

УДК 543.84

НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЧАЯ, КОФЕ, КАКАО И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ОСНОВАННЫЙ НА БЫСТРОМ СКРИНИНГЕ ПРОБ ОБРАЗЦОВ НА СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ В НИХ ВСЕХ F-, Cl-, Br-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. И. А. Ревельский^{a, *}, М. Е. Чиварзин^a, М. А. Герасимов^a, А. В. Фролова^a,
А. М. Долгонос^b, А. В. Скальный^c, А. И. Ревельский^a, А. К. Буряк^d

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^cРоссийский университет дружбы народов (РУДН)
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Ленинский просп., 23, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.revelsky@gmail.com

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Предложен новый подход к оценке загрязнения чая, кофе, какао и растительных масел F-, Cl-, Br- и S-органическими пестицидами и другими опасными антропогенными и природными соединениями на уровне следов. Подход обеспечивает возможность осуществления быстрого скрининга проб анализируемых образцов на суммарное содержание всех галоген- и сероорганических соединений, присутствующих в пробе. Пробоподготовка исключена. Он основан на прямой высокотемпературной окислительной конверсии анализируемого образца в потоке кислорода, поглощении присутствующих в пробе неорганических солей в реакторе, абсорбции продуктов конверсии органических соединений пробы, включающих анализируемые, деионизованной водой с образованием анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ и SO₄²⁻, и их определении в абсорбате методом ионной хроматографии. Обеспечивается возможность одновременного достоверного определения всех летучих, среднелетучих и нелетучих галоген- и сероорганических соединений, присутствующих в одной пробе, и увеличения благодаря этому достоверности обнаружения за счет исключения их потерь в процессе анализа.

Ключевые слова: чай, кофе, какао, растительные масла, оценка безопасности, быстрый скрининг проб на суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений.

DOI: 10.31857/S0044450221050169

Контроль загрязнения сельскохозяйственной продукции пестицидами, которые используются, либо могут быть использованы при ее выращивании и производстве, является актуальной проблемой. В состав молекул наиболее опасных пестицидов входят такие элементы, как F, Cl, Br и S. Как известно, чай, кофе, какао, растительные масла широко потребляются населением. Эти продукты содержат как пестициды (в большинстве случаев), так и другие опасные галогенорганические соединения.

При анализе пробы конкретного образца заранее никогда не известен состав конкретных соединений, присутствующих в образце. Обычно предусматривается контроль содержания ограни-

ченного числа заданных соединений. Однако необходим способ надежного и быстрого контроля содержания всех F-, Cl- и Br-органических соединений, присутствующих в анализируемых пробах рассматриваемых продуктов на уровне следов.

Согласно Европейской базе данных, число пестицидов, разрешенных к применению при выращивании чая, кофе и какао [1], составляет около 250, и большая часть применяемых пестицидов содержит в молекуле хлор (~81% от общего числа применяемых пестицидов); ~34% – фтор, 23 и 5% – серу и бром соответственно.

В случае растительных масел общее число применяемых пестицидов составляет около 330, из

них ~60% содержат в молекуле хлор, ~25% – фтор, ~43% – серу и ~4% – бром.

В настоящее время в мире производится такое количество пестицидов, что на одного жителя Земли приходится 0.5 кг в год [2]. Можно предположить, что наиболее вероятно заражение указанных выше продуктов галогенорганическими пестицидами.

Наряду с пестицидами в объектах настоящего исследования может присутствовать ряд антропогенных галогенорганических соединений (хлорфенолы, бромфенолы, полибромбифенилы, полихлорбифенилы и др. [3, 4]), состав которых неизвстен. Среди природных соединений встречаются такие же, как и антропогенные.

Галогенорганические соединения, особенно хлорорганические пестициды, пагубно влияют на здоровье человека. Показано, что они отрицательно воздействуют на состояние иммунной, нервной, эндокринной, репродуктивной и дыхательной систем. Кроме того, они могут быть причиной болезни Альцгеймера, Паркинсона, диабета, онкологии, подавления иммунной системы, различных хронических заболеваний, гипертонии. Рассматривается [5–7] негативное влияние различных пестицидов, присутствующих одновременно в окружающей среде и с/х продукции, на здоровье человека.

Исследуемые сельскохозяйственные продукты широко используются населением, поэтому быстрый и надежный контроль содержания всех антропогенных и природных F-, Cl-, Br-органических соединений, особенно пестицидов, разрешенных к применению в культивации соответствующих культур, является актуальным. Особенностью чая является присутствие в нем такого высокотоксичного природного соединения, как фторацетат.

Состав большинства галогенсодержащих органических соединений, присутствующих в образцах, неизвестен. При анализе образцов конкретных продуктов какая-либо информация об известных соединениях, присутствующих в образце, также отсутствует. Общепринятый подход к определению заданных пестицидов в образцах сельскохозяйственной продукции основан на выделении аналитов из матрицы с использованием жидкостной экстракции, концентрировании экстракта и анализе концентрата методами газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ГХ–МС/МС или ВЭЖХ–МС [8–43]. Число определяемых соединений составляет от нескольких до десятков и сотен соединений.

