

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

О. И. ЛАВРУХИНА Н. А. ОРЛИН

БЕЗОПАСНОСТЬ
ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И ОБЪЕКТОВ
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Учебно-практическое пособие



Владимир 2024

УДК 543.6:664

ББК 24.4+36-9

Л13

Рецензенты:

Доктор биологических наук, доцент
профессор кафедры биологии и экологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Н. В. Мищенко

Кандидат химических наук
научный сотрудник
ООО «Научно-производственное предприятие “Макромер”
имени В. С. Лебедева»
Н. М. Авдеева

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Лаврухина, О. И. Безопасность пищевой продукции и объектов химико-аналитического контроля : учеб.-практ. пособие / О. И. Лаврухина, Н. А. Орлин ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2024. – 80 с. – ISBN 978-5-9984-1968-3.

Представлены основные сведения о химических свойствах соединений, получаемых как из природных источников (алкалоиды), так и синтетическим путем (пестициды, отравляющие вещества); биологически активных веществах и их применении; методах изолирования веществ из биологических объектов, пищевой продукции и сырья, лекарственных и агрохимических препаратов.

Предназначено для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Библиогр.: 17 назв.

УДК 543.6:664

ББК 24.4+36-9

ISBN 978-5-9984-1968-3

© ВлГУ, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие интенсификации технологических процессов и сельскохозяйственного производства, роста темпов загрязнения объектов окружающей среды (ООС) в результате техногенных аварий, увеличения объемов производства косметических средств, удобрений, пищевых добавок, лекарственных препаратов и так далее резко возросла антропогенная нагрузка на биосферу.

Широко известны экологические последствия «химических» катастроф – диоксиновая трагедия в Севезо, пожар на фармацевтической фирме «Сандоз» в Базеле и т. д. Вместе с тем катастрофы носят экстремальный характер, а постоянное воздействие некоторых химических агентов, находящихся в среде обитания человека, имеет наибольшую опасность для последнего.

Показательны примеры с ДДТ, асбестом, винилхлоридом. Результатом широкого использования искусственных химических соединений без должного контроля и учета их биологических эффектов стали тяжелейшие и не всегда обратимые последствия, такие как накопление вредных для человека веществ в почве, пищевых продуктах, лекарственных и кормовых растениях; уменьшение площади функционально полезных плодородных почв, лесных массивов, сенокосных и пастбищных угодий; снижение активности и сокращение продолжительности жизни человека, изменение потенциального генофонда вследствие мутаций. Один из основных механизмов обеспечения пищевой и биологической безопасности – разработка и внедрение современных методов анализа продуктов питания и сырья для их производства по показателям качества и безопасности, а также токсикологическая экспертиза биологических материалов.

В составе продуктов питания преобладают углерод, водород, кислород, азот и фосфор. Они образуют основные структурные элементы пищи: белки, углеводы, жиры, органические кислоты и воду. Также продукты содержат ряд веществ, входящих в рацион в незначительных количествах, но играющих в биохимических процессах организма не

менее важную роль, – это минеральные вещества, витамины и ферменты. Определение содержания элементов и соединений, формирующих состав продуктов, позволяет судить об их качестве и безопасности.

Необходимость контроля содержания сильнодействующих и ядовитых веществ в пищевой продукции для обеспечения здоровья населения привела к появлению методов быстрого обнаружения. Продукция может быть контаминирована на любой из стадий производства, начиная с получения сырья и заканчивая ее хранением. Современные методы физико-химического анализа позволяют определять содержание загрязняющих веществ как непреднамеренно попавших в пищу (ПАУ, ПХБ, нитрозамины, фталаты и т. д.), так и используемых человеком при получении сырья (пестициды, лекарственные препараты для ветеринарного применения) [1].

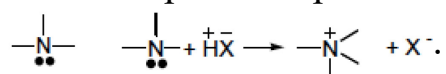
Сегодня особое внимание уделяют изучению действия экологически опасных факторов (ЭОФ) химической природы на окружающую среду и человека. При этом необходимо учитывать (хотя это получается не всегда) особенности их кинетики, метаболизма, биотрансформации, кумуляции и концентрации; движение по пищевым цепям; перенос и переходы из одной среды в другую; возможности превращений во вторичные загрязнители; влияние на различные организмы, входящие в экосистемы. В пособии в качестве примеров рассматриваются лишь некоторые химические ЭОФ, большинство из которых наиболее опасны для окружающей среды и здоровья человека (тяжелые металлы, диоксины, канцерогенные вещества и т. п.).

Химику необходимы базовые знания химических свойств соединений, в том числе сильнодействующих, получаемых как из природных источников (алкалоиды), так и синтетическим путем (пестициды, лекарственные препараты, отравляющие вещества); знания о биологически активных веществах и их применении; методах изолирования веществ из биологических объектов, пищевой продукции и сырья, лекарственных и агрохимических препаратов и современных подходах инструментального анализа (таких как газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, атомно-адсорбционная спектроскопия, электрофорез) с использованием правильно подобранных детекторов (масс-спектрометрических, электрохимических и др.).

Глава 1. АЛКАЛОИДЫ

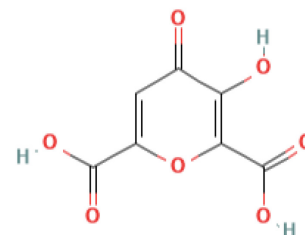
§ 1. Введение

Алкалоиды – класс органических соединений, имеющих как растительное, так и животное происхождение. Их структура разнообразна, но все они содержат азот, как правило, в пяти- или шестичленном гетероцикле, с которым связаны другие кольца. Алкалоиды имеют основной характер – название группы означает «подобный щелочи». Третичный азот в их структуре способен присоединять протон за счет неподеленной пары электронов по типу аммонийных солей



В связи с этим алкалоиды образуют соли с кислотами и в такой форме встречаются в природе. В настоящее время известно порядка десяти тысяч алкалоидов. К ним сохраняется большой интерес в связи с их высокой физиологической активностью и быстротой действия. Алкалоиды применяют в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве. Это и лекарственные препараты, и наркотики, и яды.

Как правило, в растениях присутствует смесь алкалоидов в виде солей органических кислот (чаще яблочной, лимонной и щавелевой) [2]. Но некоторые представители алкалоидов встречаются в растениях и в виде солей специфических кислот, например меконовой.



Меконовая кислота

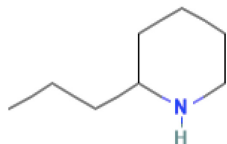
Большинство алкалоидов – кристаллические вещества, в основном бесцветные, без запаха, горькие на вкус. Многие из них оптически активны. Химическое строение алкалоидов разнообразно. Это соединения с одной и несколькими карбоциклическими, гетероциклическими и открытыми углеродными цепями.

§ 2. Классификация

В основе классификации алкалоидов лежит характер углеродно-азотистого цикла молекулы. Наиболее полную классификацию разработал академик А. П. Орехов [2]. В ней алкалоиды разделены на двенадцать групп, большинство которых поделены дополнительно на подгруппы. Кроме углерода, азота, водорода и кислорода молекулы алкалоидов могут содержать, в частности, атомы S, Cl, Br.

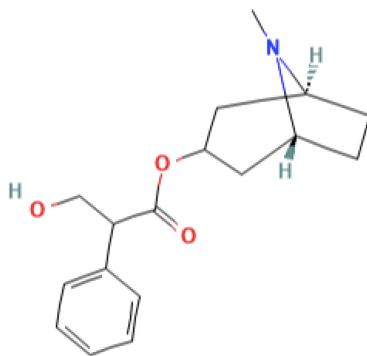
По биологическому воздействию алкалоиды можно разделить на три группы: наркотики, яды и лекарственные вещества.

1. Производные пиридина и пиперидина (лобелин и родственные ему соединения).



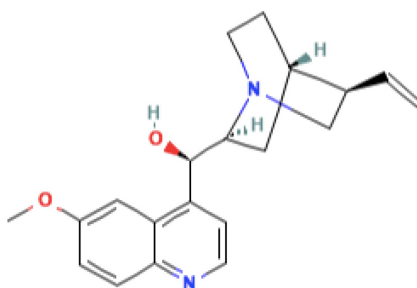
Кониин

2. Производные тропана (атропин, гиосциамин, скополамин, кокаин).



