

РАЗДЕЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В МОРЕПРОДУКТАХ

У.С. Круглякова, О.В. Багрянцева, А.Д. Евстратова, А.Д. Малинкин, И.В. Гмошинский, С.А. Хотимченко

Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Россия, 109240, г. Москва, Устьинский проезд, 2/14

Актуальность исследования определена активным интересом к содержанию мышьяка (As) в пищевых продуктах. Агентством США по токсическим веществам и регистрации заболеваний (ATSDR) и Агентством по охране окружающей среды США (EPA) As внесен в список наиболее токсичных веществ, имеющих отношение к здоровью человека.

Предложена процедура раздельного количественного определения массовой доли органических (oAs) и неорганических (iAs) соединений мышьяка (As) в морепродуктах с применением твердофазной экстракции (SPE solid phase extraction) в сочетании с атомно-абсорбционной спектрометрией. Процедура пробоподготовки включала в себя стадии жидкостной экстракции с одновременным окислением As (III) в As (V) 3%-ной перекисью водорода и извлечением As (V) в жидкую фазу 0,055 М соляной кислотой. Разделение органических и неорганических соединений As осуществлялось твердофазной экстракцией SPE картриджами Strata SAX (Sorbent Lot Number: S208-0058). Для количественной оценки полученных образцов использовался атомно-абсорбционный метод определения As на спектрометре «КВАНТ-2А-ГРГ» согласно ГОСТ 51766-2001. Показано, что в 8 из 17 проанализированных проб (две пробы креветок, один краб, одна рыба, четыре (все исследованные) пробы водорослей) содержание общего As не соответствует нормативу. Однако во всех этих случаях содержание iAs в образцах было значительно ниже в сравнении с oAs. В 6 из 17 проанализированных продуктах в пределах чувствительности определения (0,1 мг/кг) iAs не был обнаружен, и весь As был представлен, по-видимому, его органической формой. Предлагаемая процедура раздельного определения oAs и iAs характеризуется относительной простотой аппаратного оформления, небольшой стоимостью, поскольку применяемые SPE картриджи могут использоваться после рекондиционирования многократно и, после соответствующей метрологической валидации может быть внедрена в большинстве лабораторий, аккредитованных на исследования химической безопасности пищевой продукции.

Ключевые слова: мышьяк, неорганическая форма, твердофазная экстракция, атомно-абсорбционная спектрометрия, оценка риска.

Мышьяк (As) – химический элемент 15-й группы четвертого периода периодической системы. Строение электронной оболочки $Ar3d^{10}4s^24p^3$. Согласно материалам, представленным А. Gomez-Caminero et al. [1], As – это металлоид, присутствующий в структуре горных пород, почве и грунтовых водах в средней концентрации 2 мг/кг в неорганической и органической формах. Основными источниками

антропогенного загрязнения окружающей среды As является добыча и сжигание ископаемого топлива, использование мышьяковистых пестицидов в сельском хозяйстве, утилизация запасов химического оружия, а также применение содержащих As консервантов древесины. В большинстве случаев экспозиция человека неорганическим As (iAs) происходит через загрязненные подземные воды

© Круглякова У.С., Багрянцева О.В., Евстратова А.Д., Малинкин А.Д., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., 2018
Круглякова Ульяна Сергеевна – аспирант лаборатории пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: uyuana-kruglyako@mail.ru; тел.: 8 (495) 698-53-68).

Багрянцева Ольга Викторовна – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: olga_bagryanseva@mail.ru; тел.: 8 (495) 698-54-05).

Евстратова Анна Дмитриевна – лаборант-исследователь лаборатории пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: anya.evstratova@mail.ru; тел.: 8 (495) 698-53-68).

Малинкин Алексей Дмитриевич – научный сотрудник лаборатории химии пищевых продуктов (e-mail: sindar7@mail.ru; тел.: 8 (495) 698-57-36).

Гмошинский Иван Всеволодович – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: gmosh@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-53-71).

Хотимченко Сергей Анатольевич – доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: hotimchenko@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-52-35).

(питьевую воду, воду, применяемую для приготовления пищи и используемую для орошения сельскохозяйственных угодий). Наряду с этим люди регулярно подвергаются воздействию As через потребление продуктов из гидробионтов (рыба и нерыбные объекты морского промысла: моллюски, крабы, кальмары, морские водоросли и др.), способных к бионакоплению значительных количеств As из морской воды.