Работы [8–12] посвящены методам пробоподготовки и их сочетанию с ГХ–МС и ВЭЖХ–МС при определении пестицидов в оливковом масле, оливах и других продуктах питания [13]. Методы определения пестицидов в какао, чае и кофе рас-

смотрены в работах [14–20], [21–34] и [35–42] соответственно. Наиболее предпочтительным методом пробоподготовки является метод QuEChERS [18, 34, 35, 41, 43].

Пробоподготовка, а также градуировка по каждому аналиту с использованием стандартных образцов требуют больших затрат времени. Сам инструментальный анализ также является продолжительным, особенно при определении большого числа соединений.

В случае чая сложной задачей является определение природного высокотоксичного фторацетата. Пробоподготовка включает длительную экстракцию (72 ч в аппарате Сокслета), алкилирование, получение пентафторбензильного производного, и ГХ–МС-определение фторацетата на уровне следов (10^{-6} – 10^{-5} %) [44].

Необходимо иметь в виду, что для оценки безопасности образцов чая, кофе, какао и растительных масел необходимо оценивать содержание всех как антропогенных, так и природных соединений, содержащих в молекуле F, Cl, Br, состав которых в анализируемом образце неизвестен. Решение задачи быстрого определения содержания всех галогенорганических (известных и неизвестных) соединений, присутствующих в пробе, при использовании существующих подходов в общем случае невозможно.

Перспективным является способ определения общего содержания всех F-, Cl-, Br- и S-органических соединений (летучих, среднелетучих и нелетучих) в пробах растительных масел на уровне следов без их выделения из матрицы до начала анализа [45]. Он основан на сожжении анализируемой пробы, содержащей галогенорганические соединения, в потоке кислорода, поглощении продуктов конверсии деионизованной водой. Весь объем абсорбата анализируют на содержание анионов F^- , Cl^- , Br^- , соответствующих элементам F, Cl и Br, методом ионной хроматографии. В случае растительных масел регистрируемый анион SO_4^{2-} соответствует S-содержащим органическим соединениям.

Этот метод, в отличие от общепринятых подходов, обеспечивает следующие преимущества:

- исключена пробоподготовка, необходимая для выделения аналитов из анализируемой матрицы;
- определяются все (известные и неизвестные, антропогенные и природные) F-, Cl-, Br-органические соединения, присутствующие в пробе исследуемого образца растительного масла, благодаря определению их суммарного содержания (в пересчете на элемент);
- возможно одновременное определение суммарного содержания всех (высоко-, средне- и нелетучих) галогенорганических соединений, при-

сутствующих в пробе, благодаря их сожжению без предварительной пробоподготовки;

- регистрируются только три аниона (F^- , Cl^- , Br^-) вместо тысяч органических соединений, содержащих соответствующие элементы в молекулах;
- обеспечиваются высокая чувствительность и селективность определения.

Описанный подход с использованием прямого сожжения пробы (например, масла [45], вина [46], фармацевтических субстанций [47] и других матриц [48]) применим, когда в матрице пробы отсутствуют неорганические соли, при растворении которых в воде образуются анионы F^- , Cl^- , Br^- , определяемые в абсорбате продуктов конверсии анализируемых галогенорганических соединений.

Если в матрицах присутствуют неорганические соли, обычно проводят селективное выделение галогенорганических соединений жидкостной экстракцией с последующим концентрированием экстракта упариванием. Определяют заданные аналиты в экстракте, анализируя малую часть концентрата методом ГХ–МС или ВЭЖХ–МС.

Целью настоящей работы являлась разработка способа высокочувствительного определения загрязнения чая, кофе, какао и растительных масел всеми галоген- и сероорганическими соединениями, присутствующими в анализируемой пробе (как суммарного их содержания в пересчете на элемент). Способ основан на высокотемпературной окислительной конверсии пробы в потоке кислорода в присутствии неорганических солей и более достоверном обнаружении в абсорбате образующихся анионов. Кроме того, определяли суммарное содержание этих соединений в широком наборе образцов исследуемой продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы образцов чая, кофе и какао измельчали в кофемолке и отбирали фракцию зернением 0.5 мм. Навеска анализируемой пробы составляла около 1 мг. Ее помещали в кварцевую лодочку. В случае анализа растительных масел навеску анализируемой пробы (около 1 мг) также помещали в кварцевую лодочку. Каждую лодочку с пробой быстро вводили в кварцевый реактор в зону с температурой около $950^\circ C$ в потоке чистого кислорода (99.999%). Скорость потока кислорода составляла около 5 мл/мин. Продукты сожжения пробы поглощали на выходе из реактора в абсорбере, заполненном деионизованной водой, свободной от определяемых анионов F^- , Cl^- , Br^- . Объем абсорбата составлял около 1 мл. Весь объем абсорбата продуктов конверсии анализировали при использовании ионного хроматографа модели “881 Compact IC pro” (Metrohm, Херизау, Швейцария), состоящего из трех переключаемых микро-

подавительных колонок, регенилируемых серной кислотой и промываемых деионизованной водой, двухканального перестатического насоса “833IC Liquid Handling Unit”, детектора по электропроводности “819IC Detector”. Разделение анионов F^- , Cl^- , Br^- и их определение в водном растворе и абсорбате продуктов конверсии, содержащем те же анионы, проводили с использованием разделительной колонки “Metrosep A Supp 5” (50 × 4 мм) (Metrohm, Швейцария). В качестве элюента использовали водный 14 мМ раствор $NaHCO_3$. Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Анализ проводили при комнатной температуре. Весь объем абсорбата подавали на концентрационную колонку. Градуировку ионного хроматографа проводили при использовании петлевого дозатора объемом 200 мкл и стандартных растворов анионов.

