

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ, ОСНОВАННЫЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ГАЛОГЕН- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УРОВНЕ СЛЕДОВ

© 2019 г. И. А. Ревельский<sup>1</sup>\*, М. Е. Чиварзин<sup>1</sup>, А. И. Ревельский<sup>1</sup>, А. К. Буряк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
119992 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
119071 Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

\*E-mail: i.revelsky@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2018 г.

После доработки 19.07.2018 г.

Принята к публикации 19.07.2018 г.

Рассматривается решаемая на кафедре аналитической химии Московского университета проблема определения наиболее токсичных галоген- и серосодержащих органических соединений на уровне следов в различных средах методом быстрого скрининга, основанного на высокотемпературной окислительной конверсии пробы в сочетании с ионной хроматографией. Данный подход позволяет быстро контролировать суммарное содержание всех органических соединений, содержащих в молекуле атомы F, Cl, Br и S, независимо от наличия данных об их присутствии в пробе.

**Ключевые слова:** скрининг, ионная хроматография, высокотемпературная окислительная конверсия галоген- и сероорганических соединений, пестициды, экологический контроль, контроль пищевых продуктов.

**DOI:** 10.1134/S0044450219010080

Актуальной проблемой является загрязнение объектов окружающей среды и продуктов питания опасными соединениями, к которым относятся галоген- (F, Cl, Br), серо- и фосфорсодержащие органические соединения. По данным ВОЗ, человечество производит и использует более сотни тысяч соединений, более десяти тысяч из них – токсичные [1]. Такие соединения образуются в результате трансформации безопасных соединений в окружающей среде, при подготовке питьевой воды и по ряду других причин. Существует множество используемых соединений, физиологические свойства которых не изучены. Предельно допустимые концентрации установлены примерно для 1500 соединений, присутствующих в воде. Даже в системе ЕРА определению подлежат около 10% из них.

Исследование распределения приведенных в работе [2] значений ПДК для ~900 соединений в зависимости от числа соединений, проведенное в работе [3], показало, что для большинства органических соединений (66%), нормируемых в воде, значения ПДК составляют  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ %. Для 24.3% соединений они составляют  $10^{-7}$ – $10^{-6}$ % и для 1.1%– $10^{-8}$ %. Доля соединений, для которых

ПДК составляет  $10^{-9}$ % и ниже, составляет около 0.7% (полихлорированные дибензодиоксины, дибензофураны и бифенилы–ПХДД, ПХДФ и ПХБ–не вошли в распределение в связи с отсутствием в работе [2] соответствующих данных). Наиболее токсичными среди нормируемых соединений являются в большинстве случаев галоген-, серо- и фосфорсодержащие соединения, и среди них наиболее распространенными – галогенсодержащие соединения. Среди соединений, подлежащих обязательному определению в воде, галогенсодержащие соединения составляют также большую часть.

### АНАЛИЗ ВОД

Методология общепринятого контроля за загрязнением окружающей среды органическими веществами основана чаще всего на определении ограниченного числа нормируемых соединений (для которых установлены ПДК) при использовании пробоподготовки и различных методов анализа, в том числе ГХ–МС и ВЭЖХ–МС либо ГХ–МС/МС и ВЭЖХ–МС/МС, требующих значительных затрат времени [4–10]. Ненормируемые соединения, число которых намного больше

числа нормируемых, обычно не определяют. Низкая производительность анализов в соответствии с принятой методологией не обеспечивает возможность оперативного и экономически эффективного контроля вод даже на целевые соединения. Известно, что до 80% проб вод, поступающих на анализ, не содержат соединений, подлежащих обязательному определению. Необходимы экспрессные методы, позволяющие проводить скрининг проб воды на содержание всех присутствующих (нормируемых и ненормируемых) токсичных галоген-, серо- и фосфорорганических соединений на уровне следов. (Эта задача решается на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Известны методы определения общего содержания галогенорганических (Cl, Br, I – в пересчете на Cl) соединений – АОХ (определение адсорбируемых галогенорганических соединений) [11] и ТОХ (определение общего содержания галогенорганических соединений) [12, 13]. Они основаны на пропускании 100 мл анализируемой воды через небольшой слой содержащего не более  $10^{-4}$ – $10^{-3}\%$  хлора активированного угля, предварительно отмытого с целью удаления неорганических хлоридов раствором  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , и сожжении угля в потоке кислорода при  $950^\circ\text{C}$  и выше, и определении образовавшегося хлороводорода кулонометрическим методом. Предел обнаружения ограничен в основном степенью чистоты используемого угля (по хлору) и пределом детектирования кулонометра и составляет  $10^{-7}$ – $10^{-6}\%$ . Существует метод ЕОХ (метод определения экстрагируемых хлорорганических соединений). Пробу экстрагируют этилацетатом и малую часть полученного экстракта вводят в реактор. Хлороводород определяют с помощью микрокулонометра. Предел обнаружения составляет 0.1 мг/г. В ЕРА этот метод используют только при анализе твердых матриц [14]. Он имеет много ограничений по сравнению с методом АОХ и в связи с этим характеризуется меньшей чувствительностью.