Процессы метаболизма и биоаккумуляции As в организме человека вызывают активный интерес в научной среде [2]. Данные Европейского агентства по безопасности пищи (EFSA) указывают на серьезную проблему, обусловленную содержанием As в пищевых продуктах для здоровья населения в мире. Агентством США по токсическим веществам и регистрации заболеваний (ATSDR) и Агентством по охране окружающей среды США (EPA) As внесен в список наиболее токсичных веществ, имеющих отношение к здоровью человека [3].

В токсикологическом отношении соединения As относятся к тиоловым ядам, блокирующим сульфгидрильные группы функционально значимых белков, в том числе ферментов. Важную роль в токсичности As играет, по видимому, и его способность стимулировать образование активных форм кислорода, вызывать избыточную экспрессию факторов роста, опосредованно влиять на транскрипцию генов, индуцировать иммуносупрессию и апоптоз [4]. Наиболее опасными считаются соединения iAs. Причем трехвалентный As, как правило, более токсичен. Согласно Международному агентству по изучению рака (IARC) iAs относится к канцерогенам 1-й группы (вещества с доказанной канцерогенной активностью для человека) [5]. В отличие от неорганических форм, органические производные As (oAs), наиболее распространенные в морепродуктах и морских

водорослях, по данным мировой литературы считаются малотоксичными и обозначаются в документах IARC как «не классифицируемые в отношении их канцерогенности для человека» (группа 3). В связи с этим их токсикологическая оценка в пищевой продукции не проводится [6–10].

В Российской Федерации и странах ЕАЭС для оценки As в пищевых продуктах в настоящее время принят метод атомно-абсорбционной спектроскопии, позволяющий количественно определить содержание только общего As без его разделения на фракции iAs и oAs. (ТР ТС 021/2011¹). Допустимые уровни содержания суммарного As в пищевых продуктах согласно Техническому регламенту «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011¹), варьируются от 0,1 мг/кг в сыром молоке до 5,0 мг/кг в нерыбных объектах промысла и водорослях (в пересчете на влажную массу продукта). Именно эти параметры применяются при проведении гигиенических оценок, исследований, экспертиз [11–15].

Цель исследования – разработка процедуры раздельного определения содержания iAs и oAs в морепродуктах (рыбе, в креветках, кальмарах, мидиях, водорослях).

Материалы и методы. В качестве объектов исследования были выбрана рыба и нерыбные объекты морского промысла (моллюски, крабы, кальмары, морские водоросли), приобретенные на потребительском рынке г. Москвы.

Использовали реактивы: стандартный образец As (раствор с массовой концентрацией As (III) 0,1 мг/см³) производства фирмы «Эколого-аналитическая ассоциация “Экоаналитика”», перекись водорода 33%-ная ос.ч. по ТУ 6-02-570-75², метанол х.ч. по ГОСТ 6995-77³, соляная кислота (HCl) ос.ч., массовая доля $\geq 37\%$, $\rho \geq 1,15$ г/см³ по ГОСТ 3118-77⁴, кар-

¹ ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции: технический регламент Таможенного союза [Электронный ресурс] // Евразийская экономическая комиссия. – URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/dep-technreg/tr/Pages/PischevayaProd.aspx> (дата обращения: 15.03.2018).

² ТУ 6-02-570-75. Водорода перекись особой чистоты: технические указания [Электронный ресурс] // Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. – URL: <http://www.vniiki.ru/document/3404123.aspx> (дата обращения: 15.03.2018).

³ ГОСТ 6995-77. Реактивы. Метанол-яд. Технические условия (с изменениями № 1, 2): государственный стандарт Союза ССР [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017517> (дата доступа: 15.03.2018).

⁴ ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83). Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с изменением № 1): государственный стандарт Союза ССР [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017281> (дата доступа: 15.03.2018).

