

Екол.Зашт.Живот.Сред.	Том 2	Број 1	стр. 83-89	Скопје 1994
Ekol.Zašt.Život.Sred.	Vol.	No.	p.p.	Skopje

Примено во редакција:
19. јули 1993

ISSN 0354-2491
UDC 663.813:[543.4/5:546.4/.8
оригинален научен труд

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА МЕТАЛИ ВО ТРАГИ ВО ОВОШНИ СОКОВИ

Илинка СПИРЕВСКА и Корнелија СТОЈАНОВА

Институт за хемија, ПМФ, п.ф. 162, Скопје, Македонија

ИЗВОД

Спиревска, И., Стојанова, К. (1994). Определување на метали во траги во овошни сокови. Екол. Зашт. Живот. Сред. Том 2, Бр. 1, Скопје.

Разработена е постапка за симултано следење на содржината на бакар и олово во овошни сокови со примена на квадратно-брановата поларографија. Како основен електролит е употребена смеса од ацетатен пуфер (CH_3COOH) = 0,5 mol-dm⁻³, $\text{c}(\text{CH}_3\text{CO}(\text{Жа}))$ = 0,5 mol -dm⁻³, pH=4) и раствор на калиум хлорид (KC1) = 1 mol • dm⁻³). Најдено е дека осетливоста на методата е до 50 ppb за оловото, а до 100 ppb за бакарот. Прецизноста на методата, изразена како релативна стандардна девијација, за бакарот изнесува 4,03 %, а за оловото 5,89 %.

Добиените резултати со поларографската метода се споредени со оние добиени со атомската апсорпциона спектроскопија за оловото, а со спектрофотометриската метода со диетилдитиокарбамат за бакарот. При тоа е добиено задоволително совпаѓање.

Определувања на бакар и олово се вршени во 19 овошни сокови со различен состав и од различни производители. Во нив е определена и содржината на железо, манган, кадмиум и цинк со примена на атомската апсорпциона спектроскопија. Добиените резултати покажаа дека испитуваните елементи во сите обрасци се застапени во дозволените граници.

Клучни **зборови**: Определување, метали, траги, овошни сокови, квадратно-бранова поларотрафија (волтаметрија).

ABSTRACT

Spirevska, I., Stojanova, K. (1994). Determination of trace metals in fruit juices. Ekol. Zašt. Život. Sred. Vol.2, No. 1, Skopje.

A method of square-wave voltamperometry is described for simultaneous determination of Cu and Pb in fruit juices, with acetate buffer and KC1 as supporting electrolyte. The results are in a good agreement with those obtained by the atomic absorption spectroscopic method and VIS spectrophotometry.

Also, the elements Fe, Zn, Cd, and Mn in fruit juices are determined by atomic absorption spectroscopy.

The obtained results indicate that the content of all investigated elements in fruit juices is in the permitted value range.

Key words: Determination, metals, trace, fruit juices, squarewave polarography (vOltammetry).

ВОВЕД

Во последниве години се преземаат се пообемни истражувања за квалитетот на животните намирници, а особено од аспект на нивната контаминација со различни загадувачи. Меѓу нив посебно се значајни металите од кои повеќето се

присутни во животните намирници по природен пат и се корисни за човекот во определени, оптимални концентрации. Меѓутоа, пониските, а особено повисоките концентрации од оптималните доведуваат до низа пореметувања. Така на

пр., оловото може да ја попречи синтезата на хемоглобинот, да доведе до пореметување во работата на срцето, да го зголеми крвниот притисок и др. Бакарот, пак, присутен во ниски концентрации во човечкиот организам е корисен, бидејќи е составен дел на некои ензими, но повисоките негови концентрации доведуваат до хемолиза. До пореметувања во организмот доведуваат и низа други метали, како кадмиум, жива, берилиум и др. Токму заради тоа е потребно да се проучуваат и определуваат трагите на метали присутни во животните намирници.

Познати се голем број на литературни податоци за содржината на позначајните метали во различни животни намирници, меѓу кои и во различни овошни сокови (Manuilova and Spektor 1977; Mannino 1983; Repušić et al. 1978; Lipis et al. 1968; Стојкоска и Славевска 1984, 1986; Masłowska and Wojtysiak 1991; Taskina 1991).