Анализ литературы показал, что общепринятые методы высокочувствительного одновременного определения суммарного содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водных и других средах отсутствуют. Такие методы существуют только для определения галогенорганических соединений в воде (АОХ и ТОХ, предел обнаружения  $\sim 10^{-7}\%$ ). Существенным ограничением является невозможность отдельного определения суммарного содержания  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  галогенорганических соединений.

Таким образом, актуальным является создание способа одновременного, высокочувствительного и экспрессного определения суммарного содержания фтор-, хлор-, бром- и серооргани-

ческих соединений на уровне следов (в пересчете на элемент) в водных и органических растворах.

Использовали следующий путь решения этой задачи:

1) выбор условий быстрого определения следовых содержаний  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  в больших пробах водных растворов методом ионной хроматографии (ИХ);

2) изучение условий высокотемпературной окислительной конверсии водных и органических растворов модельных галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений различной летучести, относящихся к различным классам, и выбор условий, обеспечивающих количественную конверсию и поглощение продуктов конверсии водой;

3) выбор условий, обеспечивающих возможность анализа всего объема абсорбата продуктов конверсии  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и S-органических соединений;

4) разработка способа прямого высокочувствительного определения общего содержания  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , S- и P-органических соединений в водных и органических растворах, основанного на высокотемпературной окислительной конверсии, поглощении продуктов конверсии деионированной водой и анализе абсорбата методом ИХ на содержание анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , соответствующих определяемым элементам.

Высокотемпературную окислительную конверсию исследовали на установке, включающей проточный кварцевый реактор и высокотемпературную электропечь. Использовали либо поток кислорода высокой чистоты, либо его смесь с гелием при  $900$ – $1000^\circ\text{C}$ . В качестве абсорбера на этом этапе исследований применяли одноразовые пластиковые шприцы. Абсорбат анализировали на содержание анионов в изократических условиях при использовании ионного хроматографа модели “MIC-2 Advanced” (Швейцария) и разделительной колонки Star-Ion-A300 фирмы “Phenomenex” ( $100 \times 4.6$  мм) и концентрирующей колонки Metrosep A PCC 1 HC фирмы “Metrohm”. Элюентом служил водный раствор состава  $3.6$  мМ  $\text{NaHCO}_3$ / $3.75$  мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В результате проведенных исследований предложен способ определения анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в сверхчистых водах, основанный на концентрировании, удалении большей части воды из концентрирующей колонки и анализе концентрата методом ИХ [15]. Предел обнаружения  $10^{-9}$ – $10^{-8}\%$  в зависимости от аниона (объем пробы 5 мл).

Разработан способ одновременного определения общего содержания среднелетучих галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворителях [16], основанный на анализе больших объемов проб и удале-

нии органического растворителя вне аналитической системы в присутствии сорбента, переводе концентрата аналитов в реактор термодесорбцией в потоке гелия, высокотемпературной окислительной конверсии, поглощении продуктов конверсии и определении образовавшихся фторида, хлорида, бромида, фосфата и сульфата методом ИХ. Пределы обнаружения по элементам составили  $5 \times 10^{-9}$ – $2.5 \times 10^{-8}\%$  при объеме пробы 500 мкл.

