

– розроблена рецептура та технологія приготування хліба білого з добавкою лляного шроту, яка дає змогу одержати готові вироби відмінної якості.

У зв'язку з одержаними результатами були визначені перспективи використання лляного шроту для збагачення хлібобулочних виробів, а саме – для збагачення здобних хлібобулочних виробів.

#### Список використаних джерел

1. Смоляр В. І. Фізіологія та гігієна харчування / В. І. Смоляр. – К. : Здоров'я, 2000. – 336 с.
2. Міцик В. Ю. Рациональное харчування та харчові продукти / В. Ю. Міцик, А. Ф. Невольниченко. – К. : Урожай, 1993. – 336 с.
3. US department of agriculture. Agricultural research service. USDA national nutrient database for standard reference. Release 27. Full Report (All Nutrients) 12220, Seeds, flaxseed 2015 [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list>. Accessed 18 February 2015.
4. Morris, D. H. Flax: A health and nutrition primer. 4th ed. // Winnipeg Manitoba: Flax Council of Canada, 2007. Downloaded from [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [http://www.flaxcouncil.ca/english/pdf/FlxPrmr\\_4ed\\_Chpt1](http://www.flaxcouncil.ca/english/pdf/FlxPrmr_4ed_Chpt1).
5. Cunnane SC, Thompson LH. Flaxseed in human nutrition. – Champaign, IL: AOCS Press; 1995. – 458 p.
6. Alpaslan, M., & Hayta, M. The effects of flaxseed, soy and corn flours on the textural and sensory properties of a bakery product. Journal of Food Quality, № 29. P. 617 – 627 [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4557.2006.00099.x>.
7. Создание технологии производства новых продуктов питания из семян льна / Л. И. Мачихина, Е. П. Мелешкина [и др.] // Хлебопродукты. – 2012. – № 6. – С. 54–58.
8. Кривов Н. В. Использование семян льна для обогащения хлебобулочных изделий / Н. В. Кривов, Л. П. Кривова // Современное хлебопекарное производство: перспективы развития : сб. науч. тр. 15-й Всерос. науч.-практ. конф. (Екатеринбург, 18 апреля 2014 г.). – Екатеринбург : Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2014. – С. 6–10.

УДК 543.253

**Е.Ю. Купчик**, канд. хим. наук

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина

**Н.П. Буяльская**, канд. техн. наук

Черниговский национальный технологический университет, г. Чернигов, Украина

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧАЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**О.Ю. Купчик**, канд. хим. наук

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

**Н.П. Буяльська**, канд. техн. наук

Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

#### ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ЧАЇ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

**Elena Kupchik**, PhD in Chemical Sciences

Chernigov T.G. Shevchenko National Pedagogical University, Chernigov, Ukraine

**Nataliya Buyalska**, PhD in Technical Sciences

Chernigov National University of Technology, Chernigov, Ukraine

#### DETERMINATION OF HEAVY METALS IN TEA BY STRIPPING VOLTAMMETRY

*Исследованы потенциальные загрязнители, которые могут попадать в организм человека при чаепитии. Содержание таких тяжелых металлов, как цинк, кадмий, свинец и медь определено в чае методом инверсионной вольтамперометрии. Проанализировано содержание этих элементов в зеленом и черном чае, а также чае каркаде, которые можно купить в любом супермаркете города. Пробоподготовка образцов была выполнена окислительной*

## VISNYK OF CHERNIHIV STATE TECHNOLOGICAL UNIVERSITY

минерализацией образца чая в нитратной кислоте. Для объективной оценки качества чая использовали отдельное определение по каждому из тяжелых металлов. Установлено, что во всех образцах чая содержатся все вышеперечисленные тяжелые металлы. На основании анализа экспериментальных данных выявлено, что все исследуемые образцы чая являются безопасными для потребителя.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, цинк, кадмий, свинец, медь, чай, инверсионная вольтамперометрия.

