

УДК 543

БЫСТРЫЙ СКРИНИНГ ВИН НА ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ F-, Cl-, Br- И S-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.В. Федосеева, И.А. Ревельский, Е.Н. Капинус, А.В. Никошина, Д.А. Бурмыкин, А.С. Самохин, Д.А. Чепелянский, А.В. Голубева, А.И. Ревельский

(кафедра аналитической химии; e-mail: revelsky@environment.chem.msu.ru)

Разработан быстрый прямой метод определения общего содержания гетероэлементорганических соединений в белых сухих винах. Метод основан на извлечении этих соединений жидкостной экстракцией, удалении экстрагента вне реактора, окислительной высокотемпературной конверсии всего концентрата аналитов и анализе всего объема абсорбата методом ионной хроматографии. Пределы обнаружения составили 10^{-6} – 10^{-5} г/л (объем пробы вина 1 мл) и 10^{-7} – 10^{-6} г/л (объем пробы вина 10 мл) в зависимости от элемента. Рассмотрена возможность идентификации пестицидов, применяемых в виноградарстве, на основании регистрации гетероэлементов, присутствующих в молекуле.

Ключевые слова: элементный анализ, контроль качества вин, пестициды.

В настоящее время очень актуальна проблема загрязнения окружающей среды пестицидами, которые применяются в сельском хозяйстве. Наиболее опасными пестицидами, накапливаемыми в растительной пище, являются фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорорганические соединения. Все пестициды – биологически активные субстанции, обладающие менее или более выраженными токсическими свойствами. Для пестицидов установлены правила и сроки хранения, а также максимально допустимое остаточное количество активных соединений в пище [1].

В большинстве случаев определяют небольшое число заданных (известных) пестицидов в исследуемой пище или сельскохозяйственных продуктах. Для разных объектов исследования необходимы длительная специфическая пробоподготовка и построение градуировочной зависимости для каждого пестицида. Продуктивность такого анализа очень низка. Проблема значительно усложняется, если определяют неизвестные пестициды в соответствующей продукции.

Методы определения остаточного количества пестицидов в винной продукции обычно многоступенчаты. Большинство описанных в литературе методов основано на использовании газовой или жидкостной хроматографии.

Методы газовой хроматографии используют в сочетании с масс-спектрометрическим (МС), фотометрическим (ПИД) детекторами и детектором электронного захвата (ДЭЗ). Поскольку концентрация пестицидов в вине низкая (до 10^{-6} – 10^{-5} г/л и ниже), для их количественного определения необходимо проводить предва-

рительную стадию концентрирования, что усложняет анализ. Жидкостную (ЖЖЭ) и твердофазную (ТФЭ) экстракцию наиболее часто применяют для выделения органических соединений из воды и водных растворов для последующего анализа [2–4].

Разработка быстрого метода определения всех, а не только заданных опасных органических соединений, содержащихся на уровне следов, а также скрининг на их содержание – актуальные задачи в анализе алкогольных продуктов. Перспективным является подход, основанный на определении общего содержания галоген-, сера- и фосфорорганических соединений.

В EPA (Environmental Protection Agency) существует ряд методов определения общего содержания галогенорганических соединений в водах – АОХ (Adsorbable Organic Halides) [5], ТОХ (Total Organic Halides) [6] и ЕОХ (Extractable Organic Halides) [7]. Ни один из описанных методов не позволяет определять общее содержание галоген- и серосодержащих соединений не только в спиртах, но и в водных растворах на уровне следов.

Цель настоящей работы – разработка способа одновременного селективного высокочувствительного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром- и серосодержащих органических соединений в вине, который основан на высокотемпературной окислительной конверсии этих соединений до неорганических в потоке кислорода, абсорбции продуктов конверсии в поглотительный раствор и его ионохроматографическом анализе.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на ионном хроматографе модели «MIC-2 Advanced» («Metrohm», Switzerland) с системой подавления «MSM» и детектором по электропроводности с применением системы дегазации элюента. В качестве разделительной колонки использовали «Star Ion A 300» (100×4,6 мм) («Phenomenex», США.)

Пробу стандартного водного раствора анионов вводили в хроматограф с помощью крана дозатора. Объем пробы составлял 20 мкл. Общее время анализа вместе с вводом образца составляло не более 15 мин. Пределы детектирования в интервале от 10^{-11} до 10^{-10} г/мл (в пересчете на элемент) в зависимости от элемента. Хроматограмма стандартного раствора анионов представлена на рисунке.

