

## ОПРЕДЕЛУВАЊЕ ТРАГИ ОД ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО БИОЛОШКИ МАТЕРИЈАЛИ СО МЕТОДОТ НА АНОДНА „STRIPPING“ ВОЛТАМЕТРИЈА

**II. Определување на олово и бакар во кравјо млеко од индивидуалниот сектор на Скопското подрачје (региот II).**

**М. Георгиева, И. Пиљац и Б. Топузовски**

Презентирано е определувањето на олово и бакар во некои примероци на кравјо млеко. За определување на содржината на олово и бакар во испитуваните примероци е користен методот на анодна „stripping“ волтаметрија. При волтаметриските мерења, ротациска „glassy carbon“ електрода, обложена со живин филм *in situ* служи како работна електрода, додека заситена каломелова електрода (З. К. Е) е употребена како референтна електрода. Испитувањата покажаа дека со методот на анодна „stripping“ волтаметрија може сигурно да се следи концентрацијата на олово и бакар во кравјото млеко. Со оглед на осетливоста на испитуваниот метод, тој може успешно да се примени за анализа на траги на метали во биолошки материјали.

### У В О Д

Сè повеќе се согледува огромното значење што го има загадувањето на храната со тешки метали од аспектот на здравственото, економското, општественото и технолошко гледиште. Во рамките на проучувањето на загаденоста на хранливите производи, тешките метали посебно во млекото, представуваат проблем од животен интерес. Според мислењето на повеќе биохемичари, сите елементи, па и оние што се наоѓаат во организмот во траги, имаат одредено биолошко значење. Некои од нив се токсични, но и нужно потребни во ензимските реакции кај живите организми зошто го одеснуваат сврзувањето на супстратот со ензимот, или пак ја засилуваат ензимската активност активирајќи го или инхибирајќи го функционирањето на другите метали.

Кога се зборува за биохемиската основа на токсичното делување на тешките метали, пред сè на оловото, треба да се истакне, дека тоа се манифестира во прв план, на делувањето на процесите врзани за митохондриите на бубрезите, на блокирањето на потенцијалните реактивни групи на аминокиселините, на инхибирањето на ниво на ќелискиот метаболизам на ензимите чија активност зависи од присуството на слободните SH групи и тн.

Докажано е дека, процесите на растењето и развитокот на организмот се оптимални при соодветна концентрација на бакар во него. Недостатокот на бакар во организмот доведува до сериозни пореметувања и анемија (1).

Помеѓу модерните инструментални електроаналитички методи, особено кога станува збор за изучувањето на биолошките материјали, значајно место и припаѓа на анодната „stripping“ волтаметрија, заради специфичноста, високата сензибилност и едноставноста при манипулирањето.

Во овој труд, определувани се траги на олово и бакар во кравјо млеко од индивидуалниот сектор на Скопското подрачје (Регион II), со методот на анодна „stripping“ волтаметрија. Теоретските основи на методот и начинот на изведувањето се опишани во поранешните работи (2, 3).

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

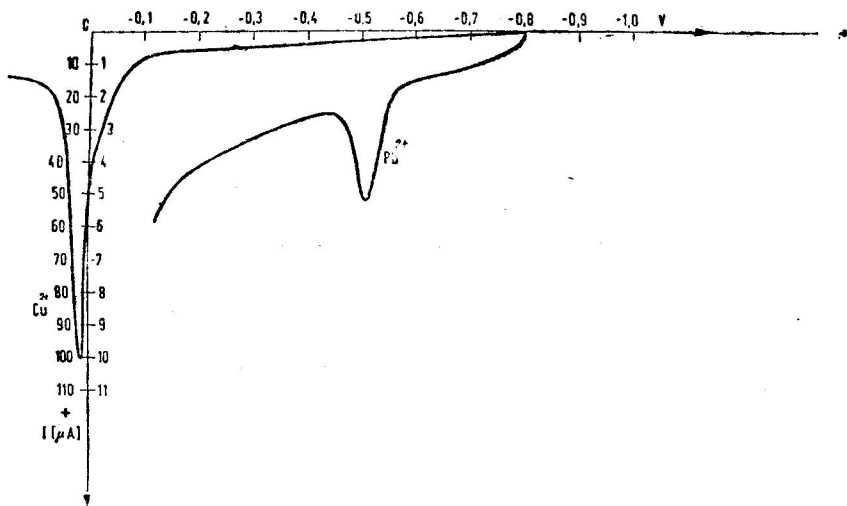
Основен универзален налог при определувањето на траги на метали е постигнување на највисок степен на чистота на садовите, реагенсите, начинот на земање на примерок како и изведувањето на самата аналитичка постапка. Хемикалии: Азотна киселина е приготвена со трикратна дестилација на р.а.— $\text{HNO}_3$  под намален притисок во струја на чист азот. Другите употребени хемикалии не содржеа олово и бакар и не се прочистувани.