Разработан способ определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водных растворах [17], основанный на высаливании, жидкостной экстракции, извлечении определяемых соединений в присутствии сорбента из экстракта и удалении растворителя вне аналитической системы, перевод концентрата в реактор термодесорбцией и последующем определении продуктов конверсии, соответствующих определяемым гетероэлементам, методом ИХ. Пределы обнаружения составили  $1 \times 10^{-10}$ – $5 \times 10^{-10}\%$  в зависимости от элемента при объеме пробы воды 10 мл. Разработанный способ использован для определения общего содержания галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водах различного происхождения (питьевая, водопроводная, деионированная). Найденные содержания составили:  $(5-9) \times 10^{-8}\%$  фторорганических соединений,  $<5 \times 10^{-10}\%$  фосфорсодержащих соединений,  $10^{-7}$ – $10^{-6}\%$  хлор-, бром и серосодержащих органических соединений.

Таким образом, предложена новая методология надежного и экономичного аналитического контроля загрязнений вод опасными ксенобиотиками, обеспечивающая возможность быстрого скрининга проб на суммарное содержание целевых и неизвестных галоген- и серосодержащих соединений в пересчете на элемент на уровне следов. Полученные данные по оценке содержания соединений (в пересчете на элемент) можно рассматривать как обобщенный показатель степени загрязнения вод.

### АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Актуальной проблемой является надежный контроль загрязнения F-, Cl-, Br-, S- и P-содержащими органическими соединениями сельскохозяйственной продукции и продуктов питания. Считается, что до 95% загрязнителей внутренней среды организма человека поступают из продуктов питания. Наиболее вероятными веществами, содержащими эти элементы, являются пестициды, которые находят широкое применение в сельском хозяйстве, в частности при выращивании винограда и других культур, из которых получают растительные масла и этанол (используемый при производстве водки). Общее число применяемых пестицидов превышает тысячу. Растительные масла и алкогольная продукция могут содержать

не только пестициды, применяемые при выращивании соответствующих культур, но и другие соединения, содержащие определяемые гетероэлементы (например, хлорорганические соединения, такие как ПХДД, ПХДФ, ПХБ и др.).

*Винная продукция.* Общепринятый подход к анализу винной продукции на пестициды основан на определении небольшого числа заданных (известных) пестицидов, включающем многоступенчатую пробоподготовку, основанную на жидкостной либо твердофазной экстракции [18–20]. Разработка метода быстрого скрининга проб алкогольной продукции на содержание всех, а не только заданных токсичных соединений, на уровне следов, – актуальная задача. Изучена возможность использования разработанного способа определения суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в органических растворах [16] для прямого определения общего содержания этих соединений в образцах этилового спирта, применяемого при производстве водки на заводе “Кристалл” (Россия).

Анализ десяти образцов этанола показал [21], что в нем присутствовали хлор- и сероорганические соединения, суммарное содержание которых составляло  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  и  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  г/л соответственно. Других элементоорганических соединений (F-, Br- и P-содержащих) в исследованных образцах не обнаружено. Пробу этанола (1 мкл) вводили в реактор микрошприцем. Для определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в винах изучена их жидкостная экстракция из водных растворов при использовании предварительного высаливания хлоридом натрия и в качестве экстрагента метил-*трет*-бутилового эфира. Степень извлечения модельных элементоорганических соединений из водных растворов составила ~100%. Разработан способ определения общего содержания галоген- и сероорганических соединений в сухом белом вине [21], включающий следующие этапы: 1) жидкостная экстракция изучаемых соединений из матрицы, 2) удаление экстрагента потоком инертного газа в присутствии сорбента (вне реактора), 3) сожжение всего концентрата аналитов, переведенного в реактор потоком смеси  $O_2/He$ , 4) определение продуктов конверсии методом ионной хроматографии (при анализе всего объема абсорбата). При анализе всего экстракта пределы обнаружения составили  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  г/л (объем пробы 10 мл) в зависимости от элемента.

Рассмотрена возможность идентификации пестицидов, присутствующих в вине, на основании регистрации F, Cl, Br, S и P в форме соответствующих анионов, присутствующих в молекулах пестицидов, и молекулярной массы. Список пестицидов, используемых в виноградарстве, содержит 50 наименований. Эти соединения поделили на группы в зависимости от вида гетероатома (фтор, хлор, сера и фосфор) в составе их молекул атомов.

