

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В САХАРОЗЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ

### STRIPPING VOLTAMMETRY DETERMINATION OF HEAVY METALS IN THE SUGAR

Н.П. Матвейко\*, А.М. Брайкова, В.В. Садовский  
Белорусский государственный экономический университет

УДК 543.253

M.P. Matveika\*, A.M. Braikova, V.V. Sadovski  
Belarusian State Economic University

#### РЕФЕРАТ

*ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, СОДЕРЖАНИЕ, ОБРАЗЦЫ САХАРА, ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ*

Методом инверсионной вольтамперометрии установлено, что во всех восьми изученных образцах сахара содержатся **Zn** (1,1–2,9 мг/кг) и **Hg** (0,001–0,009 мг/кг), причем **Zn** содержится в количествах, превышающих содержание **Hg** в 300 и более раз.

Свинец обнаружен в семи из восьми изученных образцов сахара (0,1–0,49 мг/кг), в то время как медь – в 3 (0,06–0,31 мг/кг).

Кадмий не обнаружен ни в одном из изученных образцов сахара.

Содержание **Zn**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в образцах сахара не превышает требований, регламентируемых государственным стандартом ГОСТ 21–94.

#### ABSTRACT

*HEAVY METALS, CONTENT, SUGAR SAMPLES, STRIPPING VOLTAMMETRY*

By stripping voltammetry method it was established that all 8 studied sugar samples contain **Zn** (1,1–2,9 mg/kg) and **Hg** (0,001–0,009 mg/kg), and the **Zn**-content exceeds more than 300 times **Hg** content or more. Lead was found in 7 out of 8 sugar samples (0,1–0,49 mg/kg), while the copper - 3 (0,06–0,31 mg/kg). Cadmium is not detected in any of the investigated samples of sugar. The content of **Zn**, **Pb**, **Cu**, and **Hg** in sugar samples does not exceed the requirements regulated by state standards GOST 21–94.

Сахароза – тростниковый или свекловичный сахар относится к дисахаридам – состоит из одной молекулы фруктозы и одной молекулы глюкозы.

Первоначально сахар делали из различного сырья. Так, китайцы делали сахар из сорго, в Египте его добывали из бобов, в странах полуострова Индостан – из пальмового сока, в Канаде – из кленового, а в Польше – из берёзового сока. В Литве сахар получали из корней пастернака, в Республике Беларусь – из петрушки [1].

Способ получения тростникового сахара первыми нашли индусы: они собирали сок сахарного тростника и варили его до образования белоснежных кристаллов. В 1747 году немецкий

химик Андреас Зигисмунд Маркграф выделил сладкое вещество из корнеплодов свёклы, а затем, сравнив его с сахарозой, пришёл к выводу, что они идентичны. С этого момента сахарная свёкла и сахарный тростник стали конкурентами [1, 2].

В настоящее время 40 % сахара в мире изготавливается из свёклы, а 60 % – из сахарного тростника [3]. В России один человек потребляет примерно 100–140 граммов сахара в течение одного дня, в то время как в США – 190 граммов, а в странах Европы и Азии – от 70 до 90 граммов. При этом следует отметить, что норма потребления сахара в день составляет 30–50 граммов [3].

Первый российский сахарный завод (в Пе-

\* E-mail: matveiko\_np@mail.ru (M.P. Matveika)

тербурге) появился по указу Петра I в 1718 году [1]. В настоящее время в сахарной промышленности Российской Федерации имеются 95 сахарных заводов общей мощностью 276,1 тыс. тонн переработки свеклы в сутки, которые за производственный сезон способны выработать свыше 3 миллионов тонн сахара-песка. Кроме того, в межсезонный период (январь–август) на сахарных заводах может быть выработано столько же сахара из импортного сахара-сырца [2]. По данным [4] Российский рынок сахара почти на 90 % состоит из свекловичного сахара и лишь на 10 % – из тростникового. В 2014 г. производство сахара в России составило более 5 млн тонн [4].

Большой объем производства и потребления сахара обуславливает высокие требования к его качеству, которое зависит от качества сырья и качества производства сахара. Требования к качеству сахара-песка регламентируются рядом технических нормативных правовых актов (ТНПА) [5–9]. В этих ТНПА нормируются органолептические, физико-химические, микробиологические показатели сахара. Однако важнейшим показателем качества являются допускаемые уровни тяжелых металлов в сахаре, поскольку этот показатель характеризует безопасность потребления сахара. Согласно ГОСТ 21–94 в сахаре нормируется содержание **Hg, As, Cu, Pb, Cd, Zn** [5]. В других ТНПА нормируется содержание **Hg, As, Pb, Cd** [6–8]. В таблице 1 приведены требования к содержанию тяжелых металлов, регламентируемые ТНПА.