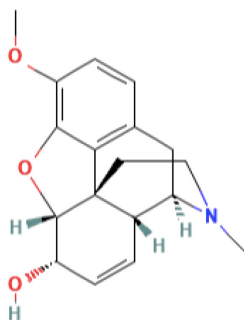
Атропин

3. Производные хинолина (хинин, хинидин, цинхолин).



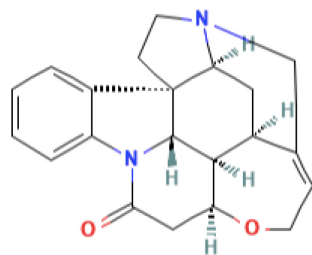
Хинин

4. Производные изохинолина (опийные алкалоиды).



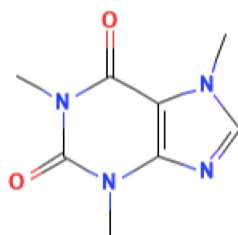
Кодеин

5. Производные индола (физостигмин, стрихнин, резерпин).



Стрихнин

6. Производные пурина (кофеин, теобромин, теофиллин).



Кофеин

§ 3. Идентификация алкалоидов

Для идентификации алкалоидов применяют реакции общие для всей группы и частные, специфичные для того или другого индивидуального вещества, обусловленные особенностями их химических свойств и строения. В основе групповых реакций лежат основные свойства алкалоидов. Алкалоиды образуют простые или комплексные соли с различными кислотами, солями тяжелых металлов, комплексными йодидами и другими веществами. Образующиеся в результате продукты в основном нерастворимы в воде, поэтому данные реакции называют *реакциями осаждения*, а реактивы – *осадительными*.

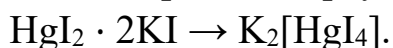
Чаще всего применяют следующие осадительные реактивы [2].

1. Раствор йода в йодиде калия (реактив Бушарда, Вагнера, Люголя)



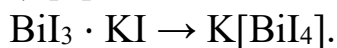
С подкисленным водным раствором солей алкалоидов образует бурые осадки. Реактивы Бушарда, Люголя и Вагнера отличаются лишь разной концентрацией йода и йодида калия.

2. Раствор йодида ртути в йодиде калия (реактив Майера)



В подкисленных или нейтральных растворах образует осадки белого или слегка желтоватого цвета. Реактив осаждает почти все алкалоиды, кроме кофеина и колхицина.

3. Раствор йодида висмута в йодиде калия (реактив Драгендорфа) [3]



С растворами сернокислых и хлороводородных солей алкалоидов образует аморфные и – реже – кристаллические осадки оранжево-красного или красновато-коричневого цвета.

4. Фосфорномолибденовая кислота (реактив Зонненштейна)



Этот реактив – один из наиболее чувствительных. Образует аморфные осадки с желтым оттенком, которые вследствие восстановления молибденовой кислоты через некоторое время приобретают синее и зеленое окрашивание.

5. Фосфорновольфрамовая кислота (реактив Шейблера)



Почти со всеми алкалоидами образует аморфные осадки белого цвета.

6. Свежеприготовленный 10%-ный водный раствор танина в 10%-ном этаноле образует с солями алкалоидов в нейтральной и слабокислой среде осадки белого или желтого цвета.



Пикриновая кислота

7. Пикриновая кислота (1%-ный водный раствор).

Практически со всеми алкалоидами, кроме кофеина, колхицина, кониина, морфина и теоброммина, образует осадки желтого цвета (пикриты). Для идентификации алкалоидов также характерны реакции окрашивания, основанные либо на химической дегидратации, либо на их окислении, либо на конденсации с альдегидами. Все они протекают в присутствии концентрированной серной кислоты, поглощающей воду. Наиболее распространенные реактивы в данном случае: концентрированная серная кислота, концентрированная азотная кислота или смесь кислот (реактив Эрмана); смесь концентрированной серной кислоты и триоксида молибдена $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MoO}_3$ (реактив Фреда); смесь формальдегида и концентрированной серной кислоты $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (реактив Марки) [2].

Все эти реактивы селективны для конкретных алкалоидов. Концентрированная H_2SO_4 окрашивает раствор, содержащий морфин, в бледно-синий цвет, переходящий в красноватый, а при нагревании – в красно-фиолетовый. Концентрированная HNO_3 дает оранжевое окрашивание, переходящее в желтое, а реактив Эрсмана ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) – желтое. Реактив Фреда ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MoO}_3$) – фиолетово-красное, переходящее в зеленое. Реактив Марки ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_2\text{O}$) – фиолетовое, при нагревании переходящее в темно-бурое.

§ 4. Методы определения

Для определения алкалоидов могут быть использованы химические методы (гравиметрия и титриметрия) и физико-химические (в основном фотометрия). Гравиметрический метод применяют чаще всего в анализе лекарственных смесей [4]. Сущность этого метода состоит в определении массы основания алкалоида, выделенного из солей после удаления растворителя. Для этого хлороформные или эфирные экстракты алкалоида в форме основания фильтруют во взвешенную колбу, а растворитель отгоняют. Остаток высушивают до постоянной массы, охлаждают и взвешивают. Массу основания, если необходимо, пересчитывают на массу соли.

Из титриметрических методов наиболее распространен метод, основанный на реакции нейтрализации. Основания алкалоидов титруют кислотой, а соли – соответственно гидроксидами в присутствии органического растворителя, извлекающего основание алкалоида, которое образуется в процессе титрования соли.

В настоящее время Государственной фармакопеей Российской Федерации (ГФ) для определения алкалоидов и в форме оснований, и в форме солей принят метод кислотно-основного титрования в неводных средах [3]. В этом случае неводным растворителем служит ледяная или безводная уксусная кислота, титрантом – перхлорная кислота HClO_4 , а индикатором – кристаллический фиолетовый. Титрование проводят в присутствии ацетона и дихлорида ртути, чтобы устранить влияние на процесс титрования хлорид-иона.

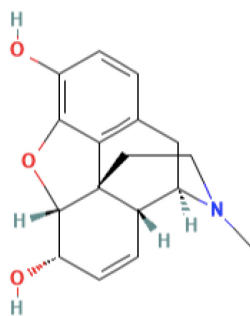
Для количественного анализа образцов, содержащих некоторые алкалоиды, можно применить метод осаждения, используя нитрат серебра, йод и т. д. Например, до включения в ГФ метода неводного титрования

кофеин определяли йодометрически (при осаждении его раствором йода в виде нерастворимого в воде периодида), а избыток йода оттитровывали тиосульфатом натрия [4].

В последние годы в связи с развитием аналитической техники стали широко применять физико-химические методы (хроматографические, фотометрические и т. д.) [3].

§ 5. Наркотические вещества

Морфин вместе со своими многочисленными спутниками содержится в опиумном соке, получаемом из опийного снотворного мака *Papaver somniferum* [2]. Наличие характерных функциональных групп



Морфин

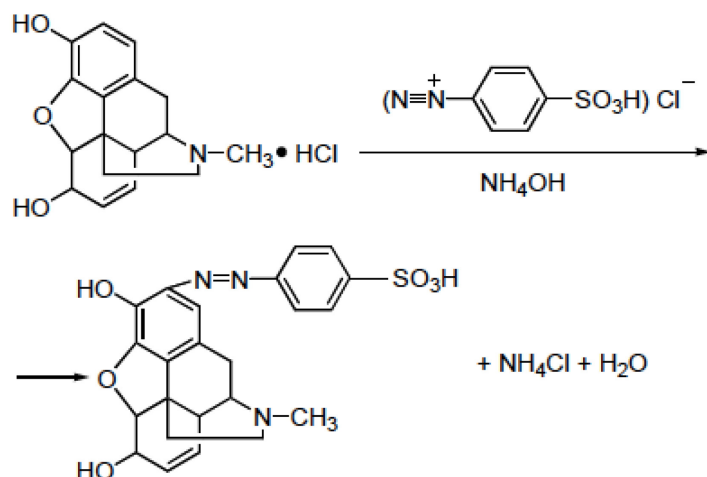
в молекуле морфина (фенольной гидроксидной и вторично-спиртовой) обуславливает возможность образования целого ряда производных, используемых в качестве лекарственных препаратов, например, эфиров, образованных за счет фенольной ОН-группы (кодеин, гидрохлорид этилморфин).