Более 40% от общего числа пестицидов составляли хлорсодержащие соединения, ~18% содержали серу, ~6%—фтор и хлор, ~10%—хлор и серу. Совместная регистрация гетероэлементов и молекулярной массы (которые можно определить методом хромато-масс-спектрометрии с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении либо химической ионизацией) обеспечивает однозначную идентификацию пестицидов.

Обычные методы анализа (ГХ–МС с электронной ионизацией, ВЭЖХ и др.) не позволяют идентифицировать пестициды с высокой надежностью. Предложенный способ дает возможность быстро с высокой степенью достоверности идентифицировать в винной продукции применяемые в виноградарстве пестициды.

Анализ ряда образцов сухих белых вин на общее содержание элементоорганических соединений с использованием предложенного способа показал, что в этих образцах содержались хлор- и серосодержащие органические соединения, общее содержание которых составило  $(1.0–7.0) \times 10^{-2}$  и  $2.0 \times 10^{-3}–1.0 \times 10^{-2}$  г/л соответственно.

*Растительные масла.* Растительные масла могут содержать различные пестициды и другие соединения, в состав молекул которых входят рассматриваемые гетероэлементы. Принятый подход к контролю за содержанием пестицидов в растительных маслах в большинстве случаев основан на определении небольшого числа заданных пестицидов. В некоторых случаях определяют большое число целевых пестицидов методами ГХ–МС либо ВЭЖХ–МС. Пробоподготовка и особенно градуировка требуют больших затрат времени, особенно в случае многокомпонентных смесей пестицидов [4–10]. Проблема существенно усложняется при исследовании проб растительных масел на содержание неизвестных соединений, содержащих рассматриваемые элементы. В связи с низкой производительностью анализа контроль проб растительных масел на загрязнение галоген-, серо- и фосфорсодержащими соединениями проводят очень редко.

Актуален быстрый скрининг проб растительных масел на содержание всех галоген- и сероорганических соединений, которые включают и пестициды, как наиболее опасные. Для надежного и экономичного контроля за содержанием пестицидов и других токсичных органических соединений нами предложена методология, основанная на быстром скрининге проб растительных масел на суммарное содержание F-, Cl-, Br-, S-органических соединений на уровне следов при прямом вводе анализируемых проб в реактор без предварительной пробоподготовки. Фосфорсодержащие соединения не определяют, так как растительные масла содержат фосфолипиды. Скрининг основан на высокотемпературном окислении (сожжении) пробы в потоке кислорода, абсорбции продуктов конверсии деионизованной водой и ана-

лизе абсорбата на анионы F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> методом ИХ. Можно отметить целый ряд преимуществ предлагаемой методологии по сравнению с обычным подходом, основанном на ГХ–МС-либо ВЭЖХ–МС-определении некоторого набора целевых соединений:

- все целевые и неизвестные соединения, содержащиеся в молекулах F, Cl, Br и S (включая пестициды), принимают во внимание;

- не используют требующие больших затрат времени пробоподготовку и градуировку по каждому компоненту, так же как и стандарты анализов;

- небольшая продолжительность анализа;

- вместо тысяч органических соединений определяют только четыре аниона (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);

- в общем случае не требуется точно определять соответствующие элементы в пробах; достаточно лишь оценить их содержание, так как речь идет о скрининге проб на суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений.

Возможность быстрого скрининга проб масел на суммарное содержание F-, Cl-, Br-, S-органических соединений в соответствии с предложенной методологией продемонстрирована в работе [22]. Продукты конверсии абсорбировали элюентом и анализировали только 1/20 часть абсорбата методом ИХ на содержание анионов F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Объем анализируемой пробы составлял 1 мкл, пределы обнаружения –  $10^{-5}–10^{-4}$  г/л в зависимости от элемента.