бонат аммония, массовая доля $\geq 99,999\%$ по ГОСТ 3770-75⁵, уксусная кислота х.ч. по ГОСТ 61-75⁶, деионизованная вода, полученная в системе Milli-Q Advantage A10, твердофазные экстракционные картриджи с сильной анионообменной неподвижной фазой Strata SAX производства Phenomenex (масса сорбента 500 мг, объем 6 см³); кислота азотная ос.ч., концентрированная, по ГОСТ 11125-84⁷; кислота лимонная, моногидрат или безводная, по ГОСТ 3652-69⁸ х.ч., карбамид по ГОСТ 6691-77⁹, натрия боргидрид х.ч.; натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77¹⁰ х.ч.; пропан – бутан, смесь в баллонах по ГОСТ 20448-90¹¹.

Образцы продуктов измельчали ножницами на кусочки размером 1–3 мм, взвешивали с точностью до $\pm 0,01$ г, помещали в чашку Петри, замораживали и подвергали вакуумной сублимационной сушке в установке ЛС-500 (Россия). Высушенные образцы повторно взвешивали для определения влажности, после чего растирали в порошок в ступке. Навеску 0,1–0,2 г (взятую с точностью $\pm 0,001$ г) гомогенизированного и измельченного сухого образца вносили в стеклянную пробирку со шлифом № 14 вместимостью 20 см³, добавляли 10 см³ раствора для экстракции (3 % по массе перекиси водорода в 0,055 М соляной кислоте на деионизованной воде) и помещали на водяную баню с шейкером при температуре 95 °С на 45 минут. Далее образцы охлаждали до комнатной температуры, помещали в центрифужные пробирки и центрифугировали в течение 10 минут при 2100 g в центрифуге с угловым ротором. Супернатанты переносили в полипропиленовые пробирки и доводили деионизованной водой до

объема 10 см³. По 5 см³ каждого супернатанта отбирали для определения содержания общего As методом атомно-абсорбционной спектроскопии, из остатка отбирали по 3 см³ для дальнейшего проведения твердофазной экстракции. Для проверки полноты экстракции параллельно брали навеску анализируемого сухого образца 0,1–1,0 г ($\pm 0,001$ г) для определения в нем общего содержания As.

iAs отделяли от oAs, используя твердофазную экстракцию на SPE-картриджах, установленных в вакуумную камеру. Для полноты осуществления твердофазной экстракции образцов придерживались рекомендуемой скорости элюирования: 2 см³ жидкости за 5 мин. Предварительно картриджи кондиционировали пропуская 2 см³ метанола. Сорбентное уравнивание картриджей выполняли пропуская 2 см³ раствора, состоящего из равных объемов 40 мМ карбоната аммония и раствора для экстракции. Перед нанесением на картридж 3 см³ супернатанта смешивали с 3 см³ 40 мМ карбоната аммония. С помощью универсальной индикаторной бумаги определяли pH смеси, который должен был соответствовать $6,5 \pm 1,0$. Забуференный раствор образца центрифугировали в течение 10 мин при 4000 об./мин, после чего его аликвоту 4 см³ наносили на предварительно сорбентно уравнированные картриджи SPE, установленные в вакуумную камеру. После прохождения раствора через картридж (в течение 10 минут) его промывали 6 см³ 0,5 М уксусной кислоты и далее высушивали под вакуумом до полного высыхания. Объединенные растворы, прошедшие

⁵ ГОСТ 3770-75. Реактивы. Аммоний углекислый. Технические условия (с изменением № 1): государственный стандарт Союза ССР [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017294> (дата доступа: 15.03.2018).

⁶ ГОСТ 61-75 (СТ СЭВ 5375-85). Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия (с изменениями № 1, 2, 3): межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017471> (дата доступа: 15.03.2018).

⁷ ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (с изменением № 1): межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017537> (дата доступа: 15.03.2018).

⁸ ГОСТ 3652-69 (СТ СЭВ 394-88). Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия (с изменениями № 1, 2): государственный стандарт Союза ССР [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017479> (дата доступа: 15.03.2018).

⁹ ГОСТ 6691-77 Карбамид. Технические условия (с изменениями № 1, 2): межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017516> (дата доступа: 15.03.2018).

¹⁰ ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия (с изменениями № 1, 2): межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200017363> (дата доступа: 15.03.2018).

¹¹ ГОСТ 20448-90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия (с изменениями № 1, 2, с поправкой): межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200004726> (дата доступа: 15.03.2018).

