



ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ХЛІБІ МЕТОДИКОЮ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ. РЕЗУЛЬТАТИ І АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ДАНИХ

Г.М. Проданчук, О.О. Макаров

Інститут екогієни і токсикології ім. Л.І. Медведя, Київ

Резюме. У статті наведені експериментальні дані про фактичний вміст берилію, бору, алюмінію, хрому, марганцю, кобальту, нікелю, міді, цинку, арсену, селену, стронцію, срібла, кадмію, талію, свинцю у зразках хліба. Дослідження були проведені на базі сектору ДНК технологій, біоеквівалентності та експериментальних біологічних моделей за методикою мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Було проведено аналіз даних з точки зору безпечності та фізіологічної повноцінності зразків хліба, що досліджувались.

Ключові слова: хімічні елементи, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, хліб, показники безпеки, фізіологічна повноцінність.

Резюме. В статье приведены экспериментальные данные о фактическом содержании бериллия, бора, алюминия, хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, селена, стронция, серебра, кадмия, таллия, свинца в образцах хлеба. Исследования проводились на базе сектора ДНК технологий, биоеквивалентности и экспериментальных биологических моделей по методике масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Был проведен анализ данных с точки зрения безопасности и физиологической полноценности исследованных образцов хлеба.

Ключевые слова: химические элементы, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, хлеб, показатели безопасности, физиологическая полноценность.

Summary. Experimental data about factual content of beryllium, boron, aluminum, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, strontium, silver, cadmium, thallium, lead at samples of bread are presented. Researches were provided in Center of DNA technologies, bioequivalence and experimental biological models of L.I. Medved's Institute of Ecohygiene and Toxicology by method of inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). Obtained data of elemental content in samples of bread was analyzed from positions of safety and nutrition properties.

Key words: trace elements, inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP MS), bread, parameters of safety and nutrition properties.

Вивчення фактичного харчування людини має самостійне значення для оцінки його адекватності і задоволення потреб у нутрієнтах і енергії, а також надзвичайно важливе в епідеміологічному плані, оскільки харчування є дієвим фактором профілактики, щодо ризику розвитку або профілактики різноманітних захворювань [1]. Надзвичайно важливими складовими їжі є хімічні елементи. До тих елементів, вміст яких підлягає контролю у продовольчій сировині та харчових продуктах, відносяться, свинець, кадмій, ртуть, арсен, цинк, мідь, залізо, олово. Особливо небезпечними серед важких металів є свинець, ртуть і кадмій, яким властива висока токсичність і здатність до кумуляції при тривалому надходженні до організму з харчовими продуктами. Однак санітарно-епідеміологічна служба не має змоги перевіряти вміст хімічних елементів (крім вище перерахованих), які, за певних концентрацій, можуть мати значний токсичний вплив на організм людини. Насамперед це стосується берилію, талію, алюмінію, стронцію.

Також необхідно обов'язково враховувати такий факт: з їжею до організму людини повина надходити певна кількість мікроелементів, без яких неможливе його існування. Але слід пам'ятати, що ці мікроелементи мають високу токсичність у великих концентраціях (так званих есенційних елементів). Такими елементами є бор, хром, марганець, кобальт, нікель, селен, молибден, ванадій, кремній. Важливість адекватного надходження есенційних елементів описана у численних наукових роботах, а наукові рекомендації про обмін мікроелементів на даний момент знаходиться на стадії інтенсивної розробки. Нині вже досліджено основні аспекти обміну більшості мікроелементів, мінімальні необхідні дози надходження до організму людини, а також оптимальні (рекомендаційні), дози аби запобігти виникненню інтоксикацій. Також описано клінічні прояви недостатнього і надмірного надходження мікроелементів, їхню взаємодію в організмі. Інтенсивний розвиток науки про обмін мікроелементів обумовив впровадження новітніх висо-

кочутливих і мультирезидуальних методик щодо визначення елементного складу.

У зв'язку з швидкими темпами індустріалізації сучасного агропромислового комплексу відбувається зміна елементного складу рослин, що культивуються, причому тренд даних змін різновекторний, оскільки, крім факту виснаження ґрунтів і внесення мінеральних добрив, додається ще й високий ступінь забруднення навколишнього середовища важкими металами. Важкі метали, крім власних токсичних властивостей, схильні витіснити есенційні елементи з організму людини з подальшим їх заміщенням (антагоністичні взаємодії) [2].