Апаратура: За волтаметриските мерења е користена електрохемиска апаратура на база на операциони засилувачи. Сè е мерено при исти услови. Депозицијата е вршена при  $-0,65\text{V}$ , три и пет минути. Потенцијалите на струјните врвови  $E_p$  се:  $-0,48\text{V}$  за Pb и  $+0,02\text{V}$  за Cu во однос на референтната електрода. Како работна електрода е користена ротациона електрода од стаклест јаблен на тефлонски носач. Електрохемиската ќелија ги содржи истите елементи, како што е опишано порано (4).

Постапка: Со методот на мокро спалување на примероците од млеко (10g) во градуирани Erlenmeyerovи тиквички од  $25\text{ cm}^3$ , снабдени со посебно изработени стаклени чепови со крушковидна форма, со смеша од  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  потполно се разградени и отстранети сите органски компоненти од млекото. Белиот остаток од минерализацијата е растворан во вода со додаток на неколку капки концентрирана перлорна киселина. Кон растворот се додадени  $2,5\text{ cm}^3$   $0,4\text{ mol dm}^{-3}$  аце-

татен пуфер и толжав волумен на Hg (II)перхлорат за да потребната концентрација на жива во испитуваниот раствор биде  $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  и извршено е волтметриско мерење (Сл. 1).

Концентрацијата на металите во примероците е определувана со методот на стандардни додатоци односно со методот на баждарни правци (Сл. 2 и 3). При истите експериментални услови е снимана и слепа проба.