За нивното определување, најчесто, е користена методата на атомска апсорпциона спектроскопија (пламена, ААС и велектротермичката

ЕТААС), емисионата спектроскопија со индуцирана спрегната плазма (ИСП), а од електроаналитичките методи „stripping“, волтаметријата, диференцијалната пулс поларографија и др.

Меѓутоа, методата на квадратно-брановата поларографија ретко е користена за оваа намена (Borus-Boszormenyi 1980). Со оглед на погодноста на оваа метода за следење на ниски концентрации на металните јони (нејзината осетливост е до 0,001 ppt), потоа едноставноста, брзината и прецизноста, во нашата работа ја применивме за определување на содржината на бакар и олово во овошни сокови.

Покрај тоа што е разработена постапка за симултано определување на бакар и олово во овошните сокови со примена на квадратно-брановата волтаперометрија, истовремено е определена содржината на кадмиум, железо, манган и цинк во 19 овошни сокови кои се сретнуваа во трговијата во Скопје во периодот од април до септември 1992 год.

МЕТОДИ НА РАБОТА.

Поларографските мерења беа вршени на поларограф модел 384 В на фирмата PRINCE-TON APPLIED RESEARCH, со троелектроден систем PAR 303 А, во кој индикаторска електрода е живина капка (SMDE), референтна е заситена (NaCl) Ag/AgCl електрода, а како помошна е платинска.

Поларограмите беа снимани во област на потенцијали од -0,1 V до -0,7 V, времето на уравнотежување изнесуваше 5 s, висината на пулсот 0,02 V, фреквенцијата 100 Hz, инкрементот на скенирање 2 mV, односно брзината на скенирање $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Спектроскопските мерења беа вршени на атомски апсорпционен спектрофотометар модел 1100 V од фирмата PERKIN ELMER

Основните раствори од испитуваните метални јони (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}) беа приготвени со растворање на соодветна сол во редестилирана вода и беа стандардизирани комплексометриски (Complexometric Assay Methods 1982). Масената концентрација на металните јони во овие раствори изнесуваше $\text{lg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Во основниот електролит за поларографските мерења концентрацијата на натриум ацетатот и на оцетната киселина изнесуваше $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, а на калиум хлоридот $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Концентрацијата на наведените супстанции во работните раствори беше двапати пониска.

Сите употребени хемикалии беа со р.а. квалитет.

Со испитувањата беа опфатени 19 сокови со различен состав и од различни производители (таб. 1.). Најбројни беа оние со ознака FRUKTAL (5) (производител е Frukta p.o. Ajdovščina, Словенија), потоасоковитесо osHaKaHANI (производител е Delišeš од Владички Хан, СР Југославија)

Обработката на пробата е вршена по пат на суво спалување. За таа цел волумен од 100 cm^3 сок се испарува до суво, потоа се спалува на 550°C , 2-3 часа. Кон талогот се додаваат неколку капки конц. HNO_3 , повторно се спалува, а остатокот се раствора во $5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ (20 %). Растворот се загрева до вриење, се филтрира и се дополнува до 50 cm^3 . За поларографските мерења филтратот претходно се неутрализира со раствор од NaOH, а потоа се додава соодветен волумен на основен електролит и се дополнува до 25 cm^3 .

Таб. 1. Име и состав на овошните сокови
 Tab. 1. Name and composition of fruit juices

Број на сокот	Име на сокот	Вид, состав и пакување
Number of juice	Name of juice	Sort, composition and package
1.	FRUCTAL	Кашест сок од праска, јаголко и портокал, 0,25 dm ³
2.	FRUCTAL	Бистар сок од јаголко, лимон и портокал, 0,25 dm ³
3.	FRUCTAL (Jabi)	Бистар сок од Јаголко, лимон и портокал, 1 dm ³
4.	FRUCTAL	Бистар сок од јаголко, лимон и портокал 1 dm ³
5.	FRUCTAL	Бистар сок од портокал, 1 dm ³
6.	HANI	Кашест коктел од праска, кајсија, јаголко и портокал, 1 dm ³
7.	HANI	Кашест сок од кајсија, јаголко и портокал, 1 dm ³
8.	HANI	Бистар сок од кајсија, јаголко и портокал, 1 dm ³
9.	HANI	Бистар сок од јаголко, 1 dm ³
10.	FRUTO LIMO	Бистар сок од црешни, 1 dm ³
11.	FRUTO LIMO	Бистар сок од портокал, 1 dm ³
12.	FRUTO LIMO	Бистар сок од манго, лимон и портокал, 1 dm ³
13.	VINO ŽUPA	Бистар сок од боровница, 1 dm ³
14.	VINO ŽUPA	Бистар сок од дуња, 1 dm ³
15.	YO	Бистар сок од ванила и портокал, 1 dm ³
16.	YO	Бистар сок од ананас, 1 dm ³
17.	DŽERVIN	Бистар сок од капинки, 1 dm ³
18.	LIQUI FRUIT	Бистар сок од грејпфрут, 1 dm ³
19.	ERENIKU	Густ сок од круши, 1 dm ³