Пробы стандартных образцов растворов органических соединений или реальных образцов вводили с помощью шприца в кварцевый реактор в постоянный ток кислорода. Температура печи 950–1000°C. Скорость потока кислорода 20 мл/мин. На выходе зауженный конец реактора вставляли в абсорбер, заполненный деионизованной водой (объем воды в абсорбере 5 мл, время разложения образца и сбора в абсорбер полученных газов около 5 мин).

Для приготовления стандартных растворов анионов (диапазон концентраций $5 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ %) использовали соответствующие соли («Merck», Германия). Регенерирующий раствор (20 мМ H_2SO_4) приготовлен с использованием конц. H_2SO_4 марки «ос.ч.» («Boris Avogadro», Россия). В качестве элюента ис-

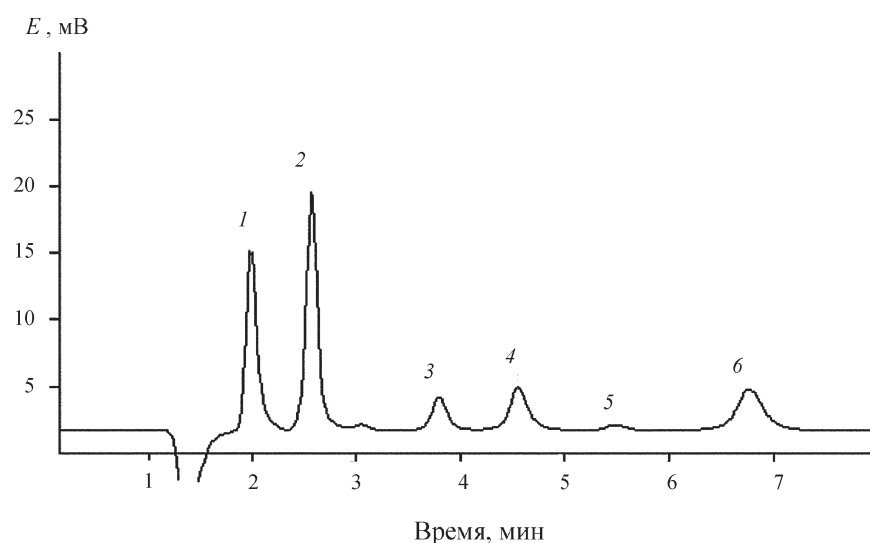
пользовали раствор $NaHCO_3/Na_2CO_3$ в соотношении 3,6/3,75 мМ в деионизованной воде, скорость потока элюента через колонку 1,0 мл/мин. Для приготовления всех водных растворов использовали деионизованную воду (сопротивление 18,2 МОм), полученную с использованием системы «ВОДОЛЕЙ М» («Хим-электроника», Россия).

Для приготовления органических растворов модельных соединений использовали высокоочищенный метанол и гексан. В качестве модельных соединений применяли соединения разных химических классов и различной летучести.

Результаты и их обсуждение

Перед анализом образцов мы изучали конверсию широкого круга соединений разной структуры, летучести и элементного состава путем ввода их растворов в реактор (табл. 1). В качестве растворителя использовали метанол (для гексахлорбензола использовали гексан). Как видно из табл. 1, степень конверсии изученных соединений составляла около 100% в выбранных нами условиях и не зависела от природы и количества вещества.

Для снижения предела обнаружения изучена возможность ввода в реактор большего объема пробы (10 мкл). В реактор вводили 1 и 10 мкл раствора с одним и тем же содержанием определяемого элемента в пробе раствора (табл. 2). Можно видеть, что результаты согласуются между собой, что является свидетельством количественной конверсии в обоих случаях.



Хроматограмма 20 мкл раствора анионов (1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – бромид, 4 – нитрат, 5 – фосфат и 6 – сульфат). Концентрация анионов на уровне 10^{-8} г/мл

Т а б л и ц а 1

Степень конверсии ряда органических соединений (%), содержащих гетероэлементы в молекуле ($n = 5$; $P = 0,95$)

Соединение	Содержание гетероэлемента, г	
	10^{-6}	10^{-8}
Гексафторбензол	99±6	96±5
5,5,6-Трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло [1,2,2] гептан	97±5	101±4
Трифлуралин	110±10	105±9
Хлороформ	99±6	104±5
Гексахлорбензол	96±8	102±6
Тетрабромэтан	100±5	95±6
Тетрафторбромбензол	103±4	99±6
Трипропилфосфат	98±5	96±5
Трибутилфосфонат	95±6	95±5
Тиофен	98±4	95±6
Диметилсульфат	97±4	96±5