Досліджено потенційні забруднювачі, які можуть потрапляти до організму людини під час чаювання. Вміст таких важких металів, як цинк, кадмій, свинець та мідь визначено в чаї методом інверсійної вольтамперометрії. Проаналізовано вміст цих елементів у зеленому, чорному чаї, а також у чаї каркаде, які можна купити в будь-якому супермаркеті міста. Пробопідготовка зразків була виконана окислювальною мінералізацією зразків чаю в нитратній кислоті. Для об'єктивного оцінювання якості чаю використовували окреме визначення за кожним важким металом. Встановлено, що у всіх зразках чаю містяться всі вищевказані важкі метали. На основі аналізу експериментальних даних виявлено, що всі досліджувані зразки чаю є безпечними для споживача.

**Ключові слова:** важкі метали, цинк, кадмій, свинець, мідь, чай, інверсійна вольтамперометрія.

The potential contaminants that can ingest the human organism during tea party were researched in this article. The content of heavy metals such as zinc, cadmium, lead and copper was determined by stripping voltammetry. A content of these elements in green and black tea and tea Hibiscus, which can be bought in any supermarket was analyzed. Sample preparation was carried out by oxidative mineralization of the sample of tea in nitrate acid. Separated definition for each of the heavy metals was used for an objective assessment of the quality of tea. It was established that all samples of tea contained all heavy metals. Analysis of experimental data revealed that all of the samples of tea are safe for the consumer.

**Key words:** heavy metals, zinc, cadmium, lead, copper, tea, stripping voltammetry.

**Постановка проблемы.** Чай является самым распространенным напитком после воды [1]. Чай издавна применялся в качестве профилактического и лечебного средства при целом ряде заболеваний. Танины, флавоноиды и фенолкарбоновые кислоты, содержащиеся в листьях чая, проявляют выраженную антиоксидантную активность, эффективно обезвреживая свободные радикалы в тканях человека [2].

Чайный материал представляет собой природный многокомпонентный продукт, в состав которого входят дубильные (15,9–19 %), азотистые и минеральные вещества, кофеин (2,0–3,5 %), эфирные масла (0,006–0,021 %), углеводы, витамины, ферменты, органические кислоты и др. [3]. В чайных листьях обнаружены многие микроэлементы. В небольших количествах они необходимы для организма человека, но избыток их может оказаться токсичным. Кроме того, присутствие, например, больших количеств меди в напитках ухудшает их вкус [1].

**Анализ последних исследований и публикаций.** Для определения содержания тяжелых металлов в чае используют атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) [4–6], атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) [7], высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) или капиллярный электрофорез (КЭ) [1; 5]. Каждый из указанных методов имеет свои недостатки. Так, метод ААС не позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов, АЭС характеризуется достаточно высокой стоимостью оборудования и единичного анализа, ВЭЖХ требует проведения экстракции токсичными органическими растворителями, а КЭ имеет ограниченное число примеров практического применения для определения ионов тяжелых металлов в чае [1].

**Выделение не решенных ранее частей общей проблемы.** Для анализа товаров народного потребления метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять цинк, медь, кадмий и свинец в одной пробе при их совместном присутствии, представляется более перспективным, с учетом его высокой чувствительности, экспрессности, хорошей воспроизводимости результатов и невысокой стоимостью оборудования. Суть метода заключается в том, что определяемый компонент предварительно накапливается на поверхности индикаторного электрода. Затем полученный концентрат электрохимически растворяется. При этом регистрируется зависимость «величина тока электрорастворения — потенциал», называемая вольтамперограммой, позволяющая определять накопленные компоненты [8].

**Цель статьи.** Цель данной работы – применение одного из наиболее чувствительных к ионам тяжелых металлов электрохимического метода инверсионной вольтампе-

рометрии для изучения содержания микроэлементов в чае различных сортов и марок в торговой сети города Чернигова.

