

ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ

Н.П. МАТВЕЙКО, С.К. ПРОТАСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ (НА ПРИМЕРЕ ВИНОГРАДНЫХ ВИН)

В винограде и продукции, изготовленной из него, могут содержаться токсичные элементы, в частности, тяжелые металлы цинк (Zn), кадмий (Cd), свинец (Pb), медь (Cu). Больше всего накапливается в винограде меди, так как при химической обработке виноградников широко используются медьсодержащие ядохимикаты (бордоская смесь, хлорокись меди, медный купорос). В результате этого происходит загрязнение почвы медью, что может привести к значительной концентрации меди в винограде, а значит, и продукции (в вине, соках, изюме и др.), изготовленной из него.

Виноградные вина в Республику Беларусь поставляются преимущественно из Молдавии, поэтому для исследований выбраны наиболее популярные у покупателей марки вин молдавских производителей. Поскольку экспериментальные результаты получены не в аккредитованной испытательной лаборатории, а в исследовательской лаборатории БГЭУ, мы сочли целесообразным не указывать марки вин.

В статье приведены результаты определения Zn, Cd, Pb и Cu в виноградном вине методом инверсионной вольтамперометрии, так как он позволяет в одной пробе определять несколько элементов одновременно, что значительно сокращает время проведения анализа [1—3]. Кроме того, невысокая стоимость оборудования значительно снижает затраты на выполнение анализов.

Методика исследований. Инверсионно-вольтамперометрические исследования проводили на анализаторе марки ТА-4, сопряженном с персональным компьютером, в двухэлектродной электрохимической ячейке, изготовленной из кварца. Индикаторный электрод представлял собой амальгамированную серебряную проволоку. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода, который являлся также и вспомогательным электродом. Пробу каждого наименования (марки) вина анализировали четыре раза. Определение Zn, Cd, Pb и Cu в ячейке проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 г/л каждого из определяемых металлов, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и дважды дистиллированной воды (бидистиллята). Расчет концентрации тяжелых металлов в пробах вина выполняли с помощью специальной компьютерной программы.

Николай Петрович МАТВЕЙКО, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета;

Семен Корнеевич ПРОТАСОВ, кандидат технических наук, доцент кафедры физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета.

Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом определяли среднее значение, дисперсию, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, интервальное значение.

Для анализа отбирали пробы каждого наименования вина объемом 1 мл. Подготовку проб проводили методом мокрой минерализации согласно ГОСТ 26929 [4] с использованием программируемой печи ПДП-18М следующим образом. Пробы выпаривали при температуре 150—280 °С, затем обрабатывали смесью концентрированной азотной кислоты и 30 %-го раствора пероксида водорода, после чего снова выпаривали при температуре 150—350 °С. Далее пробу озоляли при температуре 450 °С в течение 30 мин. При необходимости проводили обработку смесью концентрированной азотной кислоты и 30 %-ного раствора пероксида водорода, выпаривание при температуре 150—350 °С и озоление проб при температуре 450 °С в течение 30 мин несколько раз до получения однородной золы серого цвета. Золу растворяли в 1 мл концентрированной муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 мл. Для анализа из полученного раствора пробы отбирали аликвоту объемом 1 мл, разбавляли бидистиллятом до 10 мл и с помощью анализатора марки ТА-4 регистрировали вольтамперные кривые.

Использование инверсионно-вольтамперметрического метода анализа требует исследований, направленных на выбор условий и параметров анализа, прежде всего состава фонового электролита, потенциала и продолжительности всех стадий проведения анализа (электрохимическая очистка поверхности индикаторного электрода, концентрирование определяемых металлов на поверхности индикаторного электрода, успокоение раствора), а также скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой. Для этих целей из стандартного раствора, который содержал по 2 г/л Zn, Cd, Pb и Cu, готовили модельные растворы с концентрацией каждого металла 10 мкг/л.

