

Телефон: +7 3532 43-46-41
E-mail: baer.nurzhanov@mail.ru

Харламов Анатолий Васильевич, д.с.-х.н., профессор, зав. отделом технология мясного скотоводства и производство говядины, Федеральный научный центр биологических систем и агротехнологий Российской академии наук

460000, РФ, г. Оренбург, ул. 9 Января, 29
Телефон: +7 3532 43-46-41
E-mail: harlamov52@mail.ru



УДК 543.253

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Матвейко Н.П., Брайкова А.М., Садовский В.В.

Белорусский государственный экономический университет

Методом инверсионной вольтамперометрии определено содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в крепких алкогольных напитках. Установлено, что во всех изученных образцах алкогольных напитков содержится Zn. Причем содержание этого микроэлемента в десятки раз больше, чем других тяжелых металлов. Свинец присутствует в 4, ртуть и медь в 5, а кадмий в 6 из 9 изученных образцах алкогольных напитков. Содержание токсичных элементов – Cd, Pb, Hg значительно ниже допустимого уровня, нормируемого техническим регламентом таможенного союза 021/2011.

Ключевые слова: крепкие алкогольные напитки, определение тяжелых металлов, метод инверсионной вольтамперометрии.

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN ALCOHOL PRODUCTION

Matveiko N.P., Braikova A.M., Sadovsky V.V.

Belarusian State Economic University

By stripping voltammetry method it was determined the content of Zn, Cd, Pb, Cu and Hg in strong alcoholic drink. It was established that all studied samples of alcoholic drink contain Zn. Moreover, the content of this trace element is ten times more than other heavy metals. Lead is present in 4, mercury and copper in 5, and cadmium in 6 of 9 studied alcoholic drink samples. The content of toxic elements - Cd, Pb, Hg is much lower than the permissible level, normalized by the technical regulations of the customs Union 021/2011.

Key words: strong alcoholic drink, determination of heavy metals, method of stripping voltammetry.

Алкогольные напитки всегда считались неотъемлемой частью жизни большинства людей. Их пьют по праздникам, на отдыхе, при встрече. Одни пьют алкоголь чисто символически, другие пьют его часто и достаточно много. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) за 2017 год в среднем каждый житель Республики Беларусь выпил алкогольной продукции в переводе на чистый этиловый спирт 17,5 литров [1]. Причем 46,6% жителей Беларуси предпочитают крепкие спиртные напитки, пиво – только 17,3%, а вино – всего 5,2% [2]. В России потребление алкогольной продукции также значительно. Например, за тот же 2017 год среднестатистический россиянин употребил 15,1 литров чистого этилового спирта [1], из которых 51% составили крепкие спиртные напитки, 37,6% – пиво и 11,4% – вино [2].

Спиртные напитки относятся к пищевой продукции, поэтому содержание в них вредных веществ, в том числе и токсичных элементов, в обязательном порядке нормируется и контролируется [3-6]. Согласно техническому регламенту таможенного союза ТР ТС 021/2011 содержание токсичных элементов в крепких спиртных напитках не должно превышать мг/кг: Pb – 0,3; Cd – 0,03; Hg – 0,005; As 0,2 [3].

ЦЕЛЬ РАБОТЫ – методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в крепких спиртных напитках, реализуемых торговой сетью г. Минска.

Методика эксперимента

Необходимые для исследований растворы готовили на основе бидистиллята (дважды перегнанной дистиллированной воды) с использованием реактивов марки «ХЧ». Стандартный раствор, содержащий по 2 мг/дм³ Cd, Pb, Cu и 3 мг/дм³ Zn готовили из Государственных стандартных образцов (ГСО). Стандартный раствор, содержащий 1 мг/дм³ Hg, готовили из оксида ртути (II) марки «ЧДА» растворением в азотной кислоте с последующим разбавлением бидистиллятом до необходимой концентрации.

Значения потенциалов индикаторных электродов измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения в 1М водном растворе хлорида калия.