Среди производных морфина в медицине применяют апоморфин, который получают из морфина путем отщепления от него молекулы воды при нагревании. Имея в молекуле N-метильную группу (третичный атом азота), морфин является довольно сильным третичным основанием, способным давать соли с кислотами.

В основу реакций идентификации положены химические свойства, обусловленные наличием фенольного гидроксила в молекуле: с реактивом Марки возникает пурпурное окрашивание, быстро переходящее в сине-фиолетовое (в отличие от кодеина); а раствор аммиака осаждает основание морфина, растворяющееся в избытке NaOH.

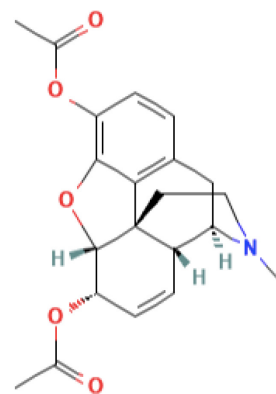
С общеалкалоидными реактивами гидрохлорид морфина образует осадки разного цвета. Наиболее чувствительна реакция с раствором молибдата аммония в присутствии концентрированной H₂SO₄ (фиолетовое окрашивание, переходящее в синее, при стоянии – в зеленое). Эта реакция в ГФ приведена как подтверждающая подлинность препарата. Определение содержания вещества проводят методом кислотно-основного титрования в неводных средах.

Кроме фармакопейных реакций на фенольную группу можно привести реакцию с хлоридом железа (III) – сине-фиолетовое окрашивание, а также реакцию с солями диазония в щелочной среде – с гидроксидом морфина образуется азокраситель



Типичный представитель опиумных алкалоидов – *папаверин*, используемый как противосудорожное средство.

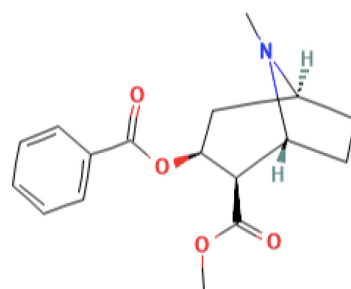
Героин – диацетилпроизводное морфина. Это исключительно опасный наркотик. Изначально героин употребляли в качестве средства против кашля [2]. Но впоследствии он был запрещен, как только выяснилось, что он обладает наркотическим действием.



Героин

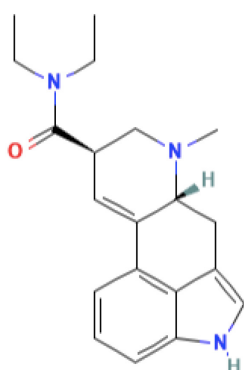
Кокаин – алкалоид, содержащийся в листьях южноамериканского растения коки, растущего на восточных склонах Анд.

Кокаин обладает местным анестезирующим действием и мощным стимулирующим воздействием на центральную нервную систему (ЦНС) человека, вызывающим чувство эйфории. Это первое природное соединение, у которого обнаружена местноанестезирующая активность. Кокаин способен понижать или полностью подавлять возбудимость чувствительных нервных окончаний и тормозить проведение возбуждения по нервным волокнам. В качестве медицинского препарата применяют кокаина гидрохлорид.



Кокаин

При длительном применении кокаин вызывает нарушение функций не только нервной системы, но и желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, органов дыхания.

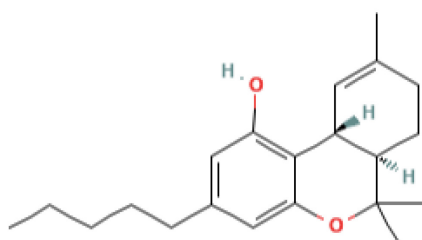


ЛСД

ЛСД (*ЛСД*) – галлюциногенный наркотик. В спорынье – зерновом грибке, паразитирующем на ржи, содержится ряд алкалоидов, в том числе лизергиновая кислота. Впервые ЛСД был синтезирован Альбертом Хофманом в 1938 году [2]. Прием этого наркотика вызывает у людей галлюцинации, продолжающиеся до 24 часов.

Смертельная доза ЛСД для человека при приеме внутрь составляет 0,2 мг/кг. Механизм галлюциногенного действия этого вещества основан на антагонизме ЛСД и серотонина (передатчика возбуждения в ЦНС).

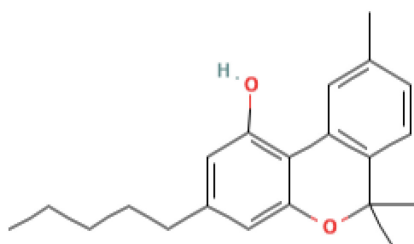
Из *конопли* получают наркотики, которые называют *гашишем* и *марихуаной* (или анашой). Они не являются алкалоидами, но по структуре близки к ним. Гашиш – высушенная смола, выделяемая женскими растениями индийской конопли. Марихуану получают из верхней части индийской конопли.



ТГК

Активный компонент марихуаны – *тетрагидроканнабинол* (ТГК), который содержится в листьях, пыльце и нектаре цветущих соцветий конопли.

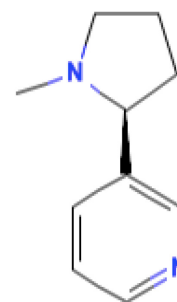
От содержания ТГК зависит сила воздействия растения. Например, гашиш в 6 – 10 раз сильнее марихуаны, так как сок первого более концентрированный. Сегодня ТГК, или синтетический гашиш (каннабинол), производят в фармацевтических лабораториях.



Каннабинол

Каннабинол (6,6,9-триметил-3-пентилбензо[с]хромен-1-ол) – кристаллическое вещество, $t_{пл} = 76 – 77\text{ }^{\circ}\text{C}$, нерастворим в воде, легко растворим в спирте, ацетоне, эфире, петролейном эфире. Ацилируется и алкилируется в щелочной среде по ОН-группе. Каннабинол выделяют из масла индийской конопли [2].

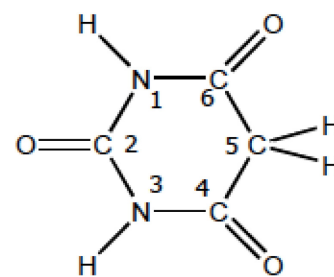
Никотин содержится в листьях табака в форме солей кислот лимонной (цитраты) и яблочной (малаты). Он представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, быстро темнеющую на воздухе, обладающую характерным табачным запахом [3]. Никотин растворим в органических растворителях, обладает основными свойствами, является сильным ядом, действующим на центральную и периферическую нервную систему. Приводит к тяжелым заболеваниям. Никотин в виде соли – сульфата никотина – используют в сельском хозяйстве для борьбы с насекомыми.



Никотин

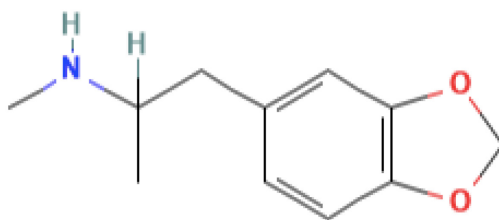
Барбитуровую кислоту (иначе малонилмочевину) получил немецкий ученый Адольф Байер, конденсируя мочевины с малоновой кислотой [2]. Современная модификация синтеза Байера – использование диэтилового эфира малоновой кислоты в присутствии этилата натрия.