Мета дослідження

Хлібу і хлібним продуктам належить значна частина у споживчому кошику населення України. За даними Головного управління статистики у м. Києві, споживання хліба і хлібних продуктів у середньому на місяць на одну особу у 2008 році становило 7,0 кг (таблиця 1). Таким чином, за офіційними даними споживання хліба і хлібних продуктів — приблизно 230 г на день. Найбільш популярними сортами хліба в Україні є “Батон Нива” і “Український домашній”. Мета дослідження — отримати дані про вміст хімічних елементів у найпопулярніших сортах хліба — в одному з найуживаніших харчових продуктів, оцінити одержані результати.

Матеріали та методи

Хліб виду “Батон Нива” (4 зразки), “Український домашній” (5 зразків), “Арнаутський Столичний Подовий” (1 зразок) і “Білоруський” (1 зразок) були придбані у точках роздрібної торгівлі різних районів міста Києва за адресами: вул. Мініна, 8; вул. Потехіна, 8; вул. Сурікова, 3; вул. Вербицького, 18; вул. Машинобудівна, 21; вул. Юнкерова, 68; вул. Гетьмана, 6. Закупівля зразків хліба проводилась у період з 14 травня по 31 серпня 2010 року.

Дослідження вмісту хімічних елементів у хлібі проводилось у лабораторії сектору ДНК-технологій, біоеквівалентності та експериментальних біологічних моделей Інституту екогігієни і токсикології ім. Л.І. Медведя, яка акредитована щодо виконання досліджень за методикою МУК 4.1.1483-03 “Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой”. Метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою базується на переведенні розчину, що аналізується, у газоподібний стан (процес відбувається у небулайзері) з подальшою подачею аналіту до аргонної плазми, де відбувається відщеплення одного електрона від атомів (іонізація). В подальшому іони, що утворились у

Таблиця 1

Споживання продуктів харчування в домогосподарствах (за даними Головного управління статистики у м. Києві)

Споживання продуктів харчування в домогосподарствах (в перерахунку в первинний продукт) в середньому за місяць у розрахунку на одну особу	1999 рік	2000 рік	2001 рік	2002 рік	2003 рік	2004 рік	2005 рік	2006 рік	2007 рік	2008 рік
М'ясо і м'ясопродукти, кг	4,5	4,2	3,8	4,6	5,1	5,3	5,3	5,8	6,2	6,2
Молоко і молочні продукти, кг	20,8	18,7	20,8	21,8	22,4	22,7	24,4	24,4	24,4	25,4
Яйця, шт.	26	24	19	19	20	20	23	20	21	21
Риба і рибопродукти, кг	1,6	1,8	1,9	1,8	1,8	2,1	2,2	2,2	2,4	2,4
Цукор, кг	2,7	2,9	2,8	2,5	2,8	3,1	3,0	2,9	2,9	3,0
Олія та інші рослинні жири, кг	1,4	1,6	1,7	1,6	2,0	1,8	1,7	1,6	6	1,6
Картопля, кг	6,8	7,3	6,8	6,1	6,4	6,8	5,8	5,6	5,7	5,8
Овочі та баштанні, кг	9,4	9,9	9,1	9,8	9,5	9,8	9,1	10,0	8,9	9,0
Фрукти, ягоди, горіхи, виноград, кг	3,2	3,7	3,9	4,4	4,6	5,3	5,8	6,6	7,0	7,3
Хліб і хлібні продукти, кг	8,0	8,5	8,3	8,2	8,0	7,8	7,7	6,9	7,4	7,0

плазмі, надходять до мас-спектрометру, де відбувається їх сепарація за мас-зарядним співвідношенням (m/z) і вимірювання інтенсивності сигналів від даних сепарованих іонів аналітів. Складна і високотехнологічна конструкція приладу забезпечує методу високі аналітичні характеристики. Істотною перевагою методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою є можливість виконання багатоелементного аналізу. Також перевагою спектроскопів з індуктивно зв'язаною плазмою є «динамічний діапазон» методу, а саме лінійність градувальних графіків в інтервалі концентрацій, що охоплюють декілька порядків. Таким чином, можна визначати елементи як на найнижчому рівні концентрацій (нижче за 1 мкг/л), так і на високих рівнях (сотні мг/л). Це є не тільки цінна здатність як така, а ще й якість, необхідна для реалізації багатоелементного аналізу у повному обсязі. Завдяки використанню мас-детектора досягається висока селективність методики.