**Изложение основного материала.** Объектами исследования были выбраны марки чая, пользующиеся широкой популярностью у местного населения:

- № 1. Чай “Беседа” (черный, производитель ООО Беседа, Россия);
- № 2. Чай “TESS” (зеленый, производитель ООБ “Орими Трэйд ЛТД”, Украина);
- № 3. Чай “Каркаде” (производитель ТОВ “НЕП” под контролем ТОВ “Орими Трэйд ЛТД”, Днепропетровск);
- № 4. Чай “Ахмад” (черный байховый с ароматом бергамота, производитель СУБ ООО “Украинская чайная фабрика “Ахмад Ти”);
- № 5. Чай “Принцесса Нури” (черный крупнолистовой, производитель ООО “Орими Трэйд ЛТД”, Украина).

Образцы чая подвергались пробоподготовке путем «мокрого» озоления с добавками с целью разложения органической составляющей матрицы и перевода определяемых элементов в раствор в электрохимически активных формах. Для этого использовали программированную печь ПДП – Lab. Навеску чая массой 1 г смешивали с 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 50–60 °С до прекращения газовой выделения. Добавляли 1,5–2,0 мл 30 %-ного раствора перекиси водорода и выпаривали досуха в течение 60–70 мин при температуре 150–350 °С. Пробу озолляли при температуре 450 °С в течение 30 мин. Операцию добавления азотной кислоты, пероксида водорода, выпаривания и озоления повторяли два-три раза до получения однородной золы белого, желтого или серого цвета. Зола растворяли в 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 см<sup>3</sup>. В кварцевую электрохимическую ячейку добавляли 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 0,2 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты и аликвоту пробы объемом 0,5 см<sup>3</sup> [9].

Содержание тяжелых металлов определяли на анализаторе вольтамперометрическом ТА-Lab (НПП «Томьаналит», РФ) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамный электрод. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный электрод, заполненный раствором 1 М хлорида калия.

Анализ проводили на фоновом электролите, содержащем 200 мкл конц. муравьиной кислоты (х.ч.), при следующих условиях: электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +0,050 В в течение 30–60 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1,500 В в течение 3–10–30 с, успокоение раствора при потенциале -1,300 В в течение 5 с, анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с. Относительная погрешность такого анализа не превышает 7 %.

Пробу каждого образца краски анализировали в трех параллельных опытах. Определение металлов проводили методом добавок с использованием стандартных растворов, содержащих по 1 мг/л или 10 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы ТА-Lab (версия 3.6.10).

Результаты обрабатывали методом математической статистики по известной методике [10]; рассчитывали среднее значение и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 %.

В качестве примера на рис. 1 представлен типичный пример вольтамперных кривых фона (1), пробы чая без добавления (2) и с добавкой (3) анализируемого металла, полученные для образца чая № 4.

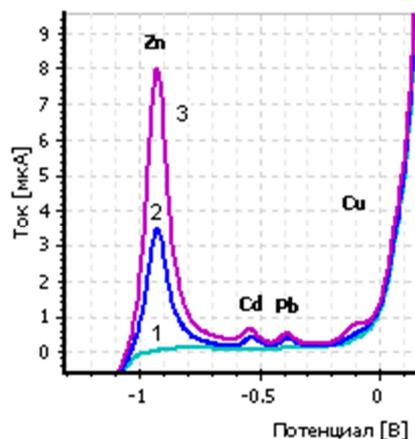


Рис. 1. Типичные вольтамперограммы на примере чая № 4: 1– фона, 2– пробы, 3– пробы с добавкой

Из рис. 1 видно, что на вольтамперной кривой раствора фона в интервале потенциалов от  $-1200$  до  $+100$  мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперной кривой пробы чая № 4 (кривая 2) имеются четыре максимума тока – при потенциалах  $-900$ ,  $-550$ ,  $-320$  и  $-50$  мВ, которые свидетельствуют о процессах анодного окисления цинка, кадмия, свинца и меди соответственно. При введении добавки стандартных растворов цинка, кадмия, свинца и меди максимумы тока окисления возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов (кривая 3).