Из таблицы видно, что в ТР ТС 021/2011, Требованиях № 52 РБ, СанПиН 2.3.2.1078-01 РФ нормируемые допустимые уровни **Pb** (0,5 мг/кг)

и **As** (1,0 мг/кг) одинаковы и отличаются от допустимых уровней этих металлов в ГОСТ 21–94: 1,0 мг/кг и 0,5 мг/кг для **Pb** и **As** соответственно.

Цель работы – методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание **Zn, Cd, Pb, Cu** и **Hg** в образцах сахара, реализуемого торговыми организациями Республики Беларусь и России.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все растворы для проведения исследований готовили из реактивов марки «ХЧ» на бидистилляте (дважды перегнанной дистиллированной воде).

Значения электродных потенциалов в тексте и рисунках приведены по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения в 1М растворе хлорида калия.

Для исследования взяты восемь образцов сахара-песка, реализуемого торговой сетью Республики Беларусь и России:

- Образец № 1 – сахар-песок, производство ОАО «Слущкий сахаро-рафинадный комбинат», Республика Беларусь.
- Образец № 2 – сахар-песок, производство ОАО «Городейский сахарный комбинат», Республика Беларусь.
- Образец № 3 – сахар-песок, производство ОАО «Скидельский сахарный комбинат», Республика Беларусь.
- Образец № 4 – сахар-песок, производство ОАО «Жабинковский сахарный завод», Республика Беларусь.
- Образец № 5 – сахар тростниковый нерафинированный, производство Колумбия.
- Образец № 6 – сахар-песок, производство

Таблица 1 – Регламентируемые ТНПА требования содержания в сахаре тяжелых металлов

Контролируемый металл	Допустимые уровни токсичных элементов, мг/кг, не более			
	ГОСТ 21–94	ТР ТС 021/2011	Требования № 52 РБ	СанПиН 2.3.2.1078-01 РФ
Цинк ( <b>Zn</b> )	3,0	–	–	–
Медь ( <b>Cu</b> )	1,0	–	–	–
Свинец ( <b>Pb</b> )	1,0	0,5	0,5	0,5
Кадмий ( <b>Cd</b> )	0,05	0,05	0,05	0,05
Ртуть ( <b>Hg</b> )	0,01	0,01	0,01	0,01
Мышьяк ( <b>As</b> )	0,5	1,0	1,0	1,0

ОАО «Лабинский сахарный завод», Российская Федерация.

- Образец № 7 – сахар-песок, производство ООО «СТАФФ-ДОН», Ростов-на-Дону, Российская Федерация.

- Образец № 8 – сахар-песок, производство ОАО «Успенский сахарный завод», Российская Федерация.

Следует отметить, что все образцы сахара-песка, кроме образца № 5, изготовлены по ГОСТ 21–94.

Подготовку проб сахара проводили в программируемой двухкамерной печи марки ПДП – 18 М, применяя методику, изложенную в работе [9]. Для этого навеску каждого образца сахара массой по 0,2 г помещали в кварцевые стаканы объемом 10 см<sup>3</sup>, добавляли по 3,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Раствор выпаривали при температуре 120<sup>0</sup> С до получения влажного осадка. Затем к осадку добавляли 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора пероксида водорода. После этого образовавшийся раствор выпаривали при температуре 120<sup>0</sup> С до сухого остатка. Кварцевые стаканы с сухим остатком помещали в камеру озоления печи, в которой термически разлагали пробы при температуре 450<sup>0</sup> С в течение 30 минут до образования золы. Золу растворяли в смеси 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора пероксида водорода. Полученный раствор выпаривали при температуре 120<sup>0</sup> С до сухого остатка, который затем озолляли при температуре 450<sup>0</sup> С в течение 30 минут. Операции растворения золы в смеси 2,0 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> 30%-го раствора пероксида водорода, выпаривания и последующего озоления при температуре 450<sup>0</sup> С повторяли до получения однородной золы светло-коричневого цвета, не содержащей включений углерода. После этого золу растворяли в 10 см<sup>3</sup> водного раствора, содержащего 0,1 см<sup>3</sup> концентрированной муравьиной кислоты. Из полученного раствора для анализа отбирали аликвоту каждой пробы сахара объемом 0,2 см<sup>3</sup>, помещали в кварцевую электрохимическую ячейку, добавляли фоновый электролит, доведя объем раствора до 10 см<sup>3</sup>. Анализ проб сахара на содержание цинка, кадмия, свинца и меди проводили на фоне водного раствора муравьи-