Метод быстрого скрининга проб растительных масел на суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений (в пересчете на элемент) с более высокими селективностью и чувствительностью предложен в работе [23]. Повысить чувствительность определения можно при использовании для поглощения продуктов конверсии деионизованной воды высокой степени чистоты и при анализе всего объема абсорбата, а не малой его части (как это обычно делается). Для минимизации помехи положительно/отрицательного и отрицательного пиков воды на хроматограмме при определении F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> изучена возможность вытеснения воды из свободного объема колонки [15]. Проведенные эксперименты подтвердили такую возможность, однако воспроизводимость результатов была невысока. Проблему можно решить заменой общепринятого элюента 3.6 mM NaHCO<sub>3</sub>–3.75 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на водный 10 mM раствор NaHCO<sub>3</sub>, что исключает влияние положительно/отрицательного пика на хроматограмме, но не исключает полностью помехи отрицательного пика воды при регистрации пика F<sup>-</sup>. Кроме того, тщательная многократная промывка потоком деионизованной воды стеклянных виал, используемых в качестве абсорбентов, и хранение деионизованной воды в кварце-

вом контейнере (вместо полимерного, рекомендуемого фирмами) позволило минимизировать фон по регистрируемому аниону.

Решение этих проблем позволило использовать деионизованную воду для абсорбции продуктов конверсии и анализировать весь объем абсорбата (1–2 мл) и большие объемы водных растворов на содержание  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$  при методе ИХ в изократических условиях с концентрирующей колонкой. В результате предложен экспрессный метод определения анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$  в деионизованной воде методом ИХ при использовании тщательно отмытых контейнеров воды, 10 мМ водного раствора  $NaHCO_3$  как элюента, короткой разделительной колонки фирмы “Metrohm” (50 × 4 мм) и ввода больших проб. Расчётный предел обнаружения (объем пробы воды 1 мл) составил  $10^{-9}$ – $10^{-8}\%$  в зависимости от аниона. Пределы детектирования, рассчитанные для элементов, составили, г:  $2 \times 10^{-11}$ ,  $2 \times 10^{-11}$ ,  $5 \times 10^{-11}$ ,  $5 \times 10^{-11}$  для F, Cl, Br и S соответственно. Соответствующие пределы обнаружения для суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений (объем пробы масла 1 мкл) составили (в пересчете на элемент), г/г:  $2 \times 10^{-8}$ ,  $2 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-8}$  для F, Cl, Br и S соответственно. Проанализировали образцы оливкового, соевого, хлопкового и подсолнечного масел предложенным способом. Хлор- и сероорганические соединения присутствовали во всех образцах. В зависимости от образца суммарное содержание хлорорганических соединений (в пересчете на элемент) составляло  $6 \times 10^{-7}$ – $4 \times 10^{-5}$  г/г, фторорганических соединений – от  $10^{-5}$  до  $2 \times 10^{-4}$  г/г, а сероорганических соединений – от  $3 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  г/г. Соевое масло оказалось наиболее чистым среди изученных масел.

Дополнительно решали задачу оптимизации условий разделения воды и аниона  $F^-$ . Выбрали оптимальные условия для одновременного ионохроматографического определения анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$  в изократических условиях, позволяющие минимизировать влияние отрицательного пика воды на пик  $F^-$ . Использование 16 мМ водного раствора  $NaHCO_3$  в качестве элюента приводит к полному разделению пиков воды и  $F^-$ , что обеспечивает минимизацию предела детектирования  $F^-$ . При использовании выбранных условий разделения и системы удаления  $CO_2$  из потока элюента перед его входом в детектор, существующую в приборе и позволяющую минимизировать проводимость элюента до уровня проводимости воды, достигли более низких пределов детектирования анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$ :  $2 \times 10^{-12}$ ,  $1 \times 10^{-12}$ ,  $8 \times 10^{-12}$ ,  $4 \times 10^{-12}$  г соответственно. продолжительность анализа уменьшилась с 15 до 9 мин.

Разработан способ быстрого определения анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$  в водных растворах на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-9}\%$  ( $10^{-12}$ – $10^{-11}$  г/мл) и ниже (объем пробы 1 мл). Увеличение объема анализируемой пробы раствора до 10 мл дает возможность снизить пределы обнаружения на порядок. Этим способом можно контролировать чистоту деионизованной воды, применяемой для подготовки элюента и для абсорбции продуктов конверсии, что позволяет дополнительно снизить пределы обнаружения F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в растительных маслах. При навеске пробы масла, равной 10 мг, пределы обнаружения для суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений можно снизить на порядок. Кроме того, этот способ может быть полезен для контроля чистоты вод, применяемых в микроэлектронной промышленности.