Т а б л и ц а 2

Оценка точности определения содержания органических соединений в метанольных растворах методом введено-найдено ($n = 5$; $P = 0,95$)

Вещество	Содержание элемента, г/мкл			
	проба 1 мкл		проба 10 мкл	
	введено	найдено	введено	найдено
5,5,6-Трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло [1,2,2] гептан	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
Тетрабромэтан	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$

Таким образом, разработан способ прямого определения общего содержания гетероэлементорганических соединений в органических растворах. Предложенный способ основан на высокотемпературной окислительной конверсии с последующим определением продуктов конверсии методом ионной хроматографии. Пределы обнаружения для элементорганических соединений составили 10^{-4} – 10^{-3} г/л в зависимости от элемента, объем пробы 10 мкл.

С использованием разработанного способа проведен анализ 10 образцов спирта, используемого при производстве водки на заводе «Кристалл» (Россия). Полученные результаты свидетельствуют о наличии хлор- и серосодержащих органических соединений

с общим содержанием 10^{-3} – 10^{-2} и 10^{-4} – 10^{-3} г/л для хлора и серы соответственно (табл. 3). Другие элементорганические соединения в исследованных образцах не обнаружены.

Для определения общего содержания элементорганических соединений в винах необходимо было изучить экстракцию таких соединений из водных растворов с помощью ЖЖЭ. Экстракцию образца (объемом 1 мл), насыщенного хлоридом натрия, проводили метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ). Объем экстрагента 300 мкл. Степень извлечения исследуемых органических соединений из водных растворов была близка к 100% (табл. 4). Для дополнительной проверки полноты экстракции элементорганических

Т а б л и ц а 3

Результаты определения общего содержания хлор- и серосодержащих органических соединений в образцах
($n = 5$; $P = 0,95$; $s_r \leq 0,07$)

Образец спирта	Содержание хлора, г/л	Содержание серы, г/л
1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
4	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
5	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
6	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
7	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
9	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
10	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

соединений выполнили повторную экстракцию из того же образца сухого вина. Пики, соответствующие изучаемым анионам, отсутствовали на полученной после второй экстракции хроматограмме, что является дополнительным свидетельством количественного извлечения аналитов после первой экстракции

Таким образом, разработан способ определения общего содержания галоген- и сероорганических соединений в такой сложной органической матрице, как сухое белое вино. Предложенный метод базируется на следующих этапах: экстракция изучаемых соединений из матрицы, удаление экстрагента (вне реактора), сожжение всего концентрата аналитов, переведенного в реактор, в атмосфере кислорода, определение продуктов конверсии методом ионной

хроматографии. Пределы обнаружения метода при анализе всего экстракта составили $10^{-6} - 10^{-5}$ г/л (объем пробы образца 1 мл) и $10^{-7} - 10^{-6}$ г/л (объем пробы образца 10 мл) в зависимости от элемента.

Рассмотрена возможность идентификации пестицидов на основании регистрации гетероэлементов, присутствующих в молекуле. Составлен список из 50 пестицидов, используемых в виноградарстве. Эти соединения поделены на группы в зависимости от наличия в составе их молекул атомов фтора, хлора, серы и фосфора (табл. 5).

В том случае, когда проба вина содержит только один пестицид, предложенный способ позволяет сузить круг поиска. Это возможно благодаря регистрации набора элементов, которые содержатся в молекуле пестицида. В некоторых случаях, когда регистрируем одновременно Cl и P; F, Cl и S; Cl, S и P или только P, идентификация однозначна (см. табл. 5). В настоящей работе определение фосфора мы не рассматривали.

Совместная регистрация молекулярной массы (которая может быть определена при использовании хромато-масс-спектрометрии с химической ионизацией) и элементов приводит к однозначной идентификации пестицидов. Это возможно, поскольку в одной группе нет соединений с одной и той же молекулярной массой.

Нужно отметить, что обычные методы анализа (ГХ/МС, ВЭЖХ и др.) не позволяют однозначно идентифицировать пестициды. Предложенный спо-

Т а б л и ц а 4

Степень извлечения фтор-, хлор-, бром-, сера- и фосфорсодержащих органических соединений из водных растворов, насыщенных хлоридом натрия, с использованием жидкостной экстракции МТБЭ
($n = 5$; $P = 0,95$)

Вещество	Степень извлечения, %
Гексахлорбензол	95±9
5,5,6-Трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло [1,2,2] гептан	93±9
Тетрабромэтан	95±11
Тиофен	93±9

соб позволяет ускорить идентификацию пестицидов в винной продукции и увеличить ее достоверность. С использованием предложенного способа проведен

анализ образцов сухих вин на общее содержание элементарноорганических соединений. Полученные данные представлены в табл. 6.