Для объективной оценки качества чая № 1–5 использовали отдельное определение по каждому из тяжелых металлов: Cd и Pb, Zn, Cu (рис. 2, а, б, в)

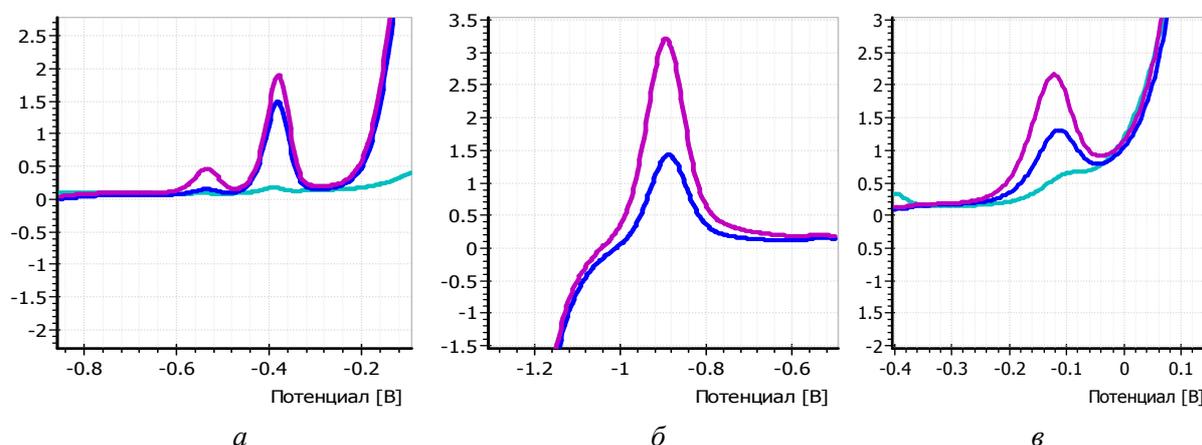


Рис. 2. Вольтамперограммы пробы чая № 1 (масштаб 10/1). Определение: а) – Cd и Pb, б) – Zn, в) – Cu

Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других изучаемых образцов чая.

По разности вольтамперных кривых пробы с добавкой, пробы и фонового электролита рассчитано содержание тяжелых металлов в чае. Результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди приведены в таблице.

В организме человека ионы меди (II) участвуют в окислительно-восстановительных процессах, и нехватка их затрудняет лечение и профилактику воспалений. Избыток же меди приводит к поражению желудочно-кишечного тракта, анемии, гепатиту и другим заболеваниям [12]. Содержание меди в исследуемых образцах чая колеблется от 5,4 до

24 мг/кг (табл.). Лидирует по содержанию меди марка чая “Беседа”. Чай “Каркаде” отличается самым низким содержанием меди в ряду исследуемых образцов.

Таблица

Содержание Zn, Cd, Pb и Cu в чае, мг/кг

Проба	Zn	Cd	Pb	Cu
№ 1	12,00±0,30	0,14±0,04	7,20±0,04	24,00±0,08
№ 2	13,00±0,40	0,044±0,009	8,20±0,20	12,00±0,05
№ 3	14,00±0,06	0,14±0,03	1,90±0,03	5,40±0,01
№ 4	5,50±0,01	0,07±0,02	0,70±0,08	11,00±0,04
№ 5	3,00±0,02	0,060±0,011	1,300±0,025	16,20±0,05
ПДК [11]	-	1,0	10,0	100,0

В организме человека цинк принимает участие в реакциях общего обмена, в остеогенезе сахаро-инсулинового обмена, синтезе белков и нуклеиновых кислот, необходим для нормального функционирования половой системы. Для высоких концентраций цинка установлено генотоксическое действие [12]. Максимальное содержание цинка отмечается в чае “TESS”, минимальное – в чае “Принцесса Нури”.