Барбитуровая кислота – основа многочисленных современных снотворных, наркотических и противосудорожных средств. Сама она не оказывает снотворного действия. Этой способностью обладают только ее производные. В молекуле барбитуровой кислоты активными являются атомы водорода у углерода в положении (5). Они могут замещаться на различные радикалы. Водород у азота (1) и (3) тоже способен замещаться на радикалы. Кислород у углерода (2) может замещаться на серу и т. д.



Барбитуровая кислота

На основе барбитуровой кислоты получают наркотик «экстази»: метилэ́ндио́ксиметамфе́тамин, MDMA, МДМА, 3,4-метилendioкси-N-метамфетамин.



МДМА

Вопросы для самоконтроля

1. Какой класс органических соединений назван алкалоидами?
2. Что лежит в основе классификации алкалоидов?
3. Назовите общие (групповые) реактивы на алкалоиды.
4. Какие методы применяют для количественного определения алкалоидов?
5. Дайте характеристику алкалоида морфина.
6. Где алкалоиды используют как ненаркотические вещества?
В чем причины наркомании?
7. Дайте характеристику лизергиновой кислоты и галлюциногенного наркотика ЛСД.
8. Назовите и охарактеризуйте наркотические вещества конопли.
9. Охарактеризуйте никотин как наркотическое вещество.

Глава 2. БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

§ 1. Введение

Под *безопасностью продуктов питания* следует понимать отсутствие опасности для здоровья человека при их употреблении как с точки зрения острого негативного воздействия (пищевые отравления и пищевые инфекции), так и с точки зрения опасности отдаленных последствий (канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие) [1]. Иными словами, безопасными можно считать продукты питания, не оказывающие вредного, неблагоприятного воздействия на здоровье настоящего и будущих поколений.

Важнейшие группы чужеродных химических веществ:

- пищевые добавки (красители, консерванты, антиокислители);
- металлы (ртуть, свинец, хром, мышьяк, кадмий, кобальт, олово, никель);
- пестициды и продукты их метаболизма (органические инсектициды, метилбромид);
- микотоксины (афлатоксины, охратоксины, трихотеценовые токсины);
- нитраты, нитриты, полициклические ароматические соединения, стимуляторы роста сельскохозяйственных животных.

§ 2. Пищевые добавки

В настоящее время пищевые добавки прочно вошли в практику производства продуктов питания. Функциональные и технологические свойства пищевых добавок демонстрируют существенную экономическую целесообразность их использования для коррекции и достижения желаемого уровня свойств, а также сохранения качества пищевых продуктов. Пищевые добавки различны по своим технологическим функциям. Особого внимания требуют опасные для человека пищевые добавки [5].

Классификация пищевых добавок. Пищевые добавки можно разделить на несколько наиболее важных групп. *Первая группа* – вещества, регулирующие вкус продукта (ароматизаторы, вкусовые добавки, подслащивающие вещества – заменители сахара и подсластители, кислоты

и регуляторы кислотности) [6]. *Вторая группа* – вещества, улучшающие внешний вид продукта (красители, отбеливатели, стабилизаторы окраски). *Третья группа* – вещества, регулирующие консистенцию и формирование текстуры (загустители, гелеобразователи, стабилизаторы, эмульгаторы, разжижители и пенообразователи). *Четвертая группа* – вещества, повышающие сохранность продуктов и благодаря этому увеличивающие сроки их хранения (консерванты, антиоксиданты, влагоудерживающие агенты и пленкообразователи).

Кодировка «Е»:

1) E1 – красители. Именно они придают многим продуктам красивый, насыщенный цвет;

2) E2 – консерванты. Их добавляют в продукты с большим сроком хранения. Благодаря консервантам производитель существенно увеличивает срок годности товара. Консерванты подавляют рост микроорганизмов, плесневых грибов;

3) E3 – антиокислители. Значительно замедляют процесс окисления и вместе с консервантами способствуют продлению сроков годности продуктов;

4) E4 – стабилизаторы. Сохраняют консистенцию и внешний вид продукта (желатины, пектины, крахмалы, камеди);

5) E5 – эмульгаторы. Благодаря им сохраняется структура продукта. Эмульгаторы добавляют в такие продукты, как сливочное масло, майонез, шоколад;

6) E6 – усилители вкуса и запаха. Именно из-за них привычный продукт кажется особенно вкусным и ароматным;

7) E7 и далее – другие добавки. Например, антибиотики, глазирующие агенты, улучшители хлеба.

По происхождению пищевые добавки можно разделить:

1) на *натуральные* – природного происхождения;

2) *идентичные натуральным* – свойства остаются теми же, что и у натуральных, однако произведены такие добавки в лабораторных условиях;

3) *синтетические (искусственные)* – синтезированы в условиях лаборатории и в природе не существуют.

Пищевые добавки по характеру воздействия на организм человека можно классифицировать как *полезные; не оказывающие влияния; вредные*.

Запрещенные пищевые добавки. В Российской Федерации запрещена добавка E121. Полное ее название – «цитрусовый красный 2». Она относится к пищевым красителям. E121 представляет собой порошок. Палитра этого красителя – от желтого цвета до насыщенного красного. E121 добывают из каменноугольной смолы, краситель нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях. Благодаря этому его часто использовали в производстве алкогольных и безалкогольных напитков, йогуртов и коктейлей [5].

Добавка E123 – амарант, азокраситель темно-красного цвета. Амарант является анионным красителем и позволяет создавать палитру цветов от синего до пурпурного. До 1976 года E123 широко применяли в пищевой промышленности. Например, в смесях для приготовления желе, в сухих завтраках, безалкогольных напитках. Употребление этой добавки может вызвать воспаление слизистой дыхательных путей, сыпь и нарушает работу почек, печени и репродуктивной системы.

Краситель E127 – эритрозин, синтетический ксантеновый краситель. Представляет собой красный порошок, гранулят. В процессе метаболизма эритрозина возможно частичное отщепление йода, что приводит к заболеваниям щитовидной железы и онкологии. В Российской Федерации данный краситель запрещен, а в странах Евросоюза разрешен.

Искусственный краситель E128 (красный 2G) является канцерогеном. Кроме того, он действует на нервную систему: вызывает нарушение координации, памяти, состояние общего недомогания [7].

Пищевая добавка E154 (коричневый FK) относится к пищевым красителям синтетического происхождения, в природе не встречается. Токсична, запрещена в Российской Федерации и странах Евросоюза.

Стоит также отметить следующие добавки:

1) улучшитель хлебопекарный E924a (бромат калия) – канцероген; оказывает токсическое действие на мочевыделительную систему. Относится к запрещенным;

2) улучшитель хлебопекарный E924b (бромат кальция) – токсичен для слизистых оболочек и кожного покрова человека, вызывает стремительный рост злокачественных опухолей. Относится к запрещенным;

3) добавки E103, 105, 125, 126, 127, 130, 131, 142, 152, 210, 213 – 215, 330, 447 вызывают образование злокачественных опухолей;

4) добавки E180, 230, 231, 232, 239, 311, 313, 900, 901, 902, 904 вызывают сильнейшие аллергические реакции;

5) добавки E171 – 173, 320 – 322 провоцируют развитие болезней печени и почек;

6) добавка E211 в случае превышения суточной дозы потребления оказывает токсическое воздействие на почки и печень, провоцирует образование опухолей, может вызывать аллергию.

В Российской Федерации разрешены красители E143 (зеленый прочный FCF), E152 (уголь), E181 (танины пищевые), запрещенные в странах Евросоюза.

Определение бензойной, сорбиновой и салициловой кислот, а также эфиров п-оксибензойной кислоты (метилового, этилового, пропилового, бутилового). Пищевые продукты с низким содержанием жира обрабатывают следующим образом: раствор ацетата аммония, уксусной кислоты и метанола при рН, который предотвращает диссоциацию слабых кислот (таких как бензойная), используют для экстрагирования интересующих веществ в ультразвуковой бане [1]. Мутные растворы осветляют и фильтруют с помощью мембранного фильтра. Прозрачные растворы требуют только фильтрации. В случае более сложных матриц приходится выполнять другие операции по экстрагированию. Могут потребоваться твердофазное или жидкостно-жидкостное экстрагирование.