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На Сл. 1. е прикажан поларограмот добиен во раствор на бакар ($w(\text{Cu}) = 1000 \text{ ppb}$) и на олово ($w(\text{Pb}) = 400 \text{ ppb}$) во основниот електролит кој беше смеса од ацетатен пуфер и раствор од калиум хлорид. Концентрацијата на оцетната киселина и на натриум ацетатот изнесуваше $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 4$), анакалиу хлоридот $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. На поларограмот се забележуваат два добро одвоени и дефинирани пика, од кои првиот ($E_p = -0,226 \text{ V}$) се должи на редукција на бака-рот (I), а вториот ($E_p = -0,460 \text{ V}$) на редукција на олово (II) до елементарно.

Понатамошните испитувања покажаа дека постои добра линеарна зависност помеѓу висината на пикот и концентрацијата на металните јони во областа на концентрации во која пиковите беа добро формирани и одвоени. Всушност,

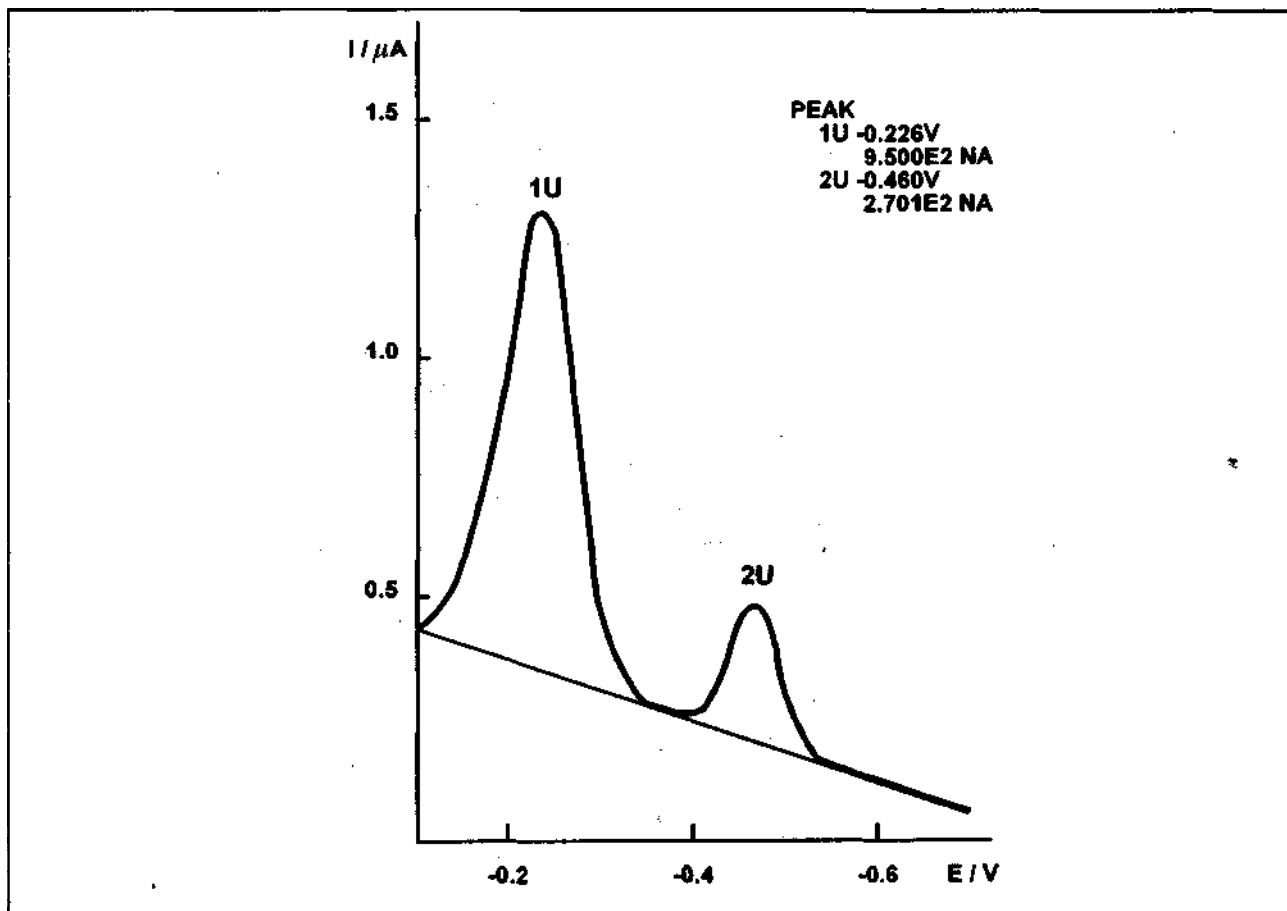
најниската концентрација за оловото изнесуваше околу 50 ppb , а за бакарот 100 ppb .