Для исследования отобрано 9 образцов крепких спиртных напитков:

Образец №1 – «Самогон», изготовлен по ТИ ВУ 600013329.1.400;

Образец №2 – «Первогон», изготовлен по РЦ ВУ 190130976.1.155;

Образец №3 – бальзам «Садко», изготовлен по РЦ ВУ 400078316.023;

Образец №4 – водка «Апполон», изготовлена по СТБ 978;

Образец №5 – спирт этиловый гидролизный, изготовлен по ГОСТ Р 55878;

Образец №6 – коньяк «Хеннеси», производство Франция;

Образец №7 – «Перцовка на меду», изготовлена по ГОСТ 7190;

Образец №8 – бальзам «Егерь», изготовлен по ГОСТ 7190;

Образец №9 – джин «Седой граф», изготовлен по ГОСТ 7190.

Поскольку спиртные напитки хорошо растворяются в водной среде, подготовку проб не проводили, а вводили пробы непосредственно в электрохимическую ячейку, содержащую фоновый электролит.

В качестве фонового электролита для определения содержания в спиртных напитках Zn, Cd, Pb и Cu использовали водный раствор муравьиной кислоты, концентрацией 0,4 моль/л. Определение ртути в спиртных напитках проводили на фоне водного раствора, содержащего 0,048 моль/дм³ H₂SO₄ и 0,006 моль/дм³ KCl. Составы фоновых электролитов подобраны предварительными исследованиями.

Содержание тяжелых металлов в спиртных напитках определяли анодной инверсионной вольтамперометрией на анализаторе марки ТА-4 (ООО НПП «Томьаналит», г. Томск, РФ). Индикаторным электродом при определении Zn, Cd, Pb и Cu служила амальгамированная серебряная проволока, а при определении ртути – сплав золота 583 пробы, поверхность которого периодически обновляли механически алмазной пастой.

Условия получения вольтамперных кривых при проведении анализа спиртных напитков на содержание тяжелых металлов были определены предварительными исследованиями. Согласно результатам этих исследований, при определении Zn, Cd, Pb и Cu электрохимическую очистку индикаторного электрода следует проводить в течение 20 с

попеременной анодной и катодной поляризацией при потенциалах +100 и –1150 мВ соответственно. Накопление определяемых металлов на поверхности амальгамированного серебряного электрода – при потенциале –1350 мВ в течение 15 с. Успокоение раствора – при потенциале –1150 мВ в течение 10 с. Регистрацию вольтамперной кривой – в интервале потенциалов –1150 ÷ + 100 мВ при скорости развертки 80 мВ/с.

Оптимальными условиями анализа спиртных напитков на содержание Hg оказались следующие. Электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +600 мВ в течение 20 с. Накопление ртути при потенциале –590 мВ в течение 80 с. Успокоение раствора при потенциале +400 мВ в течение 20 с. Регистрация анодной вольтамперной кривой со скоростью развертки потенциала 6 мВ/с от +410 мВ до +590 мВ.

Анализ крепких спиртных напитков на содержание в них тяжелых металлов выполняли в следующей последовательности. Вначале регистрировали анодную вольтамперную кривую в растворе фонового электролита – водном растворе муравьиной кислоты концентрацией 0,4 моль/дм³ при определении Zn, Cd, Pb, Cu или водном растворе, содержащем 0,048 моль/дм³ H₂SO₄ и 0,006 моль/ дм³ KCl при определении Hg. Затем в кварцевую электрохимическую ячейку с фоновым электролитом вводили пробу спиртного напитка объемом 0,1÷0,2 см³, и снова регистрировали анодную вольтамперную кривую. После этого в ячейку с фоновым электролитом и пробой добавляли по 0,05 см³ стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм³ Cd, Pb, Cu и 3 мг/дм³ Zn или 1 мг/дм³ Hg, и регистрировали третью анодную вольтамперную кривую.

Массовое содержание тяжелых металлов в пробах спиртных напитков рассчитывали, используя метод добавок стандартных растворов по разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона, с помощью специализированной компьютерной программы “VALabTx”.

Каждую пробу спиртных напитков анализировали 4 раза. Полученные результаты обрабатывали методом математической статистики, рассчитав относительные стандартные отклонения (S_r) и интервальные значения ($\pm\Delta x$) содержания Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в крепких спиртных напитках [7].