Экстрагирование из жирных продуктов можно производить после нанесения образца на слой силикагеля в стеклянной колонке. Элюирование осуществляют смесью гептана, уксусной кислоты, изопропилового эфира после подкисления серной кислотой.

Можно проводить экстракцию из консервантов водой. Очистку от жира осуществляют органическими растворителями (гексаном или петролейным эфиром).

Мешающие вещества (белки, наполнители) из полученных экстрактов удаляют осаждающими растворами – реактивами Карреза, после чего проводят центрифугирование. Осадок декантируют и отбрасывают, а надосадочный водный раствор оставляют для анализа. Для концентрирования и извлечения анализируемых веществ водный

раствор пропускают через патроны твердофазной экстракции (ТФЭ), например Диапак С16.

Определение проводят методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и капиллярного электрофореза (КЭ). Наиболее подходящий метод анализа этого класса веществ – ВЭЖХ, поскольку он дает возможность обнаруживать широкий спектр соединений. Для подтверждения правильности идентификации можно использовать газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС), но необходима предварительная дериватизация, которая может привести к количественным потерям аналита [1]. Метод ВЭЖХ представляется более простым в исполнении. Может применяться обнаружение аналитов на индивидуальных длинах волн или селективное обнаружение по способности к флуоресценции (для алкиловых эфиров *n*-оксибензойной кислоты). Для регистрации флуориметрическим детектором (ФЛД) тоже требуется дополнительное получение производных (бензоилирование). Разделение, как правило, проводят на колонках с обращенной фазой С18. Подвижной фазой служит 5 мМ раствор ацетата аммония с рН 3,8 и ацетонитрил. Для детектирования используют спектрофотометрический и диодно-матричный детекторы (ДМД). Длины волн – 260 и 235 нм.

При пользовании системой КЭ возможно параллельное обнаружение аспартама, ацесульфамма, сахарина и цикламата [1]. Соблюдение требований к подготовке образца не столь существенно, как при работе с высокоэффективным жидкостным хроматографом, поскольку влияние матрицы образца может быть частично устранено регулируемым режимом введения.

§ 3. Токсичные элементы и тяжелые металлы

Токсичные элементы и тяжелые металлы составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении группу веществ. Обычно рассматривают 14 элементов: Hg, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Al, Be, Fe, Cu, Ba, Cr, Tl [1]. Поскольку металлы в пищевых продуктах находятся в связанном состоянии, непосредственное их определение невозможно. Поэтому первоначальная задача химического анализа тяжелых металлов – удаление органических веществ (минерализация) [8]. Ее рекомендуют проводить при определении Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, As.

Большинство методик определения токсичных элементов основано на использовании атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [1]. Для определения Hg в пищевой продукции официально признанным и в России, и за рубежом является *метод холодного пара*.

Пламенная ААС предложена для определения Pb (II), Cd (II), Co (II), Sn (II, IV), Cu, Fe и Zn.

Прямой анализ твердых и жидких образцов, позволяющий без предварительной пробоподготовки определять Al, Cd, Pb в рисе и пиве, возможен методом ААС с электротермической атомизацией в графитовой кювете (ЭТ-ААС). Этот же прием, только с предварительной минерализацией проб азотной кислотой и солюбилизацией гидроксидом тетраметиламмония, использован для определения As, Cd, Pb в рисе. Методом ЭТ-ААС возможно прямое определение Cd, Pb и Cr в некоторых продуктах питания.

Широко используют прямое определение Hg в твердых и жидких пробах методом ААС на анализаторе с пиролитическим модулем.

§ 4. Пестициды

В связи с непрерывным ростом численности населения средства защиты растений всё интенсивнее применяют в сельском хозяйстве. Их используют для увеличения объемов и качества сельскохозяйственных культур. В 2015 – 2019 годах лидерами по объему потребления пестицидов были (в порядке убывания): Китай, США, Аргентина, Таиланд, Бразилия, Италия, Франция, Канада, Япония, Индия. Большая часть распыляемых пестицидов поражает нецелевые растения и живые организмы. В экосистемах остаются и исходные вещества, и продукты их трансформации. Они способны оказывать крайне негативное влияние на организм, а именно: приводить к повреждению тканей и клеток, мутациям, развитию онкологических заболеваний и различным физиологическим нарушениям [9]. Некоторые представители пестицидов, например хлорпирифос, генотоксичны. Вода, воздух и продукты питания – основные источники попадания пестицидов в организм человека и животных.

Определение пестицидов в связи с их количеством и разнообразием физико-химических свойств стало сложной задачей. Пестициды

классифицируют в соответствии с химической структурой, происхождением (химические и биопестициды) и целевым организмом (инсектициды, гербициды, фунгициды, моллюскоциды и т. д.). Для химика-аналитика принципиален первый вариант классификации, так как именно структура определяет выбор метода пробоподготовки и последующего определения аналитов. Основные классы пестицидов: хлорорганические (ХОП), фосфорорганические (ФОП), карбаматы, неоникотиноиды и пиретроиды [10]. Гербициды дополнительно классифицируются на хлорацетанилиды (амиды, хлорацетамиды), нитрилы, динитроанилины, феноксикислоты, производные пиридина, триазолы, фенилмочевины, сульфонилмочевины, пиридазины и пиридазины. Чаще всего в настоящее время используют ФОП, карбаматы, пиретроиды, никотиноиды и триазолы. До начала 80-х годов интенсивно применяли ХОП.

Некоторые пестициды отличаются высокой стойкостью в ООС и плохо поддаются химическому, физическому и биологическому разложению. Они способны длительное время сохраняться в воде, почве, растениях и живых организмах. Сорбция пестицидов твердыми частицами обуславливает их недоступность для поглощения и разложения, перемещение в процессе эрозии с частицами почвы. В процессе фотолиза, гидролиза или микробной дегградации могут образовываться продукты более токсичные, мобильные в ООС и устойчивые к дальнейшему разложению. Осадочные отложения водоемов могут становиться резервуарами ксенобиотиков в водной среде. Важная характеристика пестицидов – гидрофильность/гидрофобность, с ростом гидрофильности их адсорбция снижается (среди полярных соединений могут быть и исключения).

Поверхностный сток – основной источник загрязнения рек пестицидами, выщелачивание же может привести к загрязнению подземных вод. Исследование воды подземных источников показало высокий уровень содержания в ней продуктов трансформации пестицидов. Поведение пестицидов в воде обусловлено их растворимостью, летучестью, устойчивостью к абиотическому и биотическому разложению, рН и температурой. Повышение температуры приводит к увеличению скорости сольubilизации, адсорбции, испарения и биологической дегградации. Высокое содержание в воде водоносного горизонта твердого органического углерода приводит к увеличению сорбции пестицидов.

Пестициды и продукты их трансформации поглощаются водными организмами активным путем через питание, пассивным – через кожу и жабры. В растения перенос может происходить пассивно из воды или воздуха листьями, а также активно из воды корнями. Всё это приводит к биоконцентрации и биоаккумуляции пестицидов в ООС и организме животных. Чрезмерное использование и неправильный выбор пестицидов в итоге приводят к высокому содержанию исходных соединений и продуктов их трансформации в продовольственном сырье и продукции.

Смена поколений пестицидов. Серу и мышьяк с древних времен использовали как инсектициды. Пиретрум, чеснок и табак применяют в сельском и складском хозяйстве и сейчас.

Отсчет поколений пестицидов начинается с ртутьорганических соединений, впервые примененных в Германии в 1913 году в качестве протравителей семян. К пестицидам первого поколения относят синтетические инсектициды органического происхождения, появившиеся после Первой мировой войны. Перед Второй мировой войной стали широко использовать различного рода эфиры роданистоводородной кислоты.

После Второй мировой войны стали активно применять пестициды второго поколения: ХОП, ФОП и карбаматы.