Селективную сорбцию анионов F^- и Cl^- вместе с Br^- проводили в стальных адсорбционных колонках (28 × 4 мм), заполненных катионообменниками $R-Al^{3+}$ и $R-Ag^+$ соответственно. Они были приготовлены с использованием сорбента SAC (зернение 50 мкм), обработанного 0.067 М раствором $Al(NO_3)_3$ для поглощения анионов F^- , и такого же сорбента, обработанного 0.05 М раствором $AgNO_3$ для поглощения анионов Cl^- и Br^- . Возможность селективного поглощения анионов F^- , Cl^- , Br^- при использовании адсорбционных микроколонок, заполненных такими сорбентами, предложена в работе [49] при анализе модельных смесей анионов.

Деионизованную воду (сопротивление 18.2 мОм) получали с помощью системы “Водолей М” (Химэлектроника, Россия). Объем воды, необходимый для работы в течение дня, хранили в кварцевом контейнере, который многократно промывали этой водой перед заполнением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследуемыми матрицами являлись чай, кофе и какао, определение суммарного содержания F^- , Cl^- и Br^- органических соединений в которых являлось актуальным. Для определения общего содержания галогенорганических соединений в этих матрицах прежде всего изучили подход, основанный на жидкостной экстракции, упаривании всего концентрата досуха и вводе сухого концентрата аналитов в реактор.

Исследование, проведенное по упариванию ряда растворителей, применяемых для экстракции (ацетон, этилацетат, гексан, ацетонитрил) досуха показало, что общее содержание F^- , Cl^- , Br^- и S^- органических соединений в них было на уровне 10^{-5} – $10^{-3}\%$ – в зависимости от растворителя и определяемого элемента. Это означало, что

подход к определению общего содержания F⁻, Cl⁻ и Br-органических соединений в твердых матрицах, таких как чай, какао и кофе, с использованием жидкостной экстракции, концентрирования экстракта и его упаривании неприменим в связи с ограничением пределов обнаружения фоном растворителей-экстрагентов.

В связи с этим представляло интерес изучение другого подхода к селективному определению галогенорганических веществ в матрицах растительных масел, чая, кофе и какао в присутствии неорганических солей. Подход основан на полном исключении предварительной пробоподготовки, изолирующей аналиты из анализируемой матрицы. Проводится прямая высокотемпературная конверсия пробы в потоке чистого кислорода с удалением неорганических солей сорбцией в реакторе из газового потока, поглощение продуктов конверсии органических соединений деионизованной водой. Анализ всего абсорбата проводится на содержание образовавшихся F⁻, Cl⁻ и Br⁻ анионов методом ионной хроматографии.

Идентификация анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ — продуктов конверсии галогенорганических веществ, присутствующих в пробе, обычно проводится по временам удерживания таких анионов, полученных при анализе растворов соответствующих солей. Такая идентификация не является абсолютно достоверной и надежной. Известны случаи, когда в абсорбате продуктов конверсии регистрируются муравьиная, уксусная либо пропионовая кислоты, которые могут мешать определению анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻, присутствующих в абсорбате [50].

В связи с этим актуальным являлось и увеличение достоверности идентификации в абсорбате продуктов конверсии — анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻, соответствующих галогенорганическим соединениям, присутствующим в пробе.

Перед началом опытов проверяли фон деионизованной воды, которую хранили в кварцевом контейнере и в стеклянных виалах, используемых в качестве абсорберов, на содержание анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ и SO₄²⁻. Контейнер и абсорберы, использовали в работе после тщательной отмывки потоком деионизованной воды из “Водолея”.

Прибор градуировали с использованием приготовленных стандартных растворов анионов для диапазона масс от 1.5×10^{-9} до 5×10^{-6} г. Полученные зависимости площади пика от соответствующей массы аниона (рассчитанной на элемент) линейны для изученных анионов для всего диапазона масс ($R^2 = 0.999$). Получены следующие градуировочные уравнения для F, Cl, Br и S: $y = 1.32 \times 10^7 x$ (F); $y = 9.11 \times 10^6 x - 7.25 \times 10^{-2}$ (Cl); $y = 3.72 \times 10^6 x - 1.92 \times 10^{-2}$ (Br) и $y = 1.97 \times 10^7 x$ (S). Относительное стандартное отклонение состав-

ляло от 0.2 до 11% в зависимости от элемента и диапазона масс (в большинстве случаев не превышало 5%). Пределы обнаружения (соотношение сигнал/шум составляло 3 : 1), рассчитанные на элемент, составили 2×10^{-11} г для фтора, хлора и серы, 5×10^{-11} г для брома.