Результаты определения общего мышьяка, органической и неорганической формы мышьяка в образцах морепродуктов

№ п/п	Образец	Влажность %	Степень экстракции %	Содержание As, мг/кг М ± δ*		
				общий As	oAs	iAs
1	Креветки варено-мороженые с головой, образец № 1	72,2	83	3,27±1,14	1,97±0,70	1,30±0,45
2	Креветки варено-мороженые, образец № 2	75,3	≥100**	10,6±3,7	7,49±2,62	3,07±1,07
3	Креветки неразделанные варено-мороженые, образец № 3	87,5	≥100	6,88±2,41	5,27±1,84	1,60±0,56
4	Мидии тихоокеанские очищенные	73,5	≥100	0,70±0,24	0,88±0,31	н/о*****
5	Мидии варено-мороженые	74,8	≥100	0,81±0,28	0,86±0,30	н/о
6	Кальмар тушка, образец № 1	84,5	≥100	0,30±0,10	0,34±0,12	н/о
7	Кальмар тушка, образец № 2	82,9	≥100	0,25±0,09	0,24±0,08	н/о
8	Кальмар, образец № 3	83,0	≥100	0,04±0,01	0,04±0,01	н/о
9	Кальмар, образец № 4	83,0	66	0,05±0,02	0,03±0,01	0,02±0,01
10	Краб варено-мороженный	83,2	91	9,90±3,45	6,67±2,33	3,23±1,13
11	Палтус	76,6	≥100	2,84±0,99	2,15±0,75	0,69±0,24
12	Морской окунь	81,4	≥100	0,49±0,17	0,41±0,14	0,08±0,03
13	Навага	81,2	100	28,8±10,1	18,9±6,6	9,86±3,45
14	Ламинария сушеная	***	≥100	20,3±7,1	20,4±7,1	н/о
15	Ламинария сухая шинкованная	***	≥100	25,2±8,8	24,5±8,6	0,66±0,23
16	Ламинария мороженая немытая	***	≥100	17,5±6,1	16,0±5,6	1,54±0,54
17	Фукус шинкованный беломорский	***	≥100	12,3±4,3	10,2±3,6	2,11±0,74

Примечание: * – доверительный интервал при уровне значимости $p=0,95$; ** – полнота экстракции составила 100 % в пределах погрешности определения.

через картридж на данной стадии, представляли собой фракцию oAs. Сорбированную на картридже фракцию далее элюировали 2,5 см³ 0,4 М соляной кислоты. В ходе элюирования удерживаемую на SPE-картриджах фракцию iAs (V) собирали в полипропиленовые пробирки с дальнейшим высушиванием под вакуумом в течение не менее 5 мин. Исходный сухой образец продукта, аликвоту экстракта, полученные фракции oAs и iAs подвергали минерализации согласно ГОСТ 26929-94¹². После чего в них определяли общее содержание As на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) «КВАНТ-2А-ГРГ» (Россия) с гидридной приставкой ГРГ-107. Согласно ГОСТ Р 51766-2001¹³ на данный метод анализа, его граница относительной погрешности при двух повторях и уровне значимости доверительного интервала 95 % составляет ± 35 %, предел обнаружения 3·10⁻⁴ мкг/см³.

Результаты и их обсуждение. Результаты оценки раздельного определения iAs и oAs в 17 образцах морепродуктов (креветки, мидии, кальмары, морская рыба и морские водоросли) приведены в таблице.

Как следует из данных таблицы, в 8 из 17 проанализированных проб (две пробы креветок, один краб, одна рыба, четыре (все исследованные) пробы водорослей) содержание общего As не соответствовало нормативу. Однако во всех этих случаях содержание iAs в образцах было значительно ниже в сравнении с oAs. В 6 из 17 проанализированных продуктах в пределах чувствительности определения (0,1 мг/кг) iAs не был обнаружен, и весь As был представлен, по видимому, его органической формой. Полученные данные подтверждают ранее высказанное предположение о том, что оценка рисков пищевой продукции по содержанию в ней общего As дает завышенный результат из-за преобладания

¹² ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: межгосударственный стандарт [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200021120> (дата доступа: 15.03.2018).

¹³ ГОСТ Р 51766-2001. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка: государственный стандарт РФ [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200025461> (дата доступа: 15.03.2018).