Результаты и их обсуждение

Типичные анодные вольтамперные кривые, полученные при анализе проб крепких спиртных напитков на содержание Zn, Cd, Pb и Cu иллюстрируются примером, представленным на рис. 1.

Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой индикаторного электрода в фоновом электролите (кривая 1), отсутствуют токи, обусловленные какими-либо процессами окисления. Это указывает на то, что в условиях получения вольтамперных кривых никакие вещества, в том числе Zn, Cd, Pb и Cu, не концентрируются на индикаторном электроде при проведении стадии накопления, что связано с отсутствием в фоновом электролите этих металлов. После введения в электрохимическую ячейку, содержащую фоновый электролит, пробы бальзама «Садко» (образец спиртного напитка №3) на вольтамперной кривой регистрируются четыре максимума тока окисления (кривая 2). При потенциале –780 мВ регистрируется максимум тока, обусловленный анодным окислением Zn, при потенциале –410 мВ – анодным окислением Cd, при потенциале –240 мВ – анодным окислением Pb, и при потенциале +70 мВ – анодным окислением Cu.

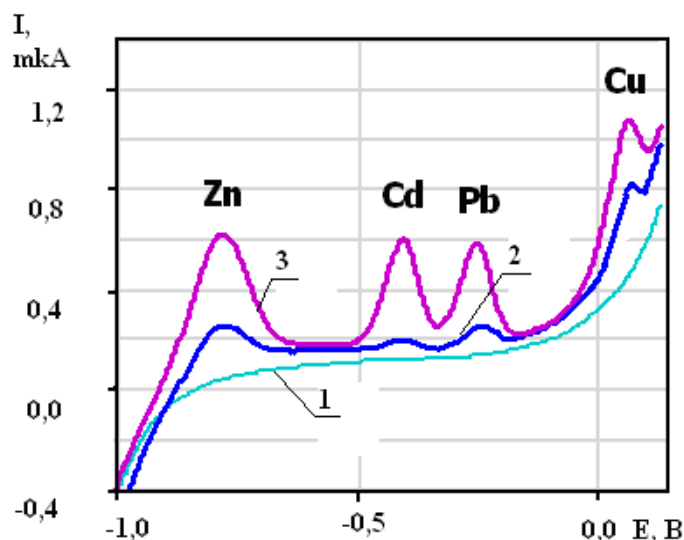


Рисунок 1. Анодные вольтамперные кривые индикаторного электрода из амальгамированного серебра: 1 – в растворе фонового электролита ($0,4 \text{ моль/дм}^3$ муравьиной кислоты), 2 – в растворе фонового электролита с пробой спиртного напитка (образец №3), 3 – в растворе фонового электролита с пробой спиртного напитка (образец №3) и добавкой стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм^3 Cd, Pb, Cu и 3 мг/дм^3 Zn. Температура раствора 25°C .

На вольтамперной кривой, полученной в растворе фонового электролита, содержащем пробу спиртного напитка №3, а также добавку стандартного раствора тяжелых металлов, максимумы тока окисления Zn, Cd, Pb и Cu увеличиваются.

Подобный, представленный на рис. 1 анодным вольтамперным кривым вид, характерен также для таких кривых, зарегистрированных при определении содержания Zn, Cd, Pb и Cu в остальных образцах крепких спиртных напитков.

Пример анодных вольтамперных кривых, полученных при анализе джина «Седой граф» (образец спиртного напитка №9) на содержание ртути, представлен на рис. 2.