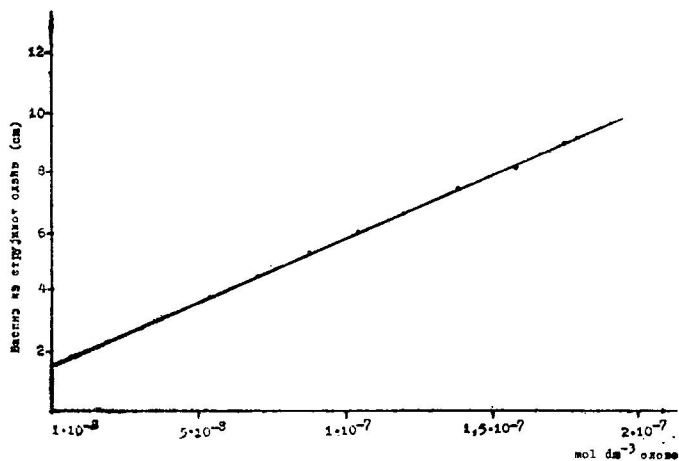


Сл. 1. Волтамограм на обично млеко

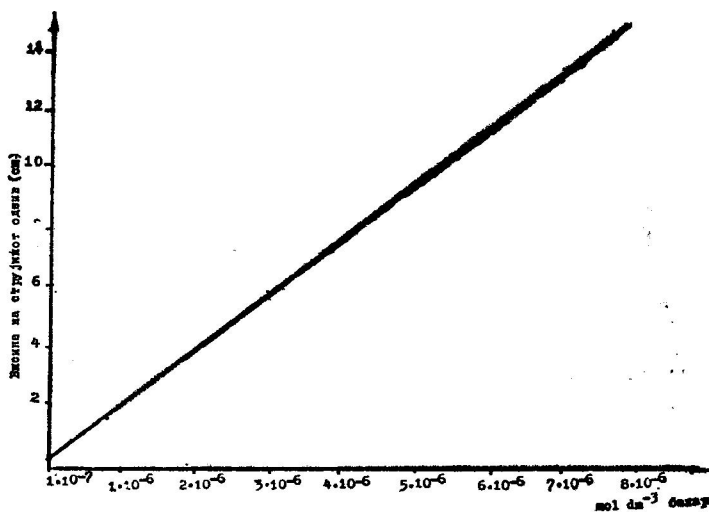
## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Определување на количеството на трагите од тешките метали: олово и бакар во примероци од млеко (збирно) што припаѓаат на три собирни станици, лоцирани на оддалеченост и до 15 km од Скопската млекарница.

Кравјо млеко	$\mu\text{g g}^{-1} \text{ Pb}$	$\mu\text{g g}^{-1} \text{ Cu}$
Собирна станица I (4 примероци)	0,014	0,40
Собирна станица II (4 примероци)	—	0,23
Собирна станица III (4 примероци)	—	0,12
Средна вредност	0,003 $\mu\text{g Pb/g}$	0,18 $\mu\text{g Cu/g}$



Сл. 2. Калибрационен дијаграм на олово  
(5' депозиција при  $-0,65V$  во однос на З.А.Е.)



Сл. 3. Калибрационен дијаграм за бакар  
(3' депозиција при  $-0,65V$  во однос на З.К.Е.)

Од секој примерок се извршени најмалку три паралелни мерења. Релативното отстапување за олово изнесува 8 %, а за бакар 5 %.

Прелиминарните испитувања за содржината на трагите на металите во млекото не покажуваат зголемена концентрација на олово и бакар. Добиените резултати се вклучуваат во интервалите на количествата што се наведуваат во литературата (5, 6) како веројатни за олово и бакар во млеко произведено под сразмерно добри услови.

Определувањето на тешките метали во млекото и млечните производи е интересно во текот на летниот период. Имено, во летните месеци често доаѓа до расипување на млекото. Една од причините за расипувањето на млекото е и можноста за оксидациони промени. Стимулатор на оксидацијата на млечната маст кај млекото може да биде релативно зголеменото количество на тешките метали, например бакар во свежото (сировото) млеко што доаѓа првенствено во текот и после молзењето, а посебно за време на техно.општиот процес на преработка на млекото, со оксидацијата како последица.

## DETERMINATION OF HEAVY METALS IN BIOLOGICAL MATERIAL BY THE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

### II. Determination of lead and copper in cow milk in the area of Skopje of individual sector (region II).

M. Georgieva, I. Piljac and B. Topuzovski

#### S U M M A R Y

Determination of Cu and Pb in some samples of cow milk are presented. Anodic stripping voltammetry was applied for the determination of copper and lead contents in the samples investigated. In voltammetric measurements, rotating „glassy carbon“ electrode with in situ mercury plating was used as a working electrode, while saturated calomel electrode was used as a reference electrode. The concentration measured by this method can be regarded as accurate. Considering these sensitivities it could be said that the method could be used for the analyses of traces of metals in biological material.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. J. Duřka, T. H. Risby, *Anal. Chem.* 48 (1976) 640 A.
2. I. Piljac i M. Tkalčec, *Preh. Tehnol. Rev. /Zagreb/* 3—4 (1976) 8.
3. М. Георгиева, И. Пиљац и Б. Топузовски, *Годишен Зборник на Хемиски факултет*, 1982.
4. I. Piljac, M. Tkalčec i M. Saftić, *Preh. Tehnol. Rev. /Zagreb/* 15 (1977) 83.
5. B. Webb, A. Johnson and J. Alford, *Fundamental of dairly chemistry*, Avi P. Cl., Westport, (1974).
6. G. K. Murthy, U. S. Rhea, *J. Dairy Sci.*, 54, 1001—1005 (1971).