относительно малотоксичного оAs в общем пуле As. Как известно, продукты из морских гидробионтов обладают высокой пищевой ценностью, являясь источниками эссенциальных минеральных веществ – йода, селена и др., пищевых волокон (водоросли) и полноценного белка (рыба и беспозвоночные). Ввиду этого актуальной является проблема получения научных данных о содержании iAs в указанных видах пищевой продукции. Предлагаемая процедура раздельного определения оAs и iAs имеет при этом хорошие перспективы, так как характеризуется относительной простотой аппаратного оформления, небольшой стоимостью (применяемые SPE-

картриджи могут использоваться после рекондиционирования многократно) и после соответствующей метрологической валидации может быть внедрена в большинстве лабораторий, аккредитованных на исследования химической безопасности пищевой продукции.

Финансирование. Работа проведена за счет средств субсидии на выполнение государственного задания в рамках Программы поисковых научных исследований (тема ФАНО России № 0529-2014-0044).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Arsenic and arsenic compounds / A. Gomez-Camino, P. Howe, M. Hughes, E. Kenyon, D.R. Lewis [et al.]. – Geneva: World Health Organization, 2001. – 521 p.
2. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population // EFSA Journal. – 2014. – Vol. 12, № 3. – P. 3597.
3. Environmental Health and Medicine Education. Arsenic Toxicity. Cover Page [Электронный ресурс] // Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=1&pro=0> (дата обращения: 16.03.2018).
4. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective / M.F. Hughes, B.D. Beck, Yu. Chen, A.S. Lewis, D.J. Thomas // Toxicological Sciences. – 2011. – Vol.123, № 2. – P.305–332.
5. List of classifications, Volumes 1–121 [Электронный ресурс] // World Health Organization: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. – URL: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php (дата обращения: 16.03.2018).
6. A market basket survey of inorganic arsenic in food / R.A. Schoof, L.J. Yost, J. Eickhoff, E.A. Crecelius, D.W. Cragin, D.M. Meacher, D.B. Menzel // Food Chem. Toxicol. – 1999. – Vol. 37. – P. 839–846.
7. Jackson B.P., Bertsch P.M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by ic-icp-ms // Environ. Sci. Technol. – 2001. – Vol.35. – P. 4868–4873.
8. Biotransformation of 3-nitro-4-hydroxybenzene arsenic acid (roxarsone) and release of inorganic arsenic by clostridium species / J.F. Stolz, E. Perera, B. Kilonzo, B. Kail, B. Crable, E. Fisher, M. Ranganathan, L. Wormer, P. Basu // Environ. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 41. – P.818–823.
9. Feldmann J., Krupp E.M. Critical review or scientific opinion paper: Arsenosugars—a class of benign arsenic species or justification for developing partly speciated arsenic fractionation in foodstuffs // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – Vol. 399. – P.1735–1741.
10. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100C [Электронный ресурс] // World Health Organization: International Agency for Research on Cancer. – URL: <http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Evaluation-Of-Carcinogenic-Risks-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012> (дата обращения: 16.03.2018).
11. Сабирова К.М., Кислицына Л.В., Кичу П.Ф. Оценка риска для здоровья населения Приморского края от воздействия мышьяка в продуктах питания // Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2017. – Т. 70, № 3. – С. 139–142.
12. Сабирова К.М., Кислицына Л.В., Кичу П.Ф. Оценка риска для здоровья населения от воздействия мышьяка // Здоровье населения и среда обитания. – 2017. – № 9 (294). – С. 47–51.
13. Содержание мышьяка в хлебных продуктах и оценка риска для здоровья населения при их потреблении / Н.Н. Валеуллина, А.Г. Уральшин, Н.А. Брылина, Г.Ш. Гречко, А.Л. Бекетов, Е.В. Никифорова, И.И. Маханова // Актуальные проблемы безопасности и анализа риска здоровью населения при воздействии факторов среды обитания: материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием / под ред. А.Ю. Поповой, Н.В. Зайцевой. – Пермь, 2016. – Т. 2. – С. 18–21.
14. Шумакова А.А., Поварова Н.М., Резаева Д.М. Содержание некоторых токсичных элементов в крупах и зерне // Вопросы питания. – 2016. – Т. 85, № S2. – С. 39.
15. Чупракова А.М., Ребезов М.Б. Анализ результатов мониторинга проб мясных и рыбных продуктов на содержание тяжелых металлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Экономика и менеджмент. – 2015. – Т. 9, № 2. – С. 194–201.