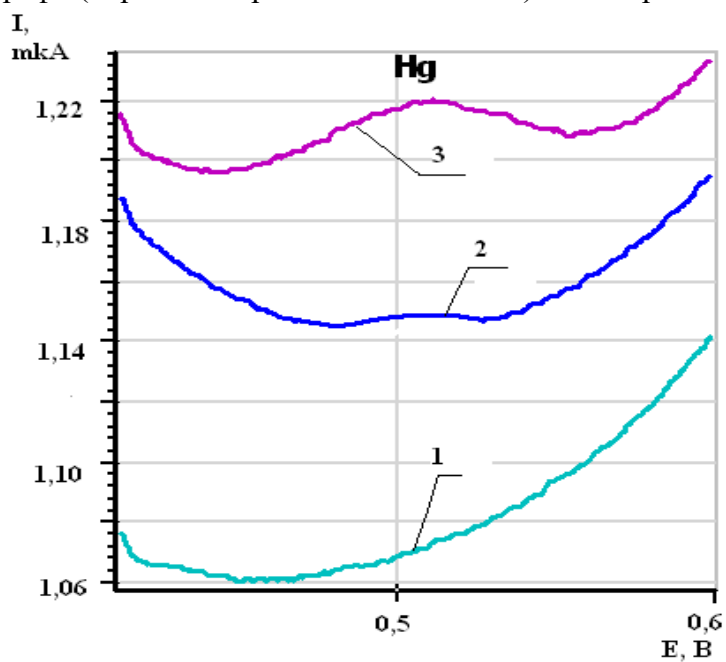


Рисунок 2. Анодные вольтамперные кривые индикаторного электрода из сплава золота 583 пробы: 1 – в растворе фонового электролита ($0,048 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $0,006 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$), 2 – в растворе фонового электролита с пробой спиртного напитка (образец №9), 3 – в растворе фонового электролита с пробой спиртного напитка (образец №9) и добавкой стандартного раствора, содержащего по 1 мг/дм^3 Hg. Температура раствора 25°C .

Видно, что на вольтамперной кривой (кривая 1), зарегистрированной в фоновом электролите ($0,048$ моль/дм³ H₂SO₄ и $0,006$ моль/дм³ KCl), практически не наблюдаются токи окисления, что свидетельствует об отсутствии в растворе веществ, способных концентрироваться в условиях выполнения анализа. На анодной вольтамперной кривой (кривая 2), полученной в фоновом электролите с пробой спиртного напитка №9, наблюдается увеличение силы тока в интервале потенциалов $0,48 \div 0,53$ В, что обусловлено окислением сконцентрированной на индикаторном электроде Hg и свидетельствует об её присутствии в образце спиртного напитка. После введения в ячейку с фоновым электролитом и пробой спиртного напитка №9 добавки стандартного раствора Hg сила тока окисления Hg возрастает, что хорошо видно на кривой 3. Аналогичный набор анодных вольтамперных кривых получен при анализе на содержание Hg всех изученных образцов крепких спиртных напитков.

На основании выполненных инверсионно-вольтамперметрических исследований, с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx, нами рассчитано массовое содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в изученных образцах крепких спиртных напитков. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица 1

Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в образцах крепких спиртных напитков

| № образца напитка | Содержание металла, мкг/дм ³ | | | | | | | | | |
|-------------------|---|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|-----------|--------------------|
| | Zn | S _r , % | Cd | S _r , % | Pb | S _r , % | Cu | S _r , % | Hg | S _r , % |
| 1 | 350±8,2 | 1,7 | нет | – | 2,1±0,11 | 3,8 | нет | – | 1,2±0,071 | 4,3 |
| 2 | 230±6,0 | 1,9 | 0,9±0,05 | 4,0 | нет | – | нет | – | 0,5±0,029 | 4,2 |
| 3 | 670±12,8 | 1,4 | 2,6±0,13 | 3,6 | 2,9±0,14 | 3,5 | 3,1±0,16 | 3,7 | нет | – |
| 4 | 360±8,3 | 1,7 | нет | – | 2,5±0,12 | 3,5 | нет | – | 0,9±0,051 | 4,1 |
| 5 | 540±10,1 | 1,3 | 2,7±0,14 | 3,7 | нет | – | нет | – | нет | – |
| 6 | 470±9,7 | 1,5 | 4,2±0,21 | 3,6 | нет | – | 9,2±0,34 | 2,7 | нет | – |
| 7 | 230±5,0 | 1,6 | 3,0±0,15 | 3,6 | 1,8±0,07 | 3,4 | 7,5±0,31 | 3,0 | нет | – |
| 8 | 45±1,0 | 1,6 | 7,3±0,32 | 3,2 | нет | – | 1,5±0,08 | 3,8 | 0,1±0,007 | 5,0 |
| 9 | 72±1,4 | 1,4 | нет | – | нет | – | 3,2±0,16 | 3,6 | 0,2±0,013 | 4,7 |