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) стал первым и наиболее известным применяемым ХОП (синтезирован Отмаром Цайдлером в 1874 году). За его внедрение руководитель лаборатории фирмы «Гейги» был удостоен звания лауреата Нобелевской премии в области физиологии и медицины. Не менее известен пестицид Линдан (γ -ГХЦГ). Хлорорганические пестициды оказывают негативное воздействие на живые организмы. В настоящее время их применение запрещено в большинстве развитых стран, но их продолжают использовать в Юго-Восточной Азии. Они отличаются чрезвычайной стойкостью и мигрируют в другие регионы в результате циркуляции воды и переноса морскими течениями. Хлорорганические пестициды были обнаружены во всех исследованных с 2000 по 2017 год образцах морских организмов, отобранных в Японском, Беринговом и Охотском морях. Наибольшее накопление ХОП характерно для морских млекопитающих и птиц, занимающих вершину трофической пирамиды. Токсичность ФОП и карбаматов меньше, чем у ХОП, и зависит от их структуры. Карбаматы,

в свою очередь, менее токсичны, чем ФОП. Гербицид 2,4-Д используют и сейчас.

В качестве альтернативы ХОП был начат синтез ряда эфиров тиофосфорной кислоты. Фосфорорганические пестициды были синтезированы в 1930 году в лаборатории Шрадера в Германии. Особо токсичные представители ФОП (табун, зарин и зоман) были использованы в качестве отравляющих веществ (ОВ) при подготовке к химической войне.

Карбаматные гербициды были открыты британскими учеными в 1945 году. Вскоре после этого карбаматные инсектициды были получены в Швейцарии, а в 1950 – 1955 годах в США появились производные мочевины, фунгициды каптан и глиодин, был внедрен малатион (карбофос). Гербициды классов сим-триазинов и четвертичных аммониевых оснований появились в 1955 – 1960 годах [11]. Хлорированные сим-триазины (симазин, атразин, цианазин) были разработаны фирмой «Смба-Гейги».

Третье поколение пестицидов – это в основном синтетические пиретроиды и гормональные препараты. Их особенность заключается в высокой инсектицидной активности и при этом незначительной устойчивости в ООС. Начало активного производства и применение пиретроидов относится к концу 70-х годов.

Классификация пестицидов. Выделяют две основные группы пестицидов: *химические* и *биопестициды*. Химические в основном имеют синтетическое происхождение, биопестициды получают из природных источников (животные, растения, бактерии, некоторые минералы).

Химические пестициды по происхождению делят на большое количество групп и подгрупп. Биопестициды: микробиологические (бактериофаги, бактерии, дрожжи и грибы); биохимические (природные нетоксичные вещества, например: феромоны насекомых, растительные экстракты) и «встроенные» средства защиты растений (вырабатываются растениями из генетического материала). Биопестициды более безопасны для животных, но при этом селективны по отношению к целевым вредителям.

По целевому организму выделяют: гербициды (целевые организмы – растения), инсектициды (насекомые), фунгициды (грибы), зооциды (теплокровные животные), нематоциды (нематоды), моллюскоциды (моллюски), альгициды (водоросли), бактерициды (бактерии).

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) классифицирует пестициды в соответствии со значением острой токсичности (ЛД₅₀, мг/кг): Ia – чрезвычайно опасные, Ib – очень опасные, II – умеренно опасные, III – малоопасные, IV – маловероятно представляющие опасность, а Агентство по охране окружающей среды США выделяет четыре класса опасности [10].

В силу объективных причин отказаться от применения пестицидов и предотвратить их попадание в ООС не представляется возможным. Поэтому необходим поиск новых эффективных и безопасных средств защиты растений, а также ответственное обращение с пестицидами более ранних поколений.

Пробоподготовка при определении пестицидов. Основные процедуры при подготовке проб для определения остаточных содержаний пестицидов: экстракция, очистка полученных экстрактов, выпаривание и перерастворение. Выбор пробоподготовки зависит от свойств анализируемых образцов и самих аналитов, а кроме того, от метода последующего анализа.

Экстракция растворителем наиболее универсальна для твердых матриц. В твердо-жидкостной экстракции (ТЖЭ) используют чаще всего ацетонитрил, ацетон, этилацетат и метанол. Зачастую в анализе таких сложных матриц, как продукты питания и биологические образцы, одной ТЖЭ недостаточно и необходима последующая очистка экстрактов. В случае жидких проб применяют жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ). Эти процедуры сложно автоматизировать, а большинство применяемых органических растворителей токсичны.

Более экологична сверхкритическая жидкостная экстракция (СФЖЭ). Для извлечения пестицидов используют сверхкритические жидкости: сверхкритические CO₂ и H₂O. Сверхкритические флюиды обладают сольватирующей способностью жидкостей, но при этом легче диффундируют вглубь образца как газы. Сверхкритическая жидкостная экстракция отличается высокой эффективностью, ее также сложно автоматизировать. Кроме того, она предполагает высокие затраты на оборудование и техническое обслуживание.

Ускоренная экстракция растворителем (ASE) позволяет повысить растворимость аналитов за счет снижения вязкости растворителей при повышении температуры, увеличивает диффузию, соответственно, требует меньше растворителя и позволяет автоматизировать процессы,

но имеет и существенный минус – высокую стоимость оборудования. Кроме того, для термолабильных пестицидов необходимо учитывать температурные условия, так как увеличение температуры может привести к их разложению. Необходимо также учитывать и увеличение совместной экстракции мешающих компонентов матрицы, например каротина и углеводов. Микроволновая экстракция благодаря локализованному нагреву матрицы и давлению более селективна.

В некоторых случаях для получения аналитико-активных форм соединений необходима стадия дериватизации.

Чаще всего в анализе сложных матриц после экстракции требуется очистка. Это обусловлено требованиями метода анализа, а именно необходимостью устранения или хотя бы снижения матричных помех для дальнейшего селективного и чувствительного определения. Матричный эффект (МЭ) проявляется, как правило, в подавлении ионизации аналитов экстрагируемыми совместно с ними компонентами матрицы.

При использовании тандемного масс-спектрометрического детектирования МЭ – критический фактор. Максимальный МЭ отмечен для образцов с высоким содержанием сахара и низким содержанием воды. Среди пестицидов наибольший МЭ наблюдается при определении ФОП, что связано с наличием в структуре молекул групп P=S или P=O, способствующих их адсорбции активными участками инжектора. За ним следуют тирам и дифеноконазол. Таким образом, МЭ можно нивелировать, регулируя значение pH и содержание сахара.

Твердофазную экстракцию используют в основном при определении пестицидов в жидких образцах. Очень важен выбор подходящего сорбента: первичного вторичного амина (PSA), оксида алюминия, флорисила, C18, диола, анионо- или катионообменника, диоксида кремния, графитированного углерода, гидрофильно-липофильного балансного сорбента (HLB) [10]. Предложена также твердофазная микроэкстракция (МТФЭ) – метод предварительного концентрирования образца на поверхности волокон. Она селективна и не требует использования дополнительных растворителей.

Для очистки экстрактов эффективны HLB-картриджи для ТФЭ на основе сополимера дивинилбензол-N-винилпирролидона. ТФЭ-картриджи с адсорбентами двух типов, например, графитированная сажа с PSA или модифицированный аминопропилем силикагель, могут одновременно очищать экстракт от пигментов, углеводов и стероидов.

Дисперсионный вариант ТФЭ (ДТФЭ) позволяет использовать меньше растворителя, при этом эффективность очистки очень высока. В ДТФЭ применяют магнитные наночастицы, покрытые полистиролом, и полимеры с двойным молекулярным отпечатком.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) основана на использовании тройной системы растворителей: водного раствора, содержащего аналиты; не смешивающегося с водой экстрагента и дисперсионного растворителя, смешивающегося как с водой, так и с экстрагентом. Экстракционные и диспергирующие растворители одновременно быстро вводят в жидкую пробу с помощью шприца, в результате образуется микроэмульсия – аналит извлекается каплями, затем его центрифугируют и далее проводят анализ.