Підготовка проб за МУК 4.1.1483-03 передбачає гомогенізацію, зважування проб і перенесення їх до автоклавів. До проб вноситься азотна кислота, і автоклави з наважками переміщують до мікрохвильової пічки, де під дією заданих параметрів тиску і температури відбувається розкладання зразків. Надалі отриманий екстракт розводиться деіонізованою водою і вводиться до мас-спектрометра.

У пробах хліба визначали наступні елементи: берилій, бор, алюміній, хром, марганець, кобальт, нікель, мідь, цинк, арсен, селен, стронцій, срібло, кадмій, талій, свинець, які входять до складу багатоелементного стандартного розчину, за допомогою якого і будувались градувальні графіки.

Межу кількісного визначення, встановлено при валідації методики МУК 4.1.1483-03 у секторі ДНК-технологій, біоеквівалентності та експериментальних біологічних моделей Інституту екології і токсикології імені Л.І. Медведя. Вона становить: для берилію 0,015 мг/кг, бору — 0,15 мг/кг, алюмінію — 0,934 мг/кг, хрому — 0,039 мг/кг, марганцю — 0,02 мг/кг, кобальту — 0,005 мг/кг, нікелю — 0,01 мг/кг, міді — 0,007 мг/кг, цинку — 0,09 мг/кг, арсену — 0,081 мг/кг, селену — 0,106 мг/кг, стронцію — 0,001 мг/кг, срібла — 0,001 мг/кг, кадмію — 0,0049 мг/кг, талію — 0,0009 мг/кг, свинцю — 0,0316 мг/кг.

Результати та їх обговорення

Результати визначення хімічних елементів у хлібі представлені у таблиці 2.

- 1 — “Український домашній” (вул. Мініна, 8)
- 2 — “Український домашній” (вул. Потехіна, 8)
- 3 — “Український домашній” (вул. Машинобудівна, 21)
- 4 — “Український домашній” (вул. Вербицького, 18)
- 5 — “Український домашній” (вул. Машинобудівна, 21А)

- 6 — “Батон Нива” (вул. Гетьмана, 6)
- 7 — “Батон Нива” (вул. Потехіна, 8)
- 8 — “Батон Нива” (вул. Сурікова, 3)
- 9 — “Батон Нива” (вул. Юнкерова, 68)
- 10 — “Білоруський” (вул. Потехіна, 8)
- 11 — “Арнаутський Столичний Подовий” (вул. Потехіна, 8)

Нині діючий нормативний документ, який регламентує вміст важких металів у сировині є СанПіН 42-123-4089-85 “Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах”. На цих параметрах безпеки ґрунтується й інший документ, дещо доповнений — 5061-89 «Медико-біологічні вимоги і санітарні норми якості продовольчої сировини і продуктів харчування», який прийнятий 01.08.1989, і який на даний момент має статус «Діючий». За цим документом вміст важких металів у хлібі не повинен перевищувати наступні рівні мг/кг: свинець — 0,3; арсен — 0,1; кадмій — 0,05; ртуть — 0,01; мідь — 5; цинк — 25.

Проведене дослідження 11-ти зразків хліба показав відносно благополуччя, щодо наявності хімічних елементів, що вимірювались, і вміст яких підлягає контролю (арсен, свинець, кадмій, цинк, мідь), за винятком одного зразка, в якому спостерігається незначне перевищення нормативів для міді та цинку. Також заслуговує на увагу факт знаходження в одному зразку талію на рівні 0,05 мг/кг. Хоча даний хімічний елемент і не нормується, але він має значні токсичні властивості. Мінімальна летальна доза LD50 розчинних солей талію для дорослих становить 0,2–1,4 г (3–20 мг талію/кг) [3]. За нормальних умов надходження талію до організму з продуктами харчування становить приблизно 2 мкг [4]. Таким чином, споживаючи дану продукцію в кількості 250 г на день, людина за добу отримує 12,5 мкг, що більш ніж у 6 разів перевищує звичайне надходження талію до організму.

У 1982 році наказом Міністерства охорони здоров'я набув чинності “Временный гигиенический норматив содержания некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах”, який діяв до 1985р. За цим документом, крім вище перерахованих у МБТ 5061-89 хімічних елементів, зокрема у хлібі, нормувались: алюміній на рівні 20 мг/кг, нікель — 0,5 мг/кг, селен 0,5 мг/кг, хром — 0,2 мг/кг, йод — 1,0 мг/кг і стибій — 0,1 мг/кг. Посилаючись на ці нормативи можна стверджувати, що з хлібом населення не споживає токсичних доз алюмінію. Щодо стронцію і срібла, то надходження з хлібом цих металів також не перевищує середнього добового надходження (0,8–3,0 мг за добу для стронцію і 1–80 мкг для срібла).