Наиболее правильное и быстрое определение суммарного содержания галогенорганических соединений в пробах чая, кофе, какао и растительных масел может быть реализовано только при прямом вводе анализируемой пробы в реактор. В этом случае исключается пробоподготовка и проводится одновременный контроль всех летучих, среднелетучих и нелетучих органических соединений, присутствующих в пробе. Однако такой подход возможен только при исключении попадания соответствующих неорганических солей вместе с продуктами сжигания органических соединений пробы в абсорбат продуктов конверсии.

Для высокоселективного определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в пробах анализируемых матриц, существенно отличающихся по своей природе, необходимо выполнить высокоселективное удаление соответствующих неорганических солей из потока продуктов сжигания исследуемых матриц в процессе сжигания.

Прежде чем приступить к анализу проб исследуемых матриц на суммарное содержание F⁻, Cl⁻, Br⁻ и S-органических соединений (там, где последние соединения определялись), изучили возможное влияние неорганических солей. Они диссоциируют в воде с образованием тех же анионов, которые определяются в продуктах конверсии галоген- и сероорганических соединений в абсорбате.

В случае растительных масел в кварцевую лодочку вносили водный раствор изучаемых солей (NaCl, NaF, NaBr и Na₂SO₄). Навеска каждой из солей составляла около 10^{-9} и 10^{-6} г. После упаривания воды в лодочку вносили 1 мг оливкового масла, свободного от определяемых элементов, и лодочку быстро вводили в зону реактора с температурой 950°C. Скорость потока кислорода через реактор составляла 5 мл/мин. При сжигании проб оливкового масла массой 1 мг в присутствии как 10^{-9} , так и 10^{-6} г неорганических солей (в пересчете на элемент) сигнал F, Cl, Br и S не был зарегистрирован, т.е. показано, что неорганические соли поглощались в реакторе.

Изучили также возможность селективного удаления неорганических солей за счет сорбции в реакторе из продуктов сжигания проб чая, какао и кофе, масса пробы которых составляла также около 1 мг. В этих случаях в измельченную пробу, помещенную в лодочку, добавляли около 1 мкл водного раствора солей NaF, NaCl и NaBr. После упаривания воды кварцевые лодочки, содержа-

щие около 10^{-7} и 10^{-6} г добавленных солей (в пересчете на элемент) быстро вводили в реактор и сжигали.

Были сожжены 1 мг чая "Greenfield", кофе (Эфиопия, Арабика) и какао "Lux", в которых до добавления неорганических солей были зарегистрированы сигналы на уровне 6×10^{-11} , $\leq 2 \times 10^{-11}$ и 3.8×10^{-10} г для F^- и 3.5×10^{-10} , 4.6×10^{-10} и 3.2×10^{-8} г для Cl^- соответственно. Добавка неорганических солей к пробам чая, кофе и какао не привела к увеличению соответствующих сигналов по F^- и Cl^- . Сигнал Br^- в этих случаях, как и в случае оливкового масла, не был зарегистрирован.

Таким образом, результаты, полученные для проб растительного масла, чая, кофе и какао показали, что неорганические соли удалялись из соответствующих продуктов высокотемпературной окислительной конверсии благодаря адсорбции на стенках реактора.

В результате этого исследования предложен метод прямого высокоселективного определения суммарного содержания галогенорганических соединений в пробах чая, кофе, какао и растительных масел, содержащих неорганические соли. Этот метод не требует пробоподготовки и позволяет проводить одновременное и быстрое определение содержания летучих, среднелетучих и нелетучих галогенорганических соединений. Метод является наиболее точным в связи с тем, что он исключает потери аналитов, присущие методам с пробоподготовкой; все аналиты, присутствующие в пробе, подлежат определению.

Обычно идентификация анионов методом ионной хроматографии основана на сопоставлении времен удерживания, зарегистрированных для анализируемой смеси и стандартного раствора анионов. При анализе абсорбата продуктов высокотемпературной окислительной конверсии пробы, содержащей галогенорганические соединения, желательно увеличение достоверности обнаружения образующихся анионов. Это связано с тем, что при конверсии некоторых матриц иногда возможна регистрация соединений, времена удерживания которых близки к временам удерживания анионов F^- и Cl^- (таких, например, как низкомолекулярные карбоновые кислоты либо ClO^- и ClO^{3-} [50]).

Для увеличения достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- и Br^- в абсорбате продуктов конверсии пробы предложено использовать метод селективной адсорбции анионов при использовании адсорбционных колонок с соответствующими катионообменниками. Такие колонки помещали между разделительной колонкой и детектором по электропроводности. Как описано в методике эксперимента, для поглощения анио-

нов F^- использовали сорбент $R-Al^{3+}$, а в случае Cl^- и Br^- сорбент $R-Ag^+$.