Помимо рассмотренных выше образцов растительных масел, проанализировали три образца подсолнечного масла различных производителей, образец экологически чистого оливкового масла и образцы хлопкового, кунжутного, рыжикового и льняного масел. Самыми чистыми оказались образцы хлопкового, кунжутного и льняного масел – содержание всех элементов было ниже пределов обнаружения. В образцах оливкового, рыжикового масел и одного из образцов подсолнечного масла суммарное содержание F-, Cl- и Br-органических соединений было ниже пределов обнаружения, в то время как для соединений, содержащих серу, оно было на 2–3 порядка выше предела обнаружения. В случае двух образцов подсолнечного масла суммарное содержание хлор- и серосодержащих примесей превышало предел обнаружения на 4–5 порядков. Мы полагаем, что полученные нами результаты для образцов растительных масел от различных производителей соответствуют главным образом пестицидам, присутствие которых наиболее вероятно.

Молекулы пестицидов, применяемых при выращивании оливы, подсолнуха, кунжута, содержат элементы, определяемые предложенным нами способом. При выращивании льна применяют пестициды, не содержащие атомы фтора, поэтому последний не должен регистрироваться. Однако не исключено присутствие других токсичных органических соединений (помимо пестицидов). Это наиболее вероятно в случае серосодержащих соединений, для фтор-, хлор- и броморганических соединений такая вероятность намного меньше. Пределы обнаружения метода можно уменьшить по крайней мере в 10 раз за счет увеличения навески сжигаемой пробы. Валидация предполагаемого метода не требуется, так как мы предлагаем скрининг проб растительных масел на наличие в пробе F-, Cl-, Br- и S-содержащих элементарноорганических соединений и оценку их суммарного содержания (в пересчете на соответствующий элемент), а не точное определение.

При выращивании оливы используют 45, а при выращивании подсолнуха 26 пестицидов [7, 23]. При использовании пределов детектирования по элементу (ПДЭ) можно, зная содержание элемента в молекуле пестицида, определить предел обнаружения по нему (разделив ПДЭ на содержание в %). Наибольшее число пестицидов, применяемых при выращивании оливы (15), содержится в молекуле хлор. Среднее содержание хлора в молекулах этих пестицидов составляет 22%, а предел детектирования по хлору –  $1.8 \times 10^{-8}$  г/г масла. Средний предел обнаружения хлорсодержащих пестицидов в этом случае составляет  $1.8 \times 10^{-8} / 0.22 = 8.2 \times 10^{-8}$  г/г. Среднее значение максимально допустимого уровня (МДУ) для 15 пестицидов, применяемых при выращивании оливы и содержащих в молекуле хлор, составляет  $\sim 6 \times 10^{-8}$  г/г, т.е. среднее значение предела обнаружения по Cl-содержащим пестицидам и среднее значение МДУ близки между собой и первое отражает второе. В случае подсолнечного масла средний предел обнаружения по хлорсодержащим пестицидам (их 14) составляет  $1.8 \times 10^{-8} / 0.15 = 1.2 \times 10^{-7}$  г/г (среднее содержание хлора в их молекулах – 15%). Среднее значение МДУ для этих пестицидов –  $8.8 \times 10^{-8}$  г/г, т.е. очень близко к среднему значению предела обнаружения пестицидов. Как видно из приведенных данных, существует корреляция между средним значением МДУ для выбранных пестицидов, содержащих определяемый элемент, и средним значением предела обнаружения по пестицидам, содержащим этот элемент.

Таким образом, предложен новый подход к быстрому скринингу проб сельскохозяйственной продукции (различные растительные масла) на F-, Cl-, Br- и S-органические соединения, основанный на регистрации соответствующих элементов (F, Cl, Br и S) в виде анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$ , образующихся в результате сжигания гетероэлементных соединений, и оценке их содержания в пробе на уровне следов как обобщенного показателя опасности. Наиболее вероятными соединениями, содержащими определяемые элементы, являются применяемые пестициды.