Раздельное количественное определение органических и неорганических форм мышьяка в морепродуктах / У.С. Круглякова, О.В. Багрянцева, А.Д. Евстратова, А.Д. Малинкин, И.В. Гмошинский, С.А. Хотимченко // Анализ риска здоровью. – 2018. – № 2. – С. 112–118. DOI: 10.21668/health.risk/2018.2.13

SEPARATE QUANTITATIVE DETERMINATION OF ORGANIC AND NON-ORGANIC ARSENIC IN SEA PRODUCTS**U.S. Kruglyakova, O.V. Bagryantseva, A.D. Evstratova, A.D. Malinkin, I.V. Gmoshinskii, S.A. Khotimchenko**

Federal Research Center for Nutrition, Biotechnology and Food Safety, 2/14 Ust'inskiy lane, Moscow, 109240, Russian Federation

The performed research is truly vital, as As (arsenic) concentration in food products is now of great interest. The US ATSDR and EPA enlist As among the most toxic substances which are dangerous for human health.

We suggest a procedure for separate quantitative mass fraction determination for organic (oAs) and non-organic (iAs) arsenic compounds in sea products with solid phase extraction (SPE) application combined with atomic adsorption spectrometry. Samples were prepared according to the following procedure: liquid extraction phase with simultaneous As (III) oxidation into As (IV) with hydrogen peroxide and As (V) extraction into a 0.055 M liquid phase with hydrochloric acid. Arsenic organic and non-organic compounds were separated via solid phase extraction with Strata SAX cartridges (Sorbent Lot Number: S208-0058). To quantitatively assess the obtained samples, we applied atomic-adsorption techniques for As determination with "KVANT-2A-GRG" spectrometer according to the State Standard 51766-2001. We revealed that common As concentration didn't conform to fixed standards in 8 out of 17 analyzed samples (2 shrimps, 1 crab, 1 fish, and 4 seaweeds). However, iAs concentration was significantly lower than oAs concentration in all the samples. 6 out of 17 analyzed samples didn't contain any iAs within detection limits (0.1 mg/kg), and apparently all the As concentration occurred due to its organic compounds. The suggested procedure for separate oAs and iAs detection is relatively simple in terms of devices applied in it, and quite cheap, as SPE cartridges needed to perform it can be re-used after re-conditioning. This procedure, after a proper metrological validation, can be implemented in most laboratories which are certified to examine chemical safety of food products.

Key words: arsenic, non-organic form, solid phase extraction, atomic-adsorption spectrometry, risk assessment.

References

1. Gomez-Caminero A., Howe P., Hughes M., Kenyon E., Lewis D.R. [et al.]. Arsenic and arsenic compounds. Geneva: World Health Organization, 2001, 521 p.
2. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal*, 2014, vol. 12, no. 3, pp. 3597.
3. Environmental Health and Medicine Education. Arsenic Toxicity. Cover Page. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=1&po=0> (16.03.2018).
4. Hughes M.F., Beck B.D., Chen Yu., Lewis A.S., Thomas D.J. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 2011, vol. 123, no. 2, pp. 305–332.
5. List of classifications, Volumes 1–121. *World Health Organization: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Available at: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php (16.03.2018).
6. Schoof R.A., Yost L.J., Eickhoff J., Crecelius E.A., Cragin D.W., Meacher D.M., Menzel D.B. A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food Chem. Toxicol.*, 1999, vol. 37, pp. 839–846.
7. Jackson B.P., Bertsch P.M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by ic-icp-ms. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, vol. 35, pp. 4868–4873.

© Kruglyakova U.S., Bagryantseva O.V., Evstratova A.D., Malinkin A.D., Gmoshinskii I.V., Khotimchenko S.A., 2018
Ul'yana S. Kruglyakova – a post-graduate student at Laboratory for Food Toxicology and Nanotechnologies Safety Assessment (e-mail: ulyana-kruglyako@mail.ru; tel.: +7 (495) 698-53-68).