При использовании разработанного метода определения суммарного содержания галогенорганических соединений, мы изучили суммарное содержание таких соединений в различных пробах чая, кофе, какао и растительных масел. Абсорбат продуктов окислительной конверсии анализировали методом ионной хроматографии и в комбинации с адсорбционными колонками. Идентификация F^- , Cl^- и Br^- в абсорбате была основана как на использовании времен удерживания, так и хроматограмм, зарегистрированных после удаления анионов с использованием соответствующих адсорбционных колонок.

Однозначно показано, что в абсорбатах продуктов конверсии всех изученных образцов чая, кофе, какао и растительных масел мы определяли анионы F^- , Cl^- , соответствующие суммарному содержанию галогенорганических соединений.

Данные анализа исследованных образцов приведены в табл. 1 и 2.

Табл. 1 не включает сероорганические соединения в связи с тем, что они могут быть как экзогенными, так и эндогенными соединениями. Как видно из табл. 1, суммарное содержание хлорорганических соединений в чае, кофе и какао составляет от $3 \times 10^{-5}\%$ до $1 \times 10^{-3}\%$, фторорганических от $6 \times 10^{-6}\%$ до $3 \times 10^{-4}\%$ в зависимости от продукта и образца. Броморганические соединения не были зарегистрированы. Приведенные значения существенно превышали предел определения (в пересчете на элемент) при пробе 1 мг. Мы предполагаем, что результаты табл. 1 наиболее вероятно отвечают пестицидам. Атомы галогенов (особенно хлора) могут присутствовать в молекулах этих соединений, но они могут быть и в молекулах других экзогенных и природных соединений (хлорфенолы, полихлорбифенилы, полибромбифенилы и др.).

В зеленом чае обнаружено такое опасное природное соединение, как фторацетат [44]. Однако в связи с необходимой длительной и очень сложной пробоподготовкой обычно это соединение в чае не определяют. Предлагаемый нами метод определения суммарного содержания галогенорганических соединений обеспечивает возможность одновременного обнаружения всех галогенорганических соединений, присутствующих в пробе. Этот метод является наиболее точным, он исключает пробоподготовку, которая может искажать результаты анализа. Метод обеспечивает возможность быстрого скрининга проб анализируемых продуктов на содержание F^- , Cl^- , Br^- органических соединений, включая и фторацетат в чае. Содержание фторацетата включено в суммарное содержание фторорганических соединений в чае.

Таблица 1. Суммарное содержание (%) F-, Cl-, Br-органических соединений в образцах чая, кофе и какао (в пересчете на элемент) (масса пробы около 1 мг, $n = 3$, $P = 0.95$, $s_r \leq 0.1$)

Продукт	Фтор	Хлор	Бром
Черный чай (Крым)	1.5×10^{-4}	6.5×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Черный чай "Ахмад"	3.0×10^{-4}	1.6×10^{-3}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Зеленый чай "Ахмад"	2.2×10^{-5}	3.5×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Зеленый чай "Greenfield"	6.4×10^{-6}	3.5×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Зеленый чай "Гёкуро" (Япония)	6.0×10^{-5}	3.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Зеленый чай "Серебряная жемчужина" (Китай)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	2.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Зеленый чай "Джунджак" (Корея)	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Венский кофе (Южная и Центральная Америка)	3.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Французский кофе (Южная и Центральная Америка)	3.0×10^{-4}	1.7×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Арабика, Эфиопия	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	4.6×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Арабика, Коста-Рика	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	3.2×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Эспрессо, смесь арабики	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	4.9×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Кофе "Москва"	4.6×10^{-6}	5.6×10^{-5}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Органический кофе, Мексика	3.7×10^{-6}	1.1×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Золотой ярлык"	5.6×10^{-5}	9.5×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Люкс"	3.8×10^{-5}	3.2×10^{-3}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Van Houten"	3.4×10^{-5}	8.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Золотой ярлык"	2.6×10^{-4}	6.0×10^{-3}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Van Houten"	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-2}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Российский"	7.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$
Какао "Ашан"	1.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$

Таблица 2. Суммарное содержание (%) F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в образцах растительных масел (в пересчете на элемент) (масса пробы около 1 мг, $n = 3$, $P = 0.95$, $s_r \leq 0.2$)

Образец масла	Фтор	Хлор	Бром	Сера
Подсолнечное (Крым)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	6.5×10^{-2}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	6.2×10^{-2}
Подсолнечное нерафинированное (Тамбов)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-3}	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-2}
Подсолнечное нерафинированное (Алтай)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	3.0×10^{-4}
Оливковое первого отжима экологическое (Италия)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-4}
Хлопковое (Москва)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$
Кунжутное (Москва)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$
Рыжиковое (Новгород)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	4.3×10^{-3}
Льняное (Новгород)	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$	$\leq 5.0 \times 10^{-6}$	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$

Чувствительность определения (при необходимости) может быть увеличена (по крайней мере в 10 раз) за счет увеличения навески анализируемой пробы.

