентгеновских лучей.

Имея биологический период полувыведения около 50 лет, Sr-90 значительно дольше удерживается в организме, чем Cs-137. Биологическое поведение стронция сходно с поведением его химического аналога кальция. В организм человека Sr-90 попадает преимущественно с растительной пищей, молочными продуктами и яйцами. Поскольку стронций-90 вместе с кальцием отлагается главным образом в костях, основная нагрузка при

поражении организма приходится на костный мозг, ответственный за кроветворную функцию. В первую очередь, стронций-90 (вернее, Sr-90/Y-90) вызывает лейкемию. Радиационное поражение организма стронцием-90 увеличивается за счет его дочернего продукта иттрия-90 (Y-90)*, период полураспада которого составляет только 64 ч. Наличие в организме пары Sr-90/Y-90 может вызвать поражение половых желез, гипофиза и поджелудочной железы.

Накопление радионуклидов в определенных органах и тканях приводит к более опасным последствиям, чем их равномерное распределение по всему организму. Это является одной из причин того, что С-14 и тритий Н-3 рассматриваются как сравнительно «безвредные» радионуклиды. Тем не менее оба этих радионуклида имеют большие периоды полураспада (С-14 5570 лет; Н-3 12,3 года), что обеспечивает им длительность пребывания в цепи питания [3, 4].

Радионуклиды С-14 и Н-3 после сорбции входят в состав органических соединений, при этом длительному действию облучения подвергаются вещества, не участвующие в обмене веществ. В составе ДНК биологический период полувыведения С-14 достигает около 2 лет, в то время как обычный биологический период полувыведения для С-14 равен только 14 дням, а для Н-3 — 19 дням. Из-за высокой ионизирующей способности излучений этих радионуклидов значительно повреждаются молекулы тех соединений, в состав которых они входят. Поэтому контролю радионуклидов С-14 и Н-3 следует уделять значительно большее внимание, к тому же в будущем их содержание в окружающей среде должно значительно возрасти из-за антропогенной деятельности и ядерных реакций, вызванных космическим излучением.

При оценке загрязнения пищевых продуктов радионуклидами необходимо учитывать, что если радионуклиды удерживаются прочно в составе органических молекул, то они могут накапливаться в клетках растений. Таким образом растения могут поглощать из загрязненной почвы довольно значительные количества радионуклидов, пока не наступит равновесие между их поступлением и выведением. Накопление определенного элемента тем сильнее выражено, чем больше дефицит этого элемента в растении. Это означает, что у культурных растений поглощение радионуклида К-40 можно понизить, если почва будет содержать достаточное количество нерадиоактивного нуклида К-39. Поскольку химически родственные элементы обладают и сходными физическими функциями, вводя в виде удобрений обычный калий (К-39), можно, если не совсем устранить, то значительно понизить проникновение в растения радионуклида Cs-137 как химического аналога калия.

По соображениям охраны здоровья людей для различных пищевых продуктов были установлены нормативы допустимого содержания радионуклидов, хотя предельные концентрации при этом не всегда достаточно биологически обоснованы. Так, например, для I-131 предельно допусти-

* Уже через месяц активность Y-90 практически достигнет равновесного значения, станет равной активности Sr-90 и в дальнейшем будет определяться периодом полураспада Sr-90.

мая концентрация в молоке составляет 500 Бк/л*. Но эта принятая за норму величина в меньшей степени предохраняет ребенка, чем взрослого, так как в связи с особенностями роста у детей при потреблении 1 л молока щитовидная железа испытывает в восемь раз большую нагрузку, чем у взрослого. Этот пример показывает, что существующие нормативы нуждаются в подробном и тщательном обсуждении.

Нормативы для долгоживущих радионуклидов нуждаются в еще более тщательном пересмотре, чем для короткоживущих (I-131 и др.). Для этих радионуклидов содержания в пище, несомненно, должны быть ниже для детей, чем для взрослых, поскольку необходимо учитывать возрастную специфику обмена веществ [3].

1.1. Нежелательные компоненты в природных продуктах питания

Оценка антропогенных химических веществ в продуктах питания основывается на исходных данных о том, какие нежелательные вещества содержатся в природных продуктах питания. Они могут оказываться обычными компонентами природных продуктов питания, а также природными загрязняющими веществами. Природные нежелательные или даже вредные вещества могут находиться не только в отдельных и несущественных видах пищи, но и в основном исходном сырье для ее производства.

Три важнейшие продовольственные культуры на Земле — рис, пшеница и кукуруза; они содержат ингибиторы ферментов протеазы и амилазы, агглютинины, авитамины, фитаты, бензопирен и т. п.; в большинстве своем эти культуры содержат избыток лейцина и недостаток триптофана и ниасина, что может вызывать болезнь пеллагру. Картофель, который после злаковых имеет самое большое значение как продовольственная культура, наряду с ингибитором протеазы и агглютинином содержит до 150 идентифицированных к настоящему времени соединений, среди них алкалоид соланин, щавелевая кислота, мышьяк, таннин и нитраты. Известны случаи смертельного отравления в результате потребления картофеля, содержащего алкалоид соланин, замедляющий реакции, катализируемые ферментом холинэстеразой.

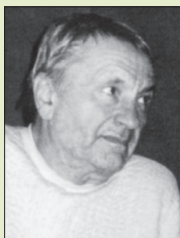
Несмотря на наличие в продуктах питания вредных или даже ядовитых веществ, отравление происходит довольно редко, так как эти вещества разлагаются в процессе приготовления пищи. Относительно действия токсически сомнительных веществ, которые человек принимает с пищей, существует концепция объяснения их *безвредности*, которую следовало бы обсудить также для ксенобиотиков согласно следующей концепции [4]:

- устанавливаются нормальные концентрации в продуктах питания;
- токсичность веществ различной природы не суммируется;
- вредные воздействия ослабляются многочисленными антагонистическими слияниями.

Синергические эффекты наблюдаются очень редко (например, съедобный гриб-навозник с алкогольными напитками). Основываясь на этих трех

* Бк (беккерель) — единица активности радионуклида, равная 1 расп./с.

[. . .]



Другов Юрий Степанович – доктор химических наук, член-корреспондент Петровской академии наук и искусств, член Научного совета по аналитической химии РАН, член Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, председатель комиссии по анализу объектов окружающей среды при Научном совете по аналитической химии РАН. Награжден медалью имени М. С. Цвета «За развитие хроматографии».

Научные интересы: методология газохроматографического анализа газов и неорганических веществ, теория и практика газохроматографической идентификации загрязнений природной среды.

Автор более 200 научных статей и 27 монографий в области экологической аналитической химии, опубликованных в СССР, в России и за рубежом.



Родин Александр Александрович – кандидат химических наук, заместитель директора НИИ химии органических соединений ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия».

Научные интересы: технологии синтеза фторированных соединений, методология и практика экологической аналитической химии.

Автор более 100 научных статей и 17 монографий по вопросам синтеза фторорганических соединений и хроматографического и хромато-масс-спектрального анализа объектов окружающей среды.