Ol'ga V. Bagryantseva – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at Laboratory for Food Toxicology and Nanotechnologies Safety Assessment (e-mail: olga_bagryantseva@mail.ru; tel.: +7 (495) 698-54-05).

Anna D. Evstratova – Research Assistant at Laboratory for Food Toxicology and Nanotechnologies Safety Assessment (e-mail: anya.evstratova@mail.ru; tel.: +7 (495) 698-53-68).

Aleksei D. Malinkin – Researcher at Laboratory for Food Products Chemistry (e-mail: sindar7@mail.ru; tel.: +7 (495) 698-57-36).

Ivan V. Gmoshinskii – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at Laboratory for Food Toxicology and Nanotechnologies Safety Assessment (e-mail: gmosh@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-53-71).

Sergei A. Khotimchenko – Doctor of Medical Sciences, Professor, Head at Laboratory for Food Toxicology and Nanotechnologies Safety Assessment (e-mail: hotimchenko@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-52-35).

8. Stolz J.F., Perera E., Kilonzo B., Kail B., Crable B., Fisher E., Ranganathan M., Wormer L., Basu P. Bio-transformation of 3-nitro-4-hydroxybenzene arsonic acid (roxarsone) and release of inorganic arsenic by clostridium species. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, vol. 41, pp. 818–823.

9. Feldmann J., Krupp E.M. Critical review or scientific opinion paper: Arsenosugars—a class of benign arsenic species or justification for developing partly speciated arsenic fractionation in foodstuffs. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, vol. 399, pp. 1735–1741.

10. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100C. *World Health Organization: International Agency for Research on Cancer*. Available at: <http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Evaluation-Of-Carcinogenic-Risks-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012> (16.03.2018).

11. Sabirova K.M., Kislitsina L.V., Kiku P.F. Otsenka riska dlya zdorov'ya naseleniya Primorskogo kraya ot vozdeistviya mysh'yaka v produktakh pitaniya [Risk assessment for health of population of Primorsky krai from exposure to arsenic in foods]. *Zdorov'e. Meditsinskaya ekologiya. Nauka*, 2017, vol. 70, no. 3, pp. 139–142 (in Russian).

12. Sabirova K.M., Kislitsyna L.V., Kiku P.F. Otsenka riska dlya zdorov'ya naseleniya ot voz-deistviya mysh'yaka [Assessment of risk for health of the population from the effects of arsenic]. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*, 2017, no. 9 (294), pp. 47–51 (in Russian).

13. Valeullina N.N., Ural'shin A.G., Brylina N.A., Grechko G.Sh., Beketov A.L., Nikiforova E.V., Makhanova I.I. Soderzhanie mysh'yaka v khlebnnykh produktakh i otsenka riska dlya zdorov'ya naseleniya pri ikh potreblenii [Arsenic contents in bakery and assessment of population health risk related to such products]. *Aktual'nye problemy bezopasnosti i analiza riska zdorov'yu naseleniya pri vozdeistvii faktorov sredy obitaniya: Materialy VII Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem*. In: A.Yu. Popova, N.V. Zaitseva eds. Perm, 2016, vol. 2, pp. 18–21 (in Russian).

14. Shumakova A.A., Povarova N.M., Rezaeva D.M. Soderzhanie nekotorykh toksichnykh elementov v kru-pakh i zerne [Concentrations of some toxicants in cereals and grains]. *Voprosy pitaniya*, 2016, vol. 85, no. S2, pp. 39 (in Russian).

15. Chuprakova A.M., Rebezov M.B. Analiz rezul'tatov monitoringa prob myasnykh i rybnykh produktov na sodержание tyazhelykh metallov [The analysis of monitoring results of samples of meat and fish on the content of heavy metals]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Ekonomika i menedzhment*, 2015, vol. 9, no. 2, pp. 194–201 (in Russian).

Kruglyakova U.S., Bagryantseva O.V., Evstratova A.D., Malinkin A.D., Gmoshinskii I.V., Khotimchenko S.A. Separate quantitative determination of organic and non-organic arsenic in sea products. Health Risk Analysis, 2018, no. 2, pp. 112–118. DOI: 10.21668/health.risk/2018.2.13.eng

Получена: 08.05.2018

Принята: 17.06.2018

Опубликована: 30.06.2018