Анализ проб образцов различных растительных масел, проведенный в работе [51] показал, что для некоторых из них суммарное содержание

F-, Cl-, Br- и S-органических соединений существенно зависит от образца (подсолнечное масло), в то же время наблюдается высокая степень чистоты для других образцов. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2, видно, что фтор- и броморганические соединения в исследованных образцах

масел на уровне предела определения ($2 \times 10^{-6}\%$) обнаружены. Самыми чистыми являются образцы хлопкового, кунжутного и льняного масел (содержание Cl-, S-органических соединений ниже предела определения элемента). Им немного уступают образцы оливкового масла (Италия) и подсолнечного алтайского (по содержанию сероорганических веществ).

В то же время подсолнечные масла из Крыма и Тамбова содержат на 2.5 и 3 порядка больше хлорорганических и сероорганических соединений. Эти данные характеризуют в определенной мере безопасность анализируемой продукции. Мерой безопасности может служить уровень загрязнения продукции галоген- (и серо-) органическими соединениями.

Увеличение массы анализируемой пробы до 15 мг позволило соответственно снизить предел обнаружения по F и Cl до $1.3 \times 10^{-7}\%$ и зарегистрировать в льняном масле содержание фтор- и хлорорганических соединений на уровне $3.0 \times 10^{-7}\%$ и $7.0 \times 10^{-7}\%$ соответственно [51].

Увеличение чувствительности детектирования позволяет снизить пределы обнаружения дополнительно, когда это необходимо.

Проведенные эксперименты показали, что быстрый контроль безопасности продукции наиболее целесообразно проводить путем быстрого скрининга проб образцов на суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений (когда это возможно). При уровне суммарного содержания, превышающего $2 \times 10^{-6}\%$ (из расчета на элемент), скрининг чая, кофе и какао наиболее целесообразно проводить с использованием пробы массой 1 мг. Для скрининга проб растительных масел также целесообразно использовать массу пробы 1 мг. Увеличение массы пробы целесообразно, если для этой навески не зарегистрирован ни один элемент.

* * *

Таким образом, предложен способ быстрого и селективного определения F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в образцах чая, кофе, какао и растительных масел. Способ основан на определении суммарного содержания в образцах всех соединений, присутствующих в пробе, содержащих рассматриваемые элементы, на уровне следов, как обобщенного показателя загрязненности продуктов питания этими соединениями и их безопасности при потреблении. Определение суммарного содержания основано на прямой высокотемпературной конверсии пробы анализируемого образца в потоке кислорода (без пробоподготовки). При этом происходит адсорбция неорганических солей, содержащих определяемые элементы, деионизованной водой, свободной от