Ситуація з іншими хімічними елементами заслуговує більш пильної уваги через неоднозначність трактування доз надходження, а також “есенційність” марганцю, селену, хрому, кобальту і нікелю.

Вміст хімічних елементів у хліб

Хімічний елемент	Зразки хліба										
	1 мг/кг	2 мг/кг	3 мг/кг	4 мг/кг	5 мг/кг	6 мг/кг	7 мг/кг	8 мг/кг	9 мг/кг	10 мг/кг	11 мг/кг
Берилій	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв
Бор	0,24	0,18	0,04*	1,20	1,00	0,51	1,09	0,42	0,44	0,60	нв
Алюміній	2,11	2,33	3,68	7,56	3,69	2,52	13,79	5,62	2,40	2,28	1,41
Хром	1,02	0,85	0,99	0,30	0,66	0,23	1,83	0,54	0,66	нв	0,88
Марганець	15,32	12,99	5,14	13,28	13,31	12,2	53,19	3,78	3,78	6,34	8,75
Кобальт	нв	нв	нв	0,02	0,01	нв	нв	0,02	0,04	0,02	0,01
Нікель	0,47	0,21	0,16	0,04	нв	нв	0,84	1,21	нв	0,15	0,08
Мідь	2,91	2,44	1,80	2,21	1,97	1,98	6,91	0,83	0,90	1,78	1,99
Цинк	9,57	9,12	4,66	14,22	12,17	4,17	29,91	5,86	5,35	5,13	5,71
Арсен	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв
Селен	0,39	0,47	0,45	0,24	0,75	0,48	0,22	0,89	0,65	0,14	0,25
Стронцій	1,69	1,70	1,40	1,93	2,95	1,79	3,04	2,42	1,61	1,54	1,93
Срібло	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв
Кадмій	нв	нв	нв	0,01	нв	нв	нв	0,01	0,01	нв	нв
Талій	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	нв	0,05	нв
Свинець	нв	нв	нв	0,01*	нв	нв	нв	нв	нв	0,01*	нв

Примітки: нв — нижче межі кількісного визначення; * — нижче межі кількісного визначення, але вище межі виявлення

Селен і марганець є одними з найважливіших мікроелементів. Селен необхідний, насамперед, завдяки своїм антиоксидантним, онкопротекторним властивостям, а також участі у функціонуванні репродуктивної системи. Селен є основним компонентом ферменту пероксидази глутатіону, який захищає організм від метаболітів, які утворюються при розпаді токсинів. Марганець важливий для забезпечення основних нейрохімічних процесів у центральній нервовій системі [4].

Рекомендований рівень надходження селену — 70 мкг/день для дорослих чоловіків і 55 мкг/день — для жінок[5]. Основними джерелами надходження селену до організму людини є м'ясо внутрішніх органів, продукти моря, м'язове м'ясо, хлібні злаки і зерно, молочні продукти, фрукти і овочі. Таким чином, хліб є одним з найголовніших джерел надходження селену, з огляду на низький рівень споживання українцями морської риби і низьку засвоюваність селену з м'яса. З хлібом, що досліджувався, потенційно може надходити від 33 мкг до 175 мкг селену на добу. Показник 33 мкг є недо-

статний для забезпечення рекомендованого рівня надходження (але перевищує рівень мінімального надходження 20 мкг/добу). Таку низьку концентрацію селену серед досліджуваних зразків хліба виявлено лише в одній пробі, в решті зразків його вміст відповідав рівню достатньому для адекватного добового надходження.

Для марганцю встановлена мінімальна доза надходження 1 мг/день і рекомендована, яка становить 3–5 мг/день, а токсична — 40 мг/добу. Дефіцит марганцю — одне з найпоширеніших відхилень у біоеlementному обміні сучасної людини [4]. Досліджувані зразки хліба містили марганець у концентрації від 3,78 мг/кг до 53,19 мг/кг. Таким чином, надходження марганцю з хлібом коливається в широких межах від 0,88 до 12,39 мг/добу [4]. З одинадцяти проб хліба дві містили марганцю менше дози, достатньої для покриття мінімальних потреб. У трьох зразках цього мікроелементу було менше кількості, еквіваленту рекомендованому надходженню.