Данные таблицы показывают, что во всех изученных образцах крепких спиртных напитков содержится Zn. Меньше всего этого металла обнаружено в образце спиртного напитка №8 (бальзам «Егерь»). В образце спиртного напитка №3 (бальзам «Садко») содержание Zn почти в 15 раз больше, содержания этого металла в образце спиртного напитка №8. Меньше всего в изученных образцах крепких спиртных напитков содержится Hg (от 0,1 до 1,2 мкг/дм³). Причем в четырех образцах (№№3,5,6,7) Hg вообще не обнаружена. Медь также отсутствует в 4 изученных образцах спиртных напитков (№№1,2,4,5). Наибольшее количество Cu содержится в образце спиртного напитка №6 (коньяк «Хеннеси») и составляет 9,2 мкг/дм³. Что касается Cd, то этот токсичный элемент не обнаружен в образцах спиртных напитков №№1,4,9. Максимальное содержание Cd не превышает 7,3 мкг/дм³ и наблюдается в образце спиртного напитка №8 (бальзам «Егерь»). Свинец отсутствует в 5 из 9 изученных образцах крепких спиртных напитков

(№№2,5,6,8,9). В других крепких спиртных напитках содержание Pb колеблется от 1,8 мкг/дм³ для образца № 7 («Перцовка на меду») до 2,9 мкг/дм³ для образца №3 (бальзам «Садко»).

Важно, на наш взгляд, отметить, что в изученных крепких спиртных напитках, содержание токсичных элементов Cd, Pb, Hg значительно ниже допустимого уровня, регламентируемого ТР ТС 021/2011.

Выводы

1. В образце гидролизного этилового спирта обнаружен лишь Zn и Cd, в то время как в образцах других спиртных напитков по три и четыре вида металлов.
2. Во всех крепких спиртных напитках содержится микроэлемент Zn, причем его содержание в десятки раз превышает содержание другого микроэлемента – Cu.
3. Содержание в крепких спиртных напитках токсичных элементов Cd, Pb, Hg значительно ниже допустимого уровня, регламентируемого ТР ТС 021/2011.

Список литературы

1. Самые пьющие страны мира 2017 года [Электронный ресурс]. – 2018. Режим доступа: <http://kontinentusa.com/samie-piuschie-strany-mira-2017-goda/> – Дата доступа: 10.03.2018.
2. Список стран по потреблению алкоголя на человека [Электронный ресурс]. – 2018. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki> – Дата доступа: 10.03.2018.
3. «О безопасности пищевой продукции». ТР ТС 021/2011. Утв. Решением комиссии таможенного союза от 09.12.2011 г. № 880, 242 с.
4. «Водки белорусские. Общие технические условия» СТБ 978-2003. – Введ. 01.01.2004. – Минск: Госстандарт, 2005. – 13 с.
5. «Водки и водки особые. Общие технические условия». ГОСТ 12712-2013. – Введ. 28.06.2013. – М.: Стандартинформ, 2014. – 9 с.
6. «Изделия ликероводочные. Общие технические условия». ГОСТ 7190-93. – Введ. 01.01.1995. – Минск: Госстандарт, 2011. – 11 с.
7. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания: МИ 2336-95. – Введ. 09.12.1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.

Матвейко Николай Петрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий, Белорусский государственный экономический университет

220046, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Солтыса д. 46, кв. 37
Телефон: +37517209-79-90 / +37517323-08-18) / +37529960-07-20
E-mail: Matveiko_np@mail.ru

Брайкова Алла Мечиславовна, кандидат химических наук, доцент, Белорусский государственный экономический университет

220117, Республика Беларусь, г. Минск, пр. им. газеты «Звезда», д. 28, к. 1, кв. 151
Телефон: +37517209-79-89 / +37517271-51-89

Садовский Виктор Васильевич, доктор технических наук, профессор, первый проректор университета, Белорусский государственный экономический университет

220070, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Партизанский 26
Телефон: +37517209-88-14
E-mail: Sadovski_v@bseu.by