Результаты исследований и их обсуждение. Комплексными исследованиями модельных растворов было установлено, что определение Zn, Cd, Pb и Cu с помощью анализатора марки ТА-4 и ртутного пленочного индикаторного электрода целесообразно проводить на фоне электролита, содержащем 0,4 моль/л муравьиной кислоты, при следующих условиях. Электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале -1200 мВ проводилась в течение 20 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1450 мВ в течение 10—30 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале -1200 мВ в течение 10 с, развертка потенциала — со скоростью 80 мВ/с.

Анализ определения Zn, Cd, Pb и Cu иллюстрируется вольтамперными кривыми, представленными на рис. 1.

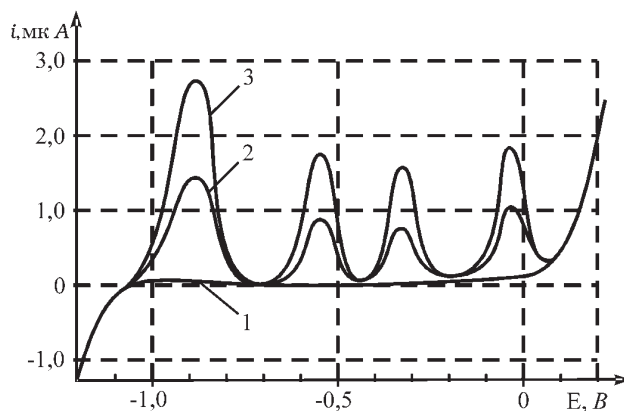


Рис. 1. Вольтамперные анодные кривые стандартного (модельного) раствора, содержащего по 10 мкг/л Zn, Cd, Pb и Cu на фоне 0,4 моль/л муравьиной кислоты: 1 — кривая фона, 2 — кривая модельного раствора; 3 — кривая модельного раствора с добавкой; температура 25 °С

Из рис. 1 видно, что на анодной вольтамперной кривой фона (кривая 1) в интервале потенциалов -1200 — $+100$ мВ не наблюдаются какие-либо пики, что свидетельствует об отсутствии в этом растворе определяемых металлов. На анодной кривой модельного раствора (кривая 2) регистрируются четыре максимума тока окисления при потенциалах (мВ): -900 , -550 , -320 , -50 , которые соответствуют цинку, кадмию, свинцу и меди соответственно. При введении в анализируемый раствор добавки максимума тока растворения металлов пропорционально возрастают (кривая 3). Расчеты, выполненные на основании вольтамперных кривых, показали, что содержание Zn, Cd, Pb и Cu в модельном растворе составляет (мкг/л): 10,68, 10,43, 9,85, 10,55 соответственно. Поскольку стандартный модельный раствор содержит по 10 мкг/л Zn, Cd, Pb и Cu, то относительная погрешность определения этих металлов составляет 6,8; 4,3; 1,5; 4,5 % соответственно, т.е. не превышает 7 %.

Исследования проб вина на содержание в них Zn, Cd, Pb и Cu проводили в тех же условиях, что и модельные растворы.

В качестве примера на рис. 2 приведены вольтамперные кривые, полученные для вина марки № 3.

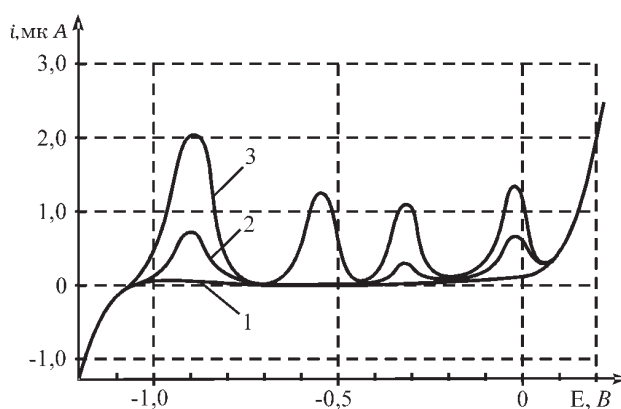


Рис. 2. Вольтамперные анодные кривые пробы вина марки № 3 на фоне 0,4 моль/л муравьиной кислоты: 1 — кривая фона; 2 — кривая раствора пробы; 3 — кривая раствора пробы с добавкой; температура 25°C