определяемых анионов. Анализируется весь объем абсорбата на содержание анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ и SO₄²⁻, соответствующих определяемым элементам, методом ионной хроматографии в сочетании с селективным поглощением анионов F⁻, Cl⁻ и Br⁻. Быстрый скрининг проб образцов рассматриваемой продукции при использовании предложенного способа позволяет резко увеличить производительность контроля таких проб на загрязнение всеми опасными соединениями различной летучести (заданными и неизвестными), содержащими в молекуле F, Cl, Br и S, и, благодаря этому, безопасности этих образцов. Такая оценка загрязненности и связанной с ней безопасности позволяет организовать гораздо более эффективный контроль за загрязнением рассматриваемой продукции опасными соединениями на уровне следов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database> (26.11.2020).
2. Blair A., Ritz B., Wesseling C., Freeman L.B. Pesticides and human health // Occup. Environ. Med. 2015. V. 72. № 2. P. 81.
3. Bidleman T.F., Andersson A., Jantunen L. M., Kucklick J.R., Kylin H., Letcher R.J., Tysklind M., Wong F. A review of halogenated natural products in arctic, subarctic and nordic ecosystems // Emerg. Contam. 2019. V. 5. P. 89.
4. Gribble G.W. Naturally occurring organofluorines / Organofluorines / Ed. Neilson A.H. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. P. 121.
5. Mostafalou S., Abdollahi M. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2013. V. 208. P. 157.
6. Kim K.H., Kabir E., Jahan S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects // Sci. Total. Environ. 2017. V. 575. P. 525.
7. Sabarwal A., Kumar K., Singh R.P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health—cancer and other associated disorders // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2018. V. 63. P. 103.
8. Hernando M.D., Ferrer C., Ulaszewska M., Garcia-Reyes J.F., Molina-Diaz A., Fernandez-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.
9. 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.
10. García-Reyes J.F., Ferrer C., Gómez-Ramos M.J., Fernández-Alba A.R., Molina-Díaz A. Determination of pesticide residues in olive oil and olives // Trends Anal. Chem. 2007. V. 26. № 3. P. 239.
11. 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.
12. *Aramendia M.A., Borau V., Lafont F., Marinas A., Marinhas J.M., Moreno J.M., Urbano F.J.* Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry // *Food Chem.* 2007. V. 105. № 2. P. 855.
 13. *Zhang L., Liu S., Cui X., Pan C., Zhang A., Chen F.* A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. V. 10. № 3. P. 900.
 14. *Malik A.K., Blasco C., Picó Y.* Liquid chromatography-mass spectrometry in food safety // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 25. P. 4018.
 15. *Oyekunle J.A.O., Akindolani O.A., Sosan M.B., Adekunle A.S.* Organochlorine pesticide residues in dried cocoa beans obtained from cocoa stores at ondo and Ile-Ife, Southwestern Nigeria // *Toxicol. Reports.* 2017. V. 4. P. 151.
 16. *Zainudin B. H., Salleh S., Mohamed R., Yap K. C., Muhammad H.* Development, Validation and determination of multiclass pesticide residues in cocoa beans using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry // *Food Chem.* 2015. V. 172. P. 585.
 17. *Olisah C., Okoh O.O., Okoh A.I.* Occurrence of organochlorine pesticide residues in biological and environmental matrices in africa: A two-decade review // *Helvion.* 2020. V. 6. Article e03518.
 18. *Dankyi E., Carboo D., Gordon C., Fomsgaard I.S.* Application of the QuEChERS procedure and LC-MS/MS for the assessment of neonicotinoid insecticide residues in cocoa beans and shells // *J. Food Compos. Anal.* 2015. V. 44. P. 149.
 19. *Okoffo E.D., Fosu-Mensah B.Y., Gordon C.* Persistent organochlorine pesticide residues in cocoa beans from Ghana, a concern for public health // *Int. J. Food Contam.* 2016. V. 3. № 5. P. 1.
 20. *Akinneye J.O., Adeleye O.A., Adesina F.P., Akinyemi M.I.* Assessment of pesticide residue on cocoa beans in Ondo State, Nigeria // *Braz. J. Biol. Sci.* 2018. V. 5. P. 577.
 21. *Cao Y., Tang H., Chen D., Li L.* A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC-MS/MS // *J. Chromatogr. B.* 2015. V. 998-999. P. 72.
 22. *Chen G., Cao P., Liu R.* A multi-residue method for fast determination of pesticides in tea by ultra-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry combined with modified QuEChERS sample preparation procedure // *Food Chem.* 2011. V. 125. № 4. P. 1406.
 23. *Chen H., Pan M., Liu X., Lu C.* Evaluation of transfer rates of multiple pesticides from green tea into infusion using water as pressurized liquid extraction solvent and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry // *Food Chem.* 2017. V. 216. P. 1.
 24. *Chen L., ShangGuan L.M., Wu Y.N., Xu L.J., Fu F.F.* Study on the residue and degradation of fluorine-containing pesticides in Oolong tea by using gas chromatography-mass spectrometry // *Food Control.* 2012. V. 25. № 2. P. 433.
 25. *Cho S.K., Abd El-Aty A.M., Rahman M.M., Choi J.H., Shim J.H.* Simultaneous multi-determination and transfer of eight pesticide residues from green tea leaves to infusion using gas chromatography // *Food Chem.* 2014. V. 165. P. 532.
 26. *Cladière M., Delaporte G., Le Roux E., Camel V.* Multi-class analysis for simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, process-induced toxicants and packaging contaminants in tea // *Food Chem.* 2018. V. 242. P. 113.
 27. *Deng X., Guo Q., Chen X., Xue T., Wang H., Yao P.* Rapid and effective sample clean-up based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the determination of pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry // *Food Chem.* 2014. V. 145. P. 853.
 28. *Hou X., Lei S.R., Guo L.A., Qiu S.T.* Optimization of a multi-residue method for 101 pesticides in green tea leaves using gas chromatography-tandem mass spectrometry // *Braz. J. Pharmacognosy.* 2016. V. 26. № 4. P. 401.
 29. *Huo F., Tang H., Wu X., Chen D., Zhao T., Liu P., Li L.* Utilizing a novel sorbent in the solid phase extraction for simultaneous determination of 15 pesticide residues in green tea by GC/MS // *J. Chromatogr. B.* 2016. V. 1023-1024. P. 44.
 30. *Li Y., Chen X., Fan C., Pang G.* Compensation for matrix effects in the gas chromatography-mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1266. P. 131.
 31. *Manikandan N., Seenivasan S., Ganapathy M.N.K., Muraleedharan N.N., Selvasundaram R.* Leaching of residues of certain pesticides from black tea to brew // *Food Chem.* 2009. V. 113. № 2. P. 522.
 32. *Martínez-Domínguez G., Romero-González R., Garrido Frenich A.* Multi-class methodology to determine pesticides and mycotoxins in green tea and royal jelly supplements by liquid chromatography coupled to Orbitrap high-resolution mass spectrometry // *Food Chem.* 2016. V. 197A. P. 907.
 33. *Saito-Shida S., Nagata M., Nemoto S., Akiyama H.* Quantitative analysis of pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization // *J. Chromatogr. B.* 2020. V. 1143. № 122057.
 34. *Wu C. C.* Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry // *Food Chem.* V. 229. P. 580.
 35. *Bresin B., Piol M., Fabbro D., Mancini M.A., Casetta B., Del Bianco C.* Analysis of organo-chlorine pesticides residue in raw coffee with a modified "Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe" extraction/clean up procedure for reducing the impact of caffeine on the gas chromatography-mass spectrometry measurement // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1376. P. 167.
 36. *Sakamoto K., Nishizawa H., Manabe N.* Behavior of pesticides in coffee beans during the roasting process // *J. Food Hyg. Soc. Japan* 2012. V. 53. № 5. P. 233.
 37. *Ceninkaya M., von Düszen J., Thiemann W., Silwar R.* Organochlorine pesticide residues in raw and roasted cof-