ной кислоты концентрацией 0,35 моль/дм<sup>3</sup>. Для определения в пробах сахара ртути использовали фоновый электролит, содержащий 0,0175 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты и 0,002 моль/дм<sup>3</sup> хлорида калия.

Определение тяжелых металлов в пробах образцов сахара выполняли инверсионной вольтамперметрией с помощью анализатора марки ТА-4. Анализ сахара на содержание **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** проводили, применяя индикаторный электрод из амальгамированной серебряной проволоки, а на содержание ртути – индикаторный электрод из модифицированного золотом сплава золота 583 пробы. Вспомогательным электродом и электродом сравнения во всех исследованиях служил хлорсеребряный электрод в 1 М растворе хлорида калия.

Для определения содержания **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в образцах сахара использовали метод добавок стандартных растворов, содержащих по 2 мг/дм<sup>3</sup> **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** и 3 мг/дм<sup>3</sup> **Zn**. Растворы готовили на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Содержание тяжелых металлов в пробах образцов сахара рассчитывали по разности вольтамперных кривых пробы и фона, а также пробы с добавкой стандартного раствора и фона с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx».

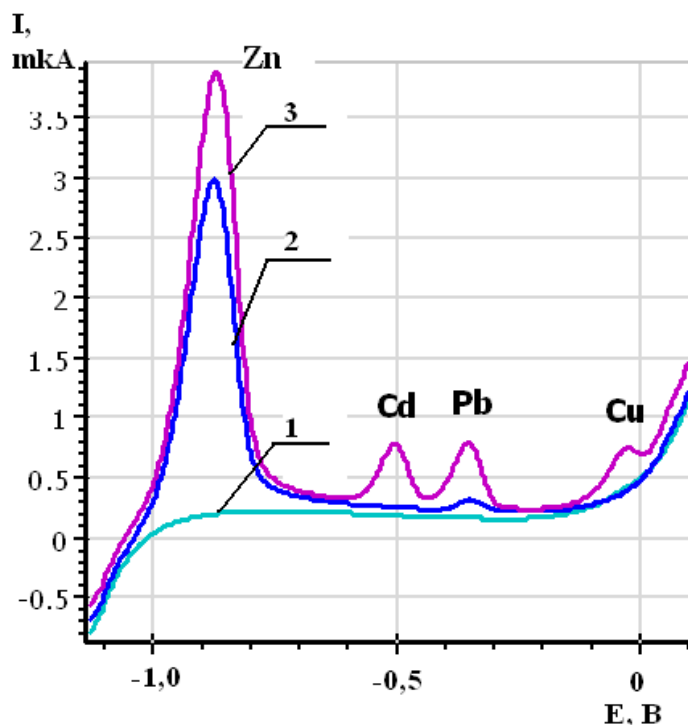
Анализ каждой пробы сахара на содержание **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** выполняли по 4 раза.

Результаты исследований обрабатывали методом математической статистики по методике, изложенной в работе [10], рассчитав относительные стандартные отклонения (*Sr*) и интервальные значения ( $\pm\Delta x$ ) содержания **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в сахаре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры вольтамперных кривых, зарегистрированные при определении **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu** в пробе образца сахара № 3 и **Hg** в пробе образца сахара № 2, представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

Как видно из рисунка 1, на вольтамперной кривой фонового электролита (кривая 1) отсутствуют максимумы тока, связанные с какими-либо анодными процессами, что свидетельствует об отсутствии в электролите веществ, прежде всего **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu**, способных в условиях



1 – фонового электролита ( $0,35$  моль/ $\text{дм}^3$  муравьиной кислоты); 2 – образца пробы сахара № 3; 3 – образца пробы сахара № 3 с добавкой стандартного раствора, содержащего по  $2$  мг/ $\text{дм}^3$  **Cd**, **Pb**, **Cu** и  $3$  мг/ $\text{дм}^3$  **Zn**. Температура раствора  $25^\circ\text{C}$