Определувањето на металните јони беше вршено со примена на калибрациона крива, која за оловото беше конструирана во област на концентрации од 100 до 600 ppb , а за бакарот од 200 до 1500 ppb . Регресионата анализа покажа дека постои добра линеарна зависност помеѓу струјата на пикот и концентрацијата за двата метални јони (коэффициент на корелација за бакарот изнесуваше $0,999$, а за оловото $0,998$).

Равенките на правите се следни:

$$I/nA = 0,554 \cdot w(\text{Cu})/\text{ppb} + 361,4$$

$$I/nA = 0,197 \cdot w(\text{Pb})/\text{ppb} + 183,0$$



Сл. 1. Квадратно-бранови поларограми на бакар [$w(\text{Pb}) = 1000 \text{ ppb}$] инаолово [$w(\text{Pb}) = 400 \text{ ppb}$] во основен електролит ацетатен пуферс $c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ и KCl ($c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Fig. 1. Square-wave polarogram of copper [$w(\text{Cu}) = 1000 \text{ ppb}$] and lead [$w(\text{Pb}) = 400 \text{ ppb}$] in acetate buffer ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and KCl ($c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) as supporting electrolyte.

Со цел да се утврди прецизноста на методата беа снимени поларограмите на 10 проби со содржина на бакар 1000 ppb и на олово 500 ppb. Статистичката обработка на добиените податоци покажа дека вредноста за стандардната девијација за бакарот изнесуваше 41,88 ppb, а за оловото 29,52 ppb, додека вредноста за релативната стандардна девијација за бакарот беше 4,03 %, а за оловото 5,89 % (таб. 2.). Тоа покажува дека наведената метода е со сосема задоволителна прецизност.

Резултатите од поларографските мерења на олово и бакар се прикажани во табелата 3. За споредба содржината на бакар во некои од пробите беше определена со спектрофотометриската метода со натриум диетил дитиокарбамат, а на олово со методата на ЕТААС. При тоа е добиена добра согласност помеѓу овие резултати и оние добиени со поларографската метода.

Според тоа, постапката за симултано определување на содржината на бакар и олово со при-

мена на квадратно-брановата волтаметрија е доволно точна и прецизна, а со оглед на тоа што е брза и едноставна, може да се препорача да се користи за рутински анализи на овие елементи во различни биоматеријали.

Во испитуваните сокови покрај содржината на бакар и олово беше определена и содржината на железо, цинк, кадмиум и манган со примена на методата на атомска апсорпциона спектроскопија, а резултатите од овие определувања се прикажани во табелата 4.