- fee and their degradation during the roasting process // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1984. V. 179. № 1. P. 5.
38. *Harmoko H., Kartasmita R.E., Tresnawati A.* QuEChERS Method for the determination of pesticide residues in Indonesian green coffee beans using liquid chromatography tandem mass spectrometry // *J. Math. Fundam. Sci.* 2015. V. 47. № 3. P. 296.
 39. *Yang X., Wang J., Xu D.C., Qiu J.W., Ma Y., Cui J.* Simultaneous Determination of 69 Pesticide Residues in Coffee by Gas Chromatography–Mass Spectrometry // *Food Anal. Methods.* 2011. V. 4. P. 186.
 40. *Pizzutti I.R., de Kok A., Dickow Cardoso C., Reichert B., de Kroon M., Wind W., Weber Righi L., Caiel da Silva R.* A multi-residue method for pesticides analysis in green coffee beans using gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry in selective ion monitoring mode // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1251. P. 16.
 41. *Trevisan M.T.S., Owen R.W., Calatayud-Vernich P., Breuer A., Picó Y.* Pesticide analysis in coffee leaves using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach and liquid chromatography tandem mass spectrometry: optimization of the clean-up step // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1512. P. 98.
 42. *Dias C.M., Oliveira F.A., Madureira F.D., Silva G., Souza W.R., Cardeal Z.L.* Multi-residue method for the analysis of pesticides in arabica coffee using liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Food Addit. Contam. Part A: Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 2013. V. 30. P. 1308.
 43. *Cunha S.C., Lehotay S.J., Mastovska K., Fernandes J.O., Beatriz M., Oliveira P.P.* Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives // *J. Sep. Sci.* 2007. V. 30. № 4. P. 620.
 44. *Vartiainen T., Kauranen P.* The determination of traces of fluoroacetic acid by extractive alkylation, pentafluorobenzoylation and capillary gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1984. V. 157. P. 91.
 45. *Chivarzin M.E., Revelsky I.A., Nikoshina A.V., Buldyzkova A.N., Chepelyansky 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.
 46. *Федосеева М.В., Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Никошина 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. (*Fedosseeva M.V., Revelsky I.A., Kapinus E.N., Nikoshina A.V., Burmykin D.A., Samokhin A.S., Chepelyansky D.A., Golubeva A.V., Revelsky A.I.* Rapid screening of wines for total content of F-, Cl-, Br-, and S-organic compounds // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2013. V. 68. № 5. P. 223.)
 47. *Чиварзин М.Е., Ревельский И.А., Никошина А.В., Булдыжова А.Н., Чепелянский Д.А., Ревельский А.И.* Быстрый скрининг фармсубстанций на F-, Cl-, Br- и S-содержащие органические соединения // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2015. Т. 56. № 5. С. 302. (*Chivarzin M.E., Revelsky I.A., Nikoshina A.V., Buldyzkova A.N., Chepelyansky D.A., Revelsky A.I.* Rapid screening of pharmaceutical substances for the total content of F, Cl, Br, and S containing organic compounds // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2015. V. 70. № 5. P. 302.)
 48. *Ревельский И.А., Чиварзин М.Е., Ревельский А.И., Буряк А.К.* Новые подходы к аналитическому контролю, основанные на определении суммарного содержания галоген- и серосодержащих органических соединений на уровне следов // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 2. С. 129. (*Revelsky I.A., Chivarzin M.E., Revelsky A.I., Buryak A.K.* New approaches to analytical control based on the determination of the total concentration of halogen- and sulfur-containing organic compounds at the trace level // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 2. P. 176.)
 49. *Долгоносков А.М., Колотилина Н.К.* Ионная хроматография с избирательным поглощением анионов в ходе анализа // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 8. С. 835. (*Dolgonosov A.M., Kolotilina N.K.* Ion chromatography with the selective adsorption of anions during the analysis // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. № 8. P. 803.)
 50. *Agustin A., Manahan M., Sheldon B.G.* Combustion ion chromatography – Enhancing halogen detection using preconcentration methods // *Braz. J. Anal. Chem.* 2017. V. 4. № 15. P. 40.
 51. *Ревельский И.А., Чиварзин М.Е., Хайбуллин Д.С., Герасимов М.А., Долгоносков А.М., Самохин А.С., Скальный А.В., Ревельский А.И., Буряк А.К.* Определение суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в растительных маслах различной степени чистоты – новый подход к оценке их безопасности // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 8. С. 730. (*Revelsky I.A., Chivarzin M.E., Khairullin D.S., Gerasimov M.A., Dolgonosov A.M., Samokhin A.S., Skalny A.V., Revelsky A.I., Buryak A.K.* The determination of total halogen-, sulfur-organic compounds in vegetable oils of different degrees of purity – a new approach to assessing their safety // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 8. P. 1054.)