Рисунок 1 – Анодные вольтамперные кривые

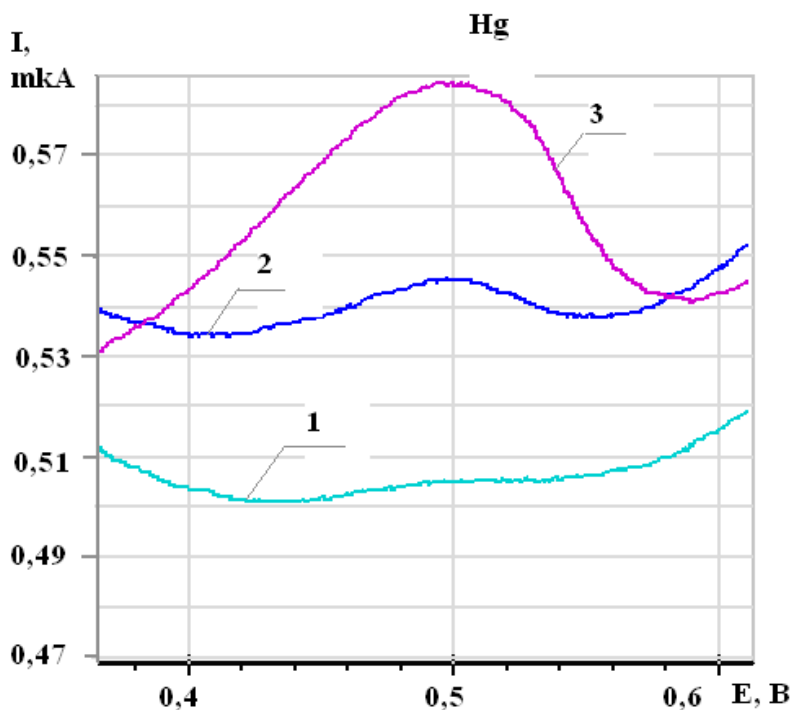
исследования концентрироваться на индикаторном электроде. На вольтамперной кривой раствора пробы сахара № 3 (кривая 2) имеется лишь два максимума тока окисления: при потенциале  $-890$  мВ максимум тока связан с анодным окислением (растворением) **Zn**, а при потенциале  $-350$  мВ – с анодным окислением свинца. На вольтамперной кривой, зарегистрированной в растворе пробы сахара № 3 с добавкой стандартного раствора, содержащего **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu**, имеется четыре максимума тока окисления при потенциалах (мВ):  $-890$ ;  $-500$ ;  $-350$ ;  $+100$  (кривая 3). Что свидетельствует о присутствии в этом растворе четырех металлов **Zn**, **Cd**, **Pb** и **Cu**.

Анализ данных, представленных на рисунке 2, показывает, что водный раствор фонового электролита практически не содержит ртуть, поскольку на вольтамперной кривой в интервале потенциалов от  $440$  до  $540$  мВ наблюдается лишь незначительное увеличение тока окисления (кривая 1). На вольтамперной кривой,

полученной в растворе пробы образца сахара № 2, имеется хорошо выраженный максимум тока при потенциале  $490$  мВ, что свидетельствует об анодном окислении накопленной на индикаторном электроде ртути (кривая 2). В растворе пробы образца сахара № 2 с добавкой стандартного раствора ртути максимум тока при потенциале  $490$  мВ увеличивается пропорционально возрастанию концентрации ртути в растворе, что видно на анодной вольтамперной кривой № 3 (рисунок 2).

Подобный, представленный на рисунках 1 и 2, анодным вольтамперным кривым вид характерен также для вольтамперных кривых, зарегистрированных при исследовании содержания **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** для других изученных образцов сахара.

На основании этих исследований по разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона, используя специализированную компьютерную программу «VALabTx», рассчитано содержание



1 – фонового электролита ( $0,0175$  моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  +  $0,002$  моль/дм<sup>3</sup>  $KCl$ ); 2 – пробы образца сахара № 2; 3 – пробы образца сахара № 2 с добавкой  $0,01$  см<sup>3</sup> стандартного раствора, содержащего  $2$  мг/дм<sup>3</sup>  $Hg$

Рисунок 2 – Анодные вольтамперные кривые

каждого металла во всех изученных образцах сахара. В таблице 2 представлены результаты экспериментальных исследований: интервальные значения содержания **Zn**, **Cd**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в образцах сахара и относительные стан-

дартные отклонения полученных результатов.