Т а б л и ц а 5

Группы пестицидов, применяемых при выращивании винограда, в зависимости от гетероатомов в составе их молекул

Гетероатомы в составе молекулы	Количество пестицидов и их содержание (%) в группе от общего числа		Молекулярная масса
F	3	5,9	248, 335, 408
Cl	21	41,2	99, 143, 199, 202, 230, 233, 258, 260, 284, 286, 302, 303, 334, 337, 338, 370, 388, 411, 416, 419, 435
S	8	17,6	184, 240, 276, 306, 311, 342, 388, 399
P	1	2,0	168
F,Cl	3	5,9	305, 376, 465
Cl,S	5	9,8	212, 297, 303, 325, 353
Cl,P	1	2,0	251
S,P	6	11,8	215, 243, 244, 299, 320, 330
F, Cl, S	1	2,0	347
Cl,S,P	1	2,0	345
Всего	50		

Т а б л и ц а 6

Общее содержание хлор- и сераорганических соединений в образцах сухих вин в пересчете на элемент ($n = 5$; $P = 0,95$; $s_r \leq 0,15$)

Марка вина (страна-производитель)	Содержание хлора, г/л	Содержание серы, г/л
South African republic PINOTAGE (Германия)	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Chianti DOCG (Италия)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
Woodhaven Merlot (США)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
SANTA REGINA Merlot (Чили)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
GANDIA Tempranillo (Испания)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
Кубань-вино Cabernet (Россия)	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. М., 1968.
2. Likas D.T., Tsiropoulos N.G., Miliadis G.E. // J. Chromatogr. A. 2007. 1150. P. 208
3. Huoetylaenen T., Leuthje K., Rautiainen-Raemaе M., Riekkola M.L. // J. Chromatogr. A. 2004. 1056. P. 256
4. Angioni A., Garau V.L., Del Real A.A., Melis M., Minelli V., Tuberoso C., Cabras P. // J. Agric. Food Chem. 2003. 51. P. 6761
5. EPA Method 450.1. Total Organic Halide Method.
6. EPA Method 9023. Extractable organic halides in solids.
7. EPA Method 365.2. Phosphorus, all forms.

Поступила в редакцию 20.04.13

FAST WINE SCREENING FOR TOTAL CONTENT OF F-, Cl-, Br- AND S-ORGANIC COMPOUNDS

M.V. Fedoseeva, I.A. Revelsky, E.N. Kapinus, A.V. Nikoshina, D.A. Burmykin, A.S. Samokhin, D.A. Chepelyansky, A.V. Golubeva, A.I. Revelsky

Fast direct method for total content determination of heteroelementorganic compounds in dry white wine was developed. The method is based on liquid extraction, removing extraction agent outside the reactor, oxidative high temperature conversion of whole analytes concentrate and analysis of whole absorbate volume of analytes by ion chromatography. Detection limit of the method was 10^{-6} – 10^{-5} g/l (wine volume was 1 ml) and 10^{-7} – 10^{-6} g/ml (wine volume was 10 ml) depending on the element. The possibility to identify pesticides applied in wine production, based on registration of heteroelements existing in the molecule, was regarding. **Keywords:** elemental analysis, wines quality control, pesticides.

Key words: elemental analysis, wines quality control, pesticides.

Сведения об авторах: Федосеева Марина Владиславовна – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (fedoseeva415@mail.ru); Ревельский Игорь Александрович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (revelsky@environment.chem.msu.ru); Капинус Елена Николаевна – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (elena-kapinus@ Rambler.ru); Никошина Анна Валентиновна – сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (nikoshina.anna@gmail.com); Бурмыкин Дмитрий Александрович – аспирант химического факультета МГУ (d.burmykin@gmail.com); Самохин Андрей Сергеевич – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (chemist-as@ Rambler.ru); Чепелянский Дмитрий Александрович – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (chdim@mail.ru); Голубева Александра Владимировна – аспирант химического факультета МГУ (golubeva.aleksandra@gmail.com); Ревельский Александр Игоревич – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sorbent@yandex.ru).