Вміст хрому у досліджених зразках хліба також різниться у широких межах — від менше 0,039

мг/кг до 1,83 мг/кг. Таким чином, надходження хрому з хлібом сягає 427 мкг/добу. Національна академія наук США (National Academy of Science) встановила наступні дози безпечного і адекватного надходження: 10–80 мкг для дітей 1–3 років, 30–120 мкг для дітей 4–6 років, 50–200 мкг для дітей старше 6 років, дорослих і людей похилого віку [6]. Інші рекомендації надані ВОЗ (1996) як основну мінімальну добову потребу встановлено рівень 33 мкг. Анке та співробітники показали, що в Німеччині середнє споживання хрому становило 61 мкг (чоловіки) і 84 мкг (жінки), а у вегетаріанців — 85 мкг і 99 мкг відповідно [7]. Токсична доза хрому — 5 мг/день[4]. Хром бере участь у регуляції синтезу жирів та обміні вуглеводів, сприяє трансформації надлишкової кількості вуглеводів у жири, разом з інсуліном забезпечує підтримку нормального рівня глюкози у крові, бере участь у регуляції роботи серцевого м'язу. Таким чином, зразки хліба, що досліджувались, можуть забезпечити надходження хрому у повному обсязі (за винятком одного зразка), не перевищуючи добової токсичної дози надходження. Такий результат є очікуваним, адже продукти зернового походження зазвичай містять хром у досить високих кількостях.

Нікель відноситься до мікроелементів, які необхідні для нормального розвитку живих організмів. Однак про його роль у живих організмах відомо небагато. Так нікель бере участь у ферментативних реакціях тварин і рослин. Вважається, що оптимальна інтенсивність надходження нікелю до

організму людини становить 100–200 мкг/добу [4]. Потенційний обсяг нікелю із досліджуваних зразків хліба не перевищує еквівалента 200 мкг/добу, крім одного зразка, де споживання нікелю може досягати 857 мкг/добу (поріг токсичності нікелю — 20 мкг/добу).

Кількість кобальту і бору із зразків хліба, що досліджувались, в основному не забезпечують встановлених параметрів оптимального надходження. Даний факт не повинен викликати занепокоєння, адже хліб не є основним джерелом надходження для вищезазначених мікроелементів.

Висновки

Дослідження зразків хліба на вміст хімічних елементів показало широку різноманітність елементного складу даного продукту, відібраного у різний часовий проміжок і у різних пунктах роздрібної торгівлі. Встановлено відсутність істотних відмінностей щодо вмісту хімічних елементів у різних сортах хліба. Експериментально доведено відповідність хлібу, що споживається населенням, показникам безпеки у діючими нормативами. У поодиноких випадках спостерігається надходження з хлібом важких металів, що мають виражені токсичні властивості, але не нормуються законодавством. Дози надходження цих елементів перевищують середні показники споживання або рекомендовані дози добового споживання, але значно нижче доз, за яких спостерігаються токсичні ефекти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Баранова О.В. Сопоставление расчетных (оценочных) и аналитических методов определения химических элементов в пищевом рационе студентов Оренбургской области / О.В. Баранова., С.В. Нотова // Микроэлементы в медицине, 2005. —№4. —С. 26–29
2. Авцын А.П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, патогенез, органопатия/ А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш. —Москва: Медицина, 1991. —454
3. Aoyama, H. 1989. Distribution and excretion of thallium after oral and intraperitoneal administration of thallous malonate and thallous sulfate in hamsters/H. Aoyama // Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1989. —№ 42. —С. 456—463.
4. Скальный А.В. Биоеlementы в медицине/А.В. Скальный, И.А. Рудаков. —Москва: Оникс 21 век, 2004. —272.
5. Neve J. Bioavailability and safety of selenium supplements / J.Neve, Eds Ph. Collery [et al.] // Metal Ions in Biology and Medicine , 1998. —№5. —С. 242–247.
6. Recommended Dietary Allowances National Academy of Science/10th Ed. Washington DC, NAS, 1989. —302.
7. Anke M. Der Chromtransfer in der Nahrungskette/ M.Anke, M. Glei, A.Trupschuch, [et al.] // Proc. Soc. Nutr. Physiol 1998. —№7. —С. 49.

Надійшла до редакції 06.10.2010 р.