Из таблицы 2 видно, что во всех изученных образцах сахара содержатся **Zn** и **Hg**. Причем содержание цинка превышает содержание ртути в 300–2900 раз. Наибольшее содержание **Zn**

Таблица 2 – Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в образцах сахара (мг на 1 кг)

№ образца сахара	Содержание металла, мг/кг									
	Zn	$S_{r,}$ %	Cd	$S_{r,}$ %	Pb	$S_{r,}$ %	Cu	$S_{r,}$ %	Hg	$S_{r,}$ %
1	2,7±0,07	1,87	нет	–	0,03±0,002	4,79	0,06±0,004	4,79	0,005±0,0003	4,31
2	2,9±0,08	1,98	нет	–	0,49±0,015	2,20	0,31±0,014	3,25	0,006±0,0004	4,79
3	2,2±0,06	1,96	нет	–	0,03±0,002	4,79	нет	–	0,008±0,0006	5,39
4	2,1±0,05	1,71	нет	–	0,19±0,007	2,65	нет	–	0,008±0,0005	4,50
5	2,1±0,05	1,71	нет	–	0,21±0,008	2,74	0,19±0,009	3,41	0,007±0,0005	5,14
6	1,1±0,03	1,96	нет	–	0,01±0,001	7,19	нет	–	0,009±0,0007	5,59
7	2,9±0,09	2,23	нет	–	0,14±0,006	3,08	нет	–	0,008±0,0006	5,39
8	1,7±0,04	1,69	нет	–	нет	–	нет	–	0,001±0,0001	7,19

характерно для образцов сахара №№ 2 и 7 и составляет 2,9 мг/кг. Меньше всего **Zn** содержится в образце сахара № 6 (1,1 мг/кг), что в 2,6 раза меньше, чем в образцах №№ 2 и 7. Содержание **Hg** колеблется от 0,001 мг/кг для образца сахара № 8 до 0,009 мг/кг для образца сахара № 6, то есть отличаются друг от друга в девять раз.

В семи образцах сахара, как видно из таблицы, содержится **Pb**. Не обнаружен свинец лишь в образце № 8 (сахар-песок производства ОАО «Успенский сахарный завод», Российская Федерация). Причем, в отличие от **Zn** и **Hg**, максимальное содержание этого металла в образце сахара № 2 (0,49 мг/кг) в 49 раз больше, чем минимальное его содержание в образце сахара № 6 (0,01 мг/кг).

В трех из восьми изученных образцах сахара, как видно из таблицы 2, содержится небольшое количество меди (мг/кг): 0,06; 0,19; 0,31 в образцах №№ 1, 5, 2 соответственно.

Ни в одном из изученных образцах сахара не обнаружен кадмий.

Сопоставляя экспериментально полученное содержание тяжелых металлов в изученных об-

разцах сахара с требованиями ГОСТ 21–94 [5], можно отметить, что оно не превышает требований этого стандарта. Однако в образцах сахара №№ 2 и 7 содержание **Zn** (2,9 мг/кг) лишь на 0,1 мг/кг меньше требований ГОСТ 21-94 (3,0 мг/кг). Содержание **Hg** в образце сахара № 6 (0,009) также незначительно (на 0,001 мг/кг меньше требований ГОСТ 21-94 (0,01 мг/кг)). Что касается **Pb** и **Cu**, то содержание этих металлов в изученных образцах сахара в 2 и 3 раза соответственно ниже требований ГОСТ 21–94.

#### ВЫВОДЫ

1. Кадмий не обнаружен ни в одном из изученных образцов сахара.

2. Во всех изученных образцах сахара содержатся **Zn** и **Hg**, причем **Zn** содержится значительно больше, чем **Hg**.

3. Свинец не обнаружен лишь в одном из восьми изученных образцов сахара, в то время как медь – в пяти.