Быстрый скрининг проб соответствующих масел позволяет резко увеличить производительность контроля таких проб на загрязнение токсичными соединениями и зарегистрировать загрязнение всеми целевыми и неизвестными соединениями, содержащими в молекуле F, Cl, Br и S. Предложенный подход дает возможность организовать гораздо более надежный и экономичный контроль за загрязненными растительными маслами опасными соединениями на уровне следов. Другие публикации, посвященные решению рассматриваемой проблемы аналогичным способом, отсутствуют.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Кимстач В.А., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А., Ревельский И.А. Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37. № 4. С. 20.
2. Исаев Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб: Кримас+, 1998. С. 896.
3. Капинус Е.Н. Одновременное высокочувствительное определение общего содержания галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водных и органических растворах. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 2006. С. 130.
4. Hernando M.D., Ferrer C., Ulaszewska M., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. Application of high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 389. № 6. P. 1815.
5. Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: a review // Talanta. 2009. V. 79. № 2. P. 109.
6. Molina-Díaz A., García-Reyes J.F., Ferrer C., Gomez-Ramos M.J., Fernández-Alba A.R. Determination of pesticide residues in olive oil and olives // Trends Anal. Chem. 2007. V. 26. № 3. P. 239.
7. Amvrazi E.G., Albanis T.A. Multiresidue Method for Determination of 35 Pesticides in Virgin Olive Oil by Using Liquid–Liquid Extraction Techniques Coupled with Solid-Phase Extraction Clean Up and Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorus Detection and Electron Capture Detection // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. № 26. P. 9642.
8. Tsoutsis C., Konstantinov J., Hela D., Alnabis T. Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on head-space solid-phase microextraction coupled with gas chromatography // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 573–574. P. 216.
9. Aramendi'a M. A., Borau V., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Moreno J.M., Urbano F.J. Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry (MRM) // Food Chem. 2007. V. 105. № 2. P. 855.
10. Cunha S.C., Lehotay S.J., Mastovska K., Fernandes J.O., Beatriz M., Oliveira P.P. An evaluation method for determination of non-polar pesticide residues in animal fat samples by using dispersive solid-phase extraction clean-up and GC-MS // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 4. P. 620.
11. EPA Method 1650. Adsorbable organic halides by adsorption and coulometric titration.
12. EPA Method 9020B. Total organic halides.
13. EPA Method 450.1 Total organic Halide Method.
14. EPA Method 9023 Extractable organic halides in solids.
15. Kapinus E.N., Revelsky I.A., Ulogov V.O., Lyalikov Y.A. Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate phosphate and sulfate in aqueous solution at  $10^{-9}$ – $10^{-8}$ % level by ion chromatography // J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci. 2004. V. 800. № 1–2. P. 321.

16. *Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Федосеева М.В., Ревельский А.И.* Одновременное определение общего содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в органических растворах (экстрактах) на ультрамикроразрешении // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 4. С. 15.
17. *Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Федосеева М.В., Ревельский А.И.* Определение общего содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в воде на уровне  $10^{-9}$ – $10^{-10}$ % // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 10.
18. *Likas D.T., Tsiropoulos N.G., Miliadis G.E.* Rapid Gas Chromatographic Method for the Determination of Famoxadone, Trifloxystrobin and Fenhexamid Residues in Tomato, Grape and Wine Samples // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1150. № 1–2. P. 208.
19. *Hyyötyläinen T., Lütthje K., Rautiainen-Rämä M., Riekkola M. L.* Determination of pesticides in red wines with on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction-gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1156. № 1–2. P. 267.
20. *Angioni A., Garau V.L., Del Real A.A., Melis M., Minelli V., Tuberoso C., Cubras P.* GC-ITMS Determination and Degradation of Captan during Winemaking // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 23. P. 6761.
21. *Федосеева М.В., Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Никосина А.В., Бурмыкин Д.А., Самохин А.С., Чепелянский Д.А., Голубева А.В., Ревельский А.И.* Быстрый скрининг вин на общее содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2013. Т. 54. № 5. С. 257.
22. *Chivarzin M.E., Revelsky I.A., Nikoshina A.V., Buldyzkova A.N., Chepeliansky D.A., Revelsky A.I., Buriak A.K.* New approach to the fast screening of plant oil samples for F-, Cl-, Br- and S-organic compounds on the trace level // Talanta. 2016. V. 150. P. 113.
23. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды ГН 1.2.1323.М., 2003, 58 с.