Во табелата 5 е прикажана областа во која се движат концентрациите на испитуваните елементи, а за споредба се дадени и вредностите за нивните максимално дозволени концентрации, МДК, (Службен лист на СФРЈ 59/83). Може да се забележи дека содржината на сите испитувани елементи е под максимално дозволениите концентрации, освен за мангаот. Меѓутоа, треба да се нагласи дека податокот за МДК за манган, даден во табелата, се однесува за вода за пиење, а

Tab. 2. Statistički parametri za preciznost na metadata
 Tab. 2. Statistical parameters for the precision of the method

Cu	Pb
$\bar{x} = 1140 \text{ ppb (n = 10)}$	$\bar{x} = 501,15 \text{ ppb (n = 10)}$
$x_{\min} = 1062 \text{ ppb}$	$x_{\min} = 462,02 \text{ ppb}$
$x_{\max} = 1196 \text{ ppb}$	$x_{\max} = 553,39 \text{ ppb}$
$s = 41,88 \text{ ppb}$	$s = 29,52 \text{ ppb}$
$s_r = 4,03 \%$	$s_r = 5,89 \%$
$v = 1754 (\alpha = 0,05)$	$v = 271,27 (\alpha = 0,05)$

$\bar{x}$ - средна вредност, s - стандардна девијација, s_r - релативна стандардна девијација, v - коефициент на варијација
 $\bar{x}$ - mean value, s - standard deviation, s_r - relative standard deviation, v - coefficient of variation

Tab. 3. Определување на бакар и олово во овошните сокови со квадратно-бранова поларографија
 Tab. 3. Determination of copper and lead in fruit juices by square-wave polarography

Број на сокот Number of juice	$Y(\text{Cu})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Y(\text{Pb})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
1	0,532	0,061
2	0,376	0,00
3	0,325	0,056
4	0,255	0,048
5	0,459	0,00
6	0,660	0,00
7	0,476	0,030
8	0,046	0,022
9	0,550	0,146
10	0,285	0,082
11	0,406	0,032
12	0,125	0,047
13	0,301	0,093
14	0,682	0,022
15	0,660	0,042
16	0,577	0,043
17	0,767	0,093
18	0,441	0,027
19	0,376	0,065

Tab. 4. Определување на железо, манган, цинк и кадмиум во овошните сокови со атомска апсорпциона спектроскопија

Tab. 4. Determination of iron, manganese, zinc and cadmium in fruit juices by atomic absorption spectroscopy

Број на сокот Number of juice	$Y(\text{Fe})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Y(\text{Mn})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Y(\text{Zn})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Y(\text{Cd})$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
1	3,22	0,40	0,422	0,0012
2	3,45	0,35	0,092	0,0011
3	3,56	0,28	0,111	0,0015
4	3,28	0,33	0,149	0,0033
5	2,21	0,06	0,061	0,0017
6	2,29	0,14	0,631	0,000
7	3,20	0,27	0,193	0,0023
8	3,80	0,22	0,138	0,0023
9	1,43	0,37	0,139	0,0035
10	4,63	0,08	0,180	0,000
11	2,59	0,09	0,182	0,0006
12	1,65	0,20	0,139	0,0026
13	4,85	0,47	0,265	0,0032
14	1,63	0,25	0,465	0,0017
15	3,10	0,88	0,425	0,0037
16	2,77	0,74	0,554	0,0021
17	4,29	1,11	0,898	0,0045
18	3,85	0,71	0,312	0,0019
19	3,16	0,32	0,613	0,0010

вредностите кои се сретнуваат во литературата како дозволени за сокови и слични производи (Стојкоска и Славевска, 1986; Castelli et al. 1974; Demura et al. 1985) се знатно повисоки.

Определувањето на содржината на трагите на метали во соковите покажа дека олово не се содржи во бистриот сок од јаболко, лимон и портокал, FRUCTAL (2), како и во бистриот сок од портокал на истиот производител (5). Олово и кадмиум не се регистрирани во кашастиот сок од праски, кајсии и јаболка HANI (6). Кадмиум не се содржи и во бистриот сок од црешни FRUTY LIMO (10).

Најголемо количество на железо (4,85 mg • dm⁻³) се содржи во сокот од боровници VINO

ŽUPA (13), а највисока содржина на бакар (0,767 mg • dm⁻³), манган (1,11 mg • dm⁻³) и кадмиум (0,0045 mg • dm⁻³) е забележана во сокот од капинки со ознака DŽERVIN (17), но тие се далеку под дозволените граници.

Инаку областа на застапеност на испитуваните елементи во овошните сокови е во согласност со податоците од испитувањата на други автори (Manuilova and Spector 1977; Mannino 1983; Repušić et al. 1978; Lipis et al. 1968; Стојкоска и Славевска 1983, 1986; Castelli et al. 1974; Demura et al. 1985).