Наиболее универсальна пробоподготовка дисперсионной твердофазной экстракции QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – «быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный») [10]. Она включает в себя экстракцию органическим растворителем (небольшим объемом), разделение при добавлении солей и очистку. В оригинальном методе смесь экстракта с ацетонитрилом, PSA и безводным $MgSO_4$ встряхивают вручную или центрифугируют. Добавление сорбента C18 совместно с PSA приводит к улучшению очистки, графитированная сажа снижает содержание хлорофилла и каротиноидов, а использование буфера предотвращает разложение некоторых пестицидов. Для образцов с высоким содержанием жира применяют более эффективные сорбенты: ZrO_2 , модифицированный силикагелем, высокоэффективен для удаления липидов.

Если влияние матрицы не удается устранить, то используют метод добавок или изотопно-меченые внутренние стандарты. Но необходимо учитывать, что структурные аналоги не гарантируют правильности, а изотопно-меченые могут оказаться коммерчески недоступными и очень дорогими. Перспективный прием нивелирования МЭ – простое разбавление анализируемой пробы сверхчистой водой, но оно предполагает использование в анализе масс-спектрометрии высокого разрешения (МС-ВР). Очень востребованы в пробоподготовке в настоящее время простые экологичные подходы, сочетающие одновременно извлечение, концентрирование и очистку.

Определение пестицидов. Максимально допустимые уровни (МДУ) пестицидов в ООС и продуктах питания имеют крайне низкие

значения (в некоторых случаях на уровне 10 – 50 нг/г, для детского питания меньше). Зачастую требуется их определение на уровне чувствительности метода. Поэтому основная задача при разработке методик – снижение значений пределов определения. Кроме того, необходимы методики одновременного определения широкого спектра действующих веществ препаратов. Наиболее подходящие методы для определения ХОП (летучие и липофильные соединения) – газовая хроматография (ГХ) с электронно-захватным (ЭЗД) и пламенно-ионизационным (ПИД) детектированием, а также ГХ-МС и ГХ-МС/МС [10]. Возможно использование ВЭЖХ, но она требует в таком случае предварительной дериватизации (возможны количественные потери аналитов).

Фосфорорганические пестициды, карбаматы, синтетические пиретроиды, неоникотиноиды, триазины и триазолы, производные имидазола более полярны. Для них подходит ВЭЖХ и КЭ, хотя для определения ФОП применяют и ГХ.

Иммуноферментный анализ (ИФА) – скрининговый метод. Он подходит для определения пестицидов, но в случае обнаружения требуется подтверждение результата.

Для определения N-метилкарбаматов (умеренно полярны и термостабильны) больше подходят методы на основе ВЭЖХ, чем ГХ.

Неоникотиноиды (имidakлоприд, ацетамиприд, нитенпирам, тиаметоксам, тиаклоприд, клотианидин и динотефуран) отличаются высокой растворимостью в воде, их извлекают ацетонитрилом, ВЭЖХ эффективнее для их определения, чем ГХ.

Фосфорорганические пестициды – летучие соединения, но они термически стабильны, поэтому их можно определять с использованием ГХ и ВЭЖХ.

В процессе фоторазложения, окисления, гидролиза или метаболизма в живых организмах пестициды образуют продукты, как правило, более полярные, чем исходные соединения. Для их определения подходит ВЭЖХ с различными вариантами детектирования: ФЛД, МС, ультрафиолетовым (УФ), ДМД.

На сегодняшний день разработано очень большое количество методик определения пестицидов на основе ГХ и ВЭЖХ. При этом более быстрое разделение аналитов и низкие пределы определения пестицидов и продуктов их разложения обеспечивает ультравысокоэффективная

жидкостная хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (УВЭЖХ-МС/МС).

Разрабатываемые УВЭЖХ-МС/МС-методики позволяют одновременно определять пестициды, антибиотики, гормоны, седативные препараты, микотоксины и другие загрязнители органической природы и продукты их трансформации [12].

Еще большие возможности дает масс-спектрометрия высокого разрешения (МС-ВР). Это связано с возможностью более точного определения масс. Для определения и исходных соединений, и их метаболитов наибольший интерес также представляет ВЭЖХ-МС-ВР.

Масс-спектрометрия высокого разрешения (времяпролетная и Orbitrap) позволяет осуществлять сбор полноспектральных данных с высокой точностью и подходит и для скрининга, и для подтверждающего анализа.

Химические сенсоры и биосенсоры нашли широкое применение в анализе «на месте». Они отличаются экспрессностью анализа, простотой использования и доступностью.

§ 5. Нитраты и нитриты

Среди методов определения нитратов в продуктах основное место занимают физико-химические: спектрофотометрия, хроматография, электрохимия и хемилюминесценция.

Спектрофотометрические методы определения нитратов можно разделить на четыре группы, основанные [1]:

- 1) на нитровании ароматических органических соединений (особенно фенолов);
- 2) окислении органических соединений;
- 3) восстановлении нитрат-ионов до нитрит-ионов;
- 4) поглощении нитратов в УФ-области спектра. Получаемые соединения имеют максимум светопоглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Давно известен метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), сущность которого заключается в нитровании органических соединений ароматического ряда – бензола и его производных – в присутствии серной

кислоты; разделении их с помощью колонки, заполненной специальными сорбентами; испарении и количественном определении нитропроизводных пламенно-ионизационным детектором или детекторами электронного захвата.

Газохроматографический метод определения нитратов обладает высокой чувствительностью и достаточной точностью. Недостаток метода – влияние на результаты анализа сопутствующих веществ. Наличие галогенидов приводит к занижению результатов анализа, а загрязненность серной кислоты нитратами – к их завышению, причем оба влияния значимы и не поддаются оценке.

Наиболее распространен для анализа воды и водных экстрактов пищевых продуктов *потенциометрический (ионометрический) метод* определения нитратов, основанный на измерении потенциала, возникающего на мембране ионоселективного электрода при погружении последнего в раствор, содержащий нитрат-ионы. Чувствительность и избирательность метода зависят от свойств нитрат-селективного электрода, точнее, обусловлены свойствами его мембраны.

В настоящее время разработан также ряд быстрых *полуколичественных тест-методов*, которые позволяют с достаточной точностью определять содержание нитрат-иона в большом количестве проб без использования сложного оборудования.

§ 6. Диоксины и полихлорированные бифенилы

Диоксины – высокотоксичные соединения, являющиеся кумулятивными ядами, образующиеся преимущественно при сжигании мусора. Они устойчивы к биоразложению и способны накапливаться в ООС, в том числе в растительном сырье для производства кормов и пищевой продукции. Аккумуляция диоксинов в животном сырье обусловлена их хорошей растворимостью в липидах (особенно животного происхождения), где они сохраняются в течение длительного времени.

Диоксины и полихлорированные бифенилы (ПХБ), так же как некоторые пестициды, включены в список запрещенных веществ Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях (СОЗ) [13]. В большинстве своем диоксины и ПХБ образуются в качестве побочных продуктов технологических и спонтанных процессов горения, однако

есть подтверждения возможности биологического образования диоксинов и хлорфенолов в донных отложениях и почвах.

Проблема загрязнения животноводческой продукции диоксинами и диоксиноподобными соединениями остается актуальной в связи со стихийностью механизма их образования при возникновении пожаров на территориях, подвергавшихся обработке хлорорганическими соединениями.

Наиболее перспективные методы выделения диоксинов из пищевой продукции – ускоренная экстракция растворителями и экстракция, стимулированная микроволновым полем с последующим анализом экстрактов с помощью ВЭЖХ, многомерной ГХ или ГХ-МС [1].

Высокая чувствительность и селективность определения, а также высокая воспроизводимость определения обеспечиваются с помощью МС высокого разрешения. Дифференциация отдельных изомеров в смесях достигается с помощью высокого разрешения.

Работа по анализу диоксинов сопряжена с большими трудностями – методическими и техническими [9]. Для получения надежных результатов необходимо, чтобы поддерживалась высокая чистота лабораторных помещений, по крайней мере на уровне, требуемом при проведении работ по геномной инженерии. Кроме того, необходимо применение специальных высокочистых органических растворителей, неорганических кислот, адсорбентов и других химически чистых реактивов и материалов.