Видно, что на вольтамперной кривой раствора пробы (кривая 2) при потенциалах -900 , -320 , -45 мВ наблюдаются три пика, которые свидетельствуют об окислении цинка, свинца и меди, предварительно сконцентрированных на поверхности индикаторного электрода. При введении добавки 0,05 мл стандартного раствора, содержащего по 2 г/л Zn, Cd, Pb и Cu, максимумы тока окисления Zn, Pb и Cu возрастают. С использованием специальной компьютерной программы для каждого из четырех выполненных анализов проб вина марки № 3 было рассчитано содержание Zn, Cd, Pb и Cu. Полученные результаты обработаны методом математической статистики [5].

Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы нами для других исследованных марок вина. На основании таких кривых также рассчитаны концентрации Zn, Cd, Pb и Cu для каждого из четырех проведенных анализов, а результаты обработаны методом математической статистики. Полученные при этом интервальные значения содержания тяжелых металлов в различных марках вина и относительные стандартные отклонения (Sr) приведены в таблице.

Содержание тяжелых металлов в различных марках вина

Номер марки вина	Металл							
	Zn, мг/дм ³	Sr, %	Cd, мг/дм ³	Sr, %	Pb, мг/дм ³	Sr, %	Cu, мг/дм ³	Sr, %
1	1,02±0,04	2,6	—	—	0,136±0,007	3,3	—	—
2	3,28±0,06	1,2	—	—	0,048±0,006	7,2	1,25±0,05	2,3
3	2,20±0,06	1,8	—	—	0,120±0,006	3,5	1,20±0,04	2,3
4	4,76±0,07	1,0	—	—	0,060±0,006	6,9	1,22±0,04	2,2
5	3,18±0,06	1,2	Следы		—	—	1,20±0,04	2,3
6	4,12±0,07	1,1	Следы		0,096±0,006	3,7	1,32±0,04	2,0
7	1,24±0,04	2,3	—	—	—	—	1,62±0,04	1,7
8	6,27±0,08	0,8	—	—	0,150±0,008	3,4	0,80±0,03	2,5
Требования СанПиН 11—63 РБ 98 [6]	Не нормируется		0,03				0,3	5,0

Анализ данных таблицы показывает, что практически во всех марках исследованных вин, поставляемых из Молдавии, содержатся цинк, свинец, медь и отсутствует кадмий. При этом содержание металлов не превышает для цинка 6,32 мг/дм³; свинца — 0,155, меди — 1,38 мг/дм³. Сравнение полученных в нашей работе данных с требованиями СанПиН 11—63 РБ 98 показывает, что все исследованные марки вина по содержанию свинца, кадмия и меди соответствуют требованиям безопасности.

Изучение модельных растворов позволило определить условия и параметры анализа виноградных вин на содержание Zn, Cd, Pb и Cu методом инверсионной вольтамперометрии с относительным стандартным отклонением, не превышающим 7 %.

Методом инверсионной вольтамперометрии с использованием полученных экспериментально условий и параметров проведения анализа определено количество Zn, Cd, Pb и Cu в восьми марках виноградных вин и установлено, что их содержание соответствует требованиям СанПиН 11—63 РБ 98.

Литература

1. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода [и др.]. — М.: Мир, 1990.
2. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяслев. — М.: Мир, 2003.
3. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178. — Введ. 01.07. 1998. — М.: Изд-во стандартов, 1998.
4. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация проб для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929. — Введ. 21.10.1994. — Минск: Изд-во стандартов, 1994.
5. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. — М.: Мир, 1994.
6. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: СанПиН 11—63. — Введ. 29.04.1998. — Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2009.

Статья поступила
в редакцию 22.06. 2010 г.

□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□. □□□□□□□□□□.
□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□. □□□□□□□□□□.