Свинец и кадмий считаются основными токсикантами среди анализируемых нами тяжелых металлов, так как они отличаются высокой токсичностью и темпами накопления в окружающей среде. В гигиене питания человека кадмий считается одним из самых опасных токсикантов внешней среды. Период полувыведения кадмия составляет более 10 лет, поэтому возможно хроническое отравление этим элементом. Симптомы отравления – поражение почек и нервной системы с последующим возникновением острых костных болей, иногда нарушением функции легких [2; 12]. Наиболее высоким содержанием кадмия отличаются марки “Беседа” и “Каркаде”. Минимальное содержание кадмия (0,044 мг/кг) установлено в образце чая “TESS”.

В организме человека свинец нарушает синтез гемоглобина, нуклеиновых кислот, протеидов и гормонов. Свинец поражает кроветворную, нервную и почечную системы. При накоплении в организме свинца развивается малокровие, общая слабость, туберкулез, происходит перерождение тканей печени и почек [12]. Наибольшее содержание свинца отмечено в марке чая “TESS”. Самое низкое содержание свинца (0,7 мг/кг) характерно для марки “Ахмад”.

В таблице представлены результаты расчета интервальных значений содержания цинка, кадмия, свинца и меди для всех исследуемых проб лежат в диапазонах, мг/кг: от 0,01 до 0,4; от 0,009 до 0,04; от 0,025 до 0,20; от 0,01 до 0,08, соответственно.

**Выводы и предложения.** 1. Метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно применен для определения цинка, кадмия, свинца и меди в чае.

2. Чай – потенциально богатый источниками небольших количеств металлов диетический напиток. Приведенные данные свидетельствуют о том, что уровни содержания тяжелых металлов в товарных образцах чая различаются порой на порядковую величину и не зависят от сорта и марки чая.

3. Все протестированные чаи признаны безопасными для потребителей, так как содержание всех тяжелых металлов не превышает установленных норм.

#### Список использованных источников

1. Неудачина Л. К. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае / Л. К. Неудачина, Е. Л. Лебедева, А. О. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 161–167.

2. Немерешина О. Н. Содержание водорастворимых антиоксидантов и микроэлементов в образцах чая / О. Н. Немерешина, Н. Ф. Гусев, А. В. Филиппова // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 11. – С. 54–64.

3. *Матвейко Н. П.* Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в чайном материале / Н. П. Матвейко, А. И. Кулак // *Весті нацыянальнай акадэмі навук Беларусі.* – 2011. – № 3. – С. 59–63.
4. *Qin F.* Lead and copper levels in tea samples marketed in Beijing, China / F. Qin, W. Chen // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2007. – Vol. 79, № 3. – P. 247–250.
5. *Weber G.* Untersuchungen zu den Bindungsformen von Eisen, Kupfer und Zink in verschiedenen Teesorten / G. Weber, G. Schwedt // *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung.* – 1984. – № 2. – P. 110–114.
6. *Salahinejad M.* Toxic and essential mineral elements content of black tea leaves and their tea infusion consumed in Iran / M. Salahinejad, F. Aflaki // *Biological Trace Element Research.* – 2010. – Vol. 134, № 1. – P. 109–117.
7. *Исследование и определение тяжелых элементов в чаях Азербайджана атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой* / С. Р. Гаджиева, А. Г. Гусейинли, И. А. Агаева, У. Н. Рустамова // *Журн. науч. публ. аспирантов и докторантов.* – 2011. – № 4. – С. 83–87.
8. *Инверсионная вольтамперометрия* / Ф. Выдра, Ф. Скальный, К. Штулик, Э. Юлакова. – М. : Мир, 1980. – 278 с.
9. *Носкова Г. Н.* Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов : *практ. рук-во* / Г. Н. Носкова, А. В. Заичко, Е. Е. Иванова. – Томск : ТПУ, 2010. – 30 с.
10. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии : пер. с нем. / К. Дерффель. – М. : Мир, 1994. – 146 с.
11. *ДСТУ 3021-95.* Випробування і контроль якості продукції. Терміни та визначення. – К. : КНДІРВА, 1995. – 74 с.
12. *Скальный А. В.* Биоэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. – М. : Оникс XXI век, 2004. – 272 с.