Таб. 5. Застапеност на металите во испитуваните сокови и вредности за МДК.
Tab. 5. Range of the concentration of metals in fruit juices and their maximum permitted values.

Метал Metal	$\bar{Y}$ mg • dm ⁻³	МДК(MPV) mg • dm ⁻³
Pb	0 - 0,146	0,3
Cd	0 - 0,0045	0,03*
Fe	1,430 - 4,850	15
Cu	0,046 - 0,767	5
Zn	0,061 - 0,631	5
Mn	0,060 - 1,110	0,05*

* - МДК се однесуваат на вода за пиење
- MPV is for drinking water

РЕФЕРЕНЦИ

- Borus-Boszormenyi, N. (1980). Determination of copper, lead, cadmium, zinc and tin in food by square-wave polarography. *Nahrung*, 24 (3): 295-302.
- Demura, R., Jsukada, S., Yamamoto, I. (1985). Rapid determination of trace metals in food by using the microwave oven-digestion method. II Determination of zinc, copper, manganese, lead and cadmium. *Eisei Kagaku*, 31 (6): 405-9.
- Lipis, B. V., Pchelintsen, A. M., Spector, L. A. (1968). Atomic-absorption determination of iron and copper in wines and juices. *Sadovod. Vinograd. Vinodol. Mold.*, (5): 38-40.
- Mannino, S. (1983). Simultaneous determination of lead and tin in fruit juices and soft drinks by potentiometric stripping analysis. *Analyst (London)*, 108 (1291): 1257-1260.
- Manuilova, T. A., Spector, L. A. (1977). Polarographic method for simultaneous determination of the content of copper, zinc and lead in fruits vegetables and products of their processing. *Konservn. Ovoshchesush. Prom-st.*, (3): 35-6.
- Maslowska, J., Wojtysiak, K. (1991). Inversion voltamperometric method for detection of trace amounts of lead, cadmium, zinc and copper in fruit drinks. *Przem. Spozyw.*, 45 (10): 261-4.
- Repušić, I., Tkalčec, M., Piljac, I. (1978). Odredjivanje teških metala u biološkim materijalima metodom anodne „stripping“ voltametrije. IV Odredjivanje olova i bakra u nekim škrobnim, mliječnim i voćnim namirnicama. *Prehrambeno Tehnol. Rev. (Zagreb)*, (16): 40-47.
- Стојкоска, А., Славевска, Ј. (1984). Прилог кон изучувањето за содржината на токсичните елементи олово, кадмиум и арсен во овошните сокови. *Год. зб. фарм. фак. Скопје*, (1/2): 55-58.
- Стојкоска, А., Славевска, Ј. (1986). Прилог кон проучувањето на содржината на микроелементи во овошните сокови произведени во СР Македонија. *Год. зб. фарм. фак. Скопје*, (1-2): 13-17.

Taskina, N. V. (1991). Method for the determination of copper, zinc, lead and tin in food. Gig. Sanit., (8): 81-2.
Castelli, A., Cavallaro, A., Cerutti, G., Fittipaldi, M. (1974). Lead, chromium, cadmium, iron in national

wine. Analysis by atomic absorption spectrophotometry. Riv. Vitic. Enol., 27 (6): 245-57.
Complexometric Assay Methods with Titriplex (1982). Darmstadt, Ed. Merck. 27, 37, 41, 45, 48.

DETERMINATION OF TRACE METALS IN FRUIT JUICES

IHnka SPIREVSKA and Kornelya STOJANOVA,

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, p. box 162, Skopje, Macedonia

S u m m a r y

A method of squarewave polarography for simultaneous determination of copper and lead in fruit juices, with acetate buffer ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and KC1 ($c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) as supporting electrolyte has been developed. The detection limit for copper was 100 ppb and for lead 50 ppb. The relative standard deviation was 4,03 % and 5,89 %, respectively.

The content of copper and lead was detected in the 19 fruit juices with different composition and from different producers. The results are in a good agreement with those obtained by the atomic absorption spectroscopic method and VIS spectrophotometry.

The method is fast, simple, accurate and convinient for routine control purposes.

Also, the elements Fe, Zn, Cd, and Mn in investigated fruit juices were determined by atomic absorption spectroscopy.

The obtained results indicate that the content of all investigated metals in fruit juices are in the permitted value range and in agreement with the finding by other authors.