Проблема глобального загрязнения окружающей среды ПХБ связана в первую очередь с промышленной переработкой отходов (мусоросжигательные заводы), сжиганием топлива (древесины, угля или нефти) и производством ряда синтетических соединений, используемых в промышленности и сельском хозяйстве (например, ХОП). Интересная особенность ПХБ – их одновременное присутствие с диоксинами. Если в пищевом продукте есть диоксины, то обязательно будут присутствовать и ПХБ (обратной зависимости нет). Для определения ПХБ и диоксинов используют идентичные методы.

§ 7. Полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) образуются при различных термических процессах, в частности при копчении

продуктов в процессе пиролиза древесины. Еще один путь поступления ПАУ в продукты питания – загрязнение воздуха, почв и воды промышленными предприятиями и автомобилями. Полициклические ароматические углеводороды химически устойчивы, могут долго мигрировать из одних объектов в другие, попадая в трофическую цепь, и в результате обнаруживаются в продуктах, не подвергавшихся процессу копчения.

Один из наиболее активных ПАУ – бенз[а]пирен [14]. Он обнаружен в хлебе, овощах, фруктах, растительных маслах, а также обжаренном кофе, копченостях и мясных продуктах, поджаренных на древесном угле. В настоящее время для определения ПАУ используют различные хроматографические методы. Большинство существующих отечественных методик определения бенз[а]пирена и других ПАУ в пищевых продуктах базируется на методе ВЭЖХ с флуоресцентными или УФ-детекторами. Активно развивается и внедряется в практику метод ГХ-МС. Разработаны библиотеки с эталонными масс-спектрами более чем для 210 тыс. веществ при использовании метода ионизации электронным ударом. Масс-спектры ПАУ практически идентичны, несмотря на то что соединения принципиально отличаются строением. Идентификация отдельных ПАУ методом ГХ-МС требует соответствия масс-спектра и времени удерживания.

Оптимальна для исследования ПАУ тандемная жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ЖХ-МС/МС). Режим селективного ионного детектирования исключает возможность ложноположительных результатов в случае присутствия в пробах веществ, дающих перекрестные сигналы. Режим мониторинга дочерних ионов дает возможность идентификации искомого соединения при совпадении их молекулярных масс. Проблема идентификации решается использованием специализированных хроматографических колонок. Обычно экстрагируют ПАУ из пробы пищевого продукта гексаном [1]. Чтобы исключить извлечение в анализируемую пробу других органических загрязнителей, дающих ложноположительные результаты при использовании неселективного детектора, применяют достаточно специфичные процедуры пробоподготовки, например, очищают пробу методом колоночной хроматографии на колонке с силикагелем или сефадексом. Другой широко используемый метод очистки – ТФЭ.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие существуют основные группы химических веществ, чужеродных при оценке безопасности пищевых продуктов?
2. Какие методы используют для определения токсичных элементов?
3. Как классифицируют пестициды?
4. Каковы основные методы определения пестицидов в пищевых продуктах? В чем заключается их сущность?
5. Перечислите методы определения нитратов. Что лежит в основе каждого из них?

Глава 3. ЯДЫ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ЯДОВИТЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 1. Введение

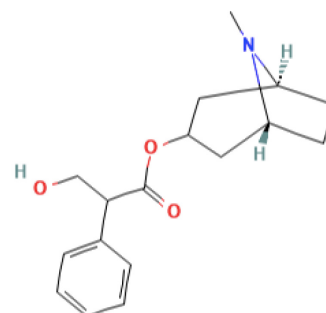
Яды при воздействии на живой организм способны вызвать отравление или привести к смерти. Принадлежность веществ к группе ядов условна. Их действие обусловлено взаимодействием с клеточными структурами, входящими в состав тканей организма. Яды приводят к нарушению процессов окисления, ферментирования, передачи нервных импульсов и т. д. По происхождению яды делят на *растительные, животные, минеральные* и *продукты химического синтеза*. Они проникают в организм человека в основном через органы ЖКТ и дыхания. Выводятся из организма почками, кишечником и др.

§ 2. Яды растительного происхождения

Ядовитые растения, как правило, горькие на вкус и обладают неприятным запахом. Яды неравномерно распределены в частях растения. У некоторых видов опасны кора и плоды, а листья и цветки безвредны, у других опасны только цветки, у третьих – листья. У многих растений ядовитые вещества преобладают в корнях и корневищах.

Анчар – дерево яда [2]. Его сок – стрелочный яд в Восточной Азии. Алкалоид, содержащийся в соке анчара, – **антиарин**, сердечный гликозид (т. е. сильнодействующий на сердечную мышцу), близкий по структуре к **строфантину**, содержащемуся в наперстянке. Если после остановки сердца при отравлении антиарином прошло 2 – 3 минуты, то восстановить его сокращение невозможно. Близкие по действию сердечные яды **дигитоксин** и **конваллятоксин** содержатся в наперстянке и майском ландыше. Они представлены наиболее широко в лютиковых, маковых, молочайных, ластовневых, кутровых, пасленовых, норичниковых, ароидных семействах.

Красавка и белена. В дурмане, скополии и других пасленовых содержится **атропин** (назван по имени греческой богини судьбы Атропос).

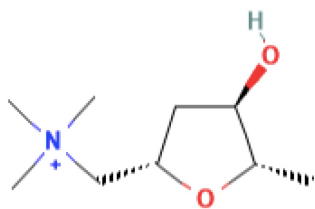


Атропин

Наряду с ним в красавке, белене, дурмане, скополии содержится скополамин, химически близкий к атропину.

Кураре. Название происходит от индейского слова «пулари» (в пер. «убивать птицу»). В Южной Америке этим ядом смазывали стрелы, применяемые на охоте и войне. Яд кураре добывают из растений стрихнос и хондродендрон. Яд кураре парализует практически все мышцы.

Аконитин. Яд «голубого лютика» аконитин в древние времена называли «ядом Цербера». Стрела, пропитанная ядом аконита, мгновенно поражала слона. Практически все виды лютиков ядовиты. Аконитин – универсальный нервно-паралитический яд. Он поражает нервную систему, причем возбуждение сменяется последующим параличом, сопровождающимся остановкой дыхания.



Мускарин

Мускарин. Ядовитые вещества содержатся в некоторых грибах, например в мухоморе и бледной поганке. В бледной поганке содержится яд, состоящий из шести компонентов: фаллоидина, фаллоина, фаллоцедина и α -, β -, τ -амонитинов. Из мухомора выделен мускарин [2].

Кроме мускарина в грибах содержатся токсальбумины. Мускарин вызывает замедление сердцебиения, падение кровяного давления, бронхоспазм и т. д. Смертельная доза мускарина для человека 3 – 5 мг (в среднем 3 – 4 мухомора). Противоядие при отравлении мускаринном – атропин.

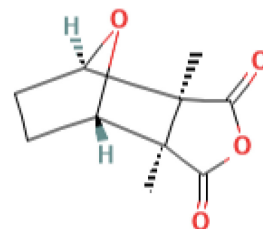
Спорынья – зерновой грибок, паразитирующий на ржи и дозревающий во время жатвы. Присутствует на колосьях в форме темно-фиолетовых продолговатых трехгранных рожков длиной 2 – 4 см. Раньше отравления спорыньей носили массовый характер: яд попадал в муку. Такую эпидемию называли в Европе «огнем святого Антония», в России – «Антоновым огнем». Структурная основа всех содержащихся в спорынье веществ – лизергиновая кислота (см. Главу 1. § 5. Наркотические вещества).

В проросшем и позеленевшем картофеле содержится ядовитое вещество – **соланин** (гликозид). Зерна косточковых плодов содержат **амигдалин**, **бензойный альдегид** и **синильную кислоту**. Синильная кислота – бесцветная прозрачная жидкость с запахом горького миндаля. Очень токсична, относится к веществам смертельного действия.

Рицин содержится в семенах широко распространенного растения – клещевины. Из плодов клещевины (бобов) получают касторовое масло, после его извлечения весь яд остается в жмыхе. Он и является сырьем для производства рицина. Противоядия от рицина пока нет. Если человек отравился рицином, он умирает через 1 – 5 суток. Яд необратимо повреждает легкие, печень и почки.