4. Содержание **Zn**, **Pb**, **Cu** и **Hg** в образцах сахара не превышает требований, регламентируемых ТНПА [5–8].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Производство и требования к качеству сахара. Продвижение товара* (2016), режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-219191.html> (дата доступа: 11.05.2016).
2. *Экспертиза качества сахара* (2016), режим доступа: <http://www.deplomnik.ru/est-sahar.php> (дата доступа: 11.05.2016).
3. *Сахар – 10 фактов о вреде сахара и его норма потребления* (2016), режим доступа: [http://www.ayzdorov.ru/ttermini\\_sahar.php](http://www.ayzdorov.ru/ttermini_sahar.php) (дата доступа: 11.05.2016).
4. *Обзор российского рынка сахара по данным на июнь 2015 г.* (2015), режим доступа: <http://alto-group.ru/new/451-obzor-rossijskogo-rynka->

#### REFERENCES

1. *Proizvodstvo i trebovanija k kachestvu sahara. Prodvizhenie tovara* [Production and quality requirements for sugar. Promoting the goods] (2016) [Electronic resource]. Access: <http://www.bestreferat.ru/referat-219191.html>. Access Date: 05.11.2016.
2. *Jekspertiza kachestva sahara* [Examination of the quality of sugar] (2016) [Electronic resource]. Access: <http://www.deplomnik.ru/est-sahar.php>. Access Date: 05.11.2016.
3. *Sahar – 10 faktov o vrede sahara i ego norma potreblenija* [Sugar - 10 facts about the dangers of sugar and its consumption rate] (2016) [Electronic resource]. Access: [http://www.ayzdorov.ru/ttermini\\_sahar.php](http://www.ayzdorov.ru/ttermini_sahar.php). Access Date:



- сахара-ро–dannu...(дата доступа: 30.05.2016). 05.11.2016.
5. *Сахар-песок. Технические условия*. ГОСТ 21-94. Введ. 01.01.1996. Москва, Издательство стандартов, 1996. 10 с.
  6. *О безопасности пищевой продукции*. ТР ТС 021/2011. Утв. Решением комиссии таможенного союза от 09.12.2011 г. № 880. 242 с.
  7. *Требования к продовольственному сырью и пищевым продуктам*. Утв. Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21.07.2013 г. № 52. 371 с.
  8. *Производственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов*. СанПиН 2.3.2.1078-01. Введ. 01.09.2002. Москва, 2003. 179 с.
  9. Носкова, Г.Н., Заичко, А.В., Иванова, Е.Е. (2007), Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практическое руководство, Томск, Издательство ТПУ, 30 с.
  10. Васильев, В.П. (2004), *Аналитическая химия*. В 2 ч. Москва, Дрофа, Ч. 1, С. 122.
  4. *Obzor rossijskogo rynka sahara po dannym na ijun' 2015 g.* [Review of the Russian sugar market as of June 2015] (2016) [Electronic resource]. Access: <http://alto-group.ru/new/451-obzor-rossijskogo-rynka-sahara-po-dannym> ... Access Date: 05.30.2016.
  5. *Sahar-pesok. Tehnicheskie uslovija* [Sugar. Technical condition], State standard (GOST) 21-94. Enter. 01/01/1996. Moscow, Publishing house standards, 1996. 10 p.
  6. *O bezopasnosti pishhevoj produkcii* [About food safety], Technical regulations of the Customs Union (TR CU) 021/2011. Approved. Commission Decision of the Customs Union on 09.12.2011, the number 880, 242 p.
  7. *Trebovanija k prodovol'stvennomu syr'ju i pishhevym produktam* [Requirements for food raw materials and food products], Approved. Resolution of the Republic of Belarus, the Ministry of Health from 21.07.2013, the number 52, 371 p.
  8. *Proizvodstvennoe syr'e i pishhevyje produkty. Gigenicheskie trebovanija bezopasnosti i pishhevoj cennosti pishhevych produktov* [Industrial raw materials and food products. Hygienic requirements for safety and nutritional value of foods], Sanitary rules and norms 2.3.2.1078-01. Enter. 01.09.2002. Moscow, 2003. 179 p.
  9. Noskova, G.N., Zaichko A.V., Ivanova E.E. (2007), *Mineralizacija pishhevych produktov. Metodicheskoe posobie po podgotovke prob dlja opredelenija soderzhanija toksichnyh jelementov* [Mineralization food. Guidelines on the preparation of samples for the determination of the content of toxic elements. Practical Guide], Tomsk, Publishing house TPU, 30 p.
  10. Vasiliev, V.P. (2004), *Analiticheskaja himija*. V 2 ch [Analytical chemistry. 2 p.], Moscow, Bustard, Part 1. P. 122.

Статья поступила в редакцию 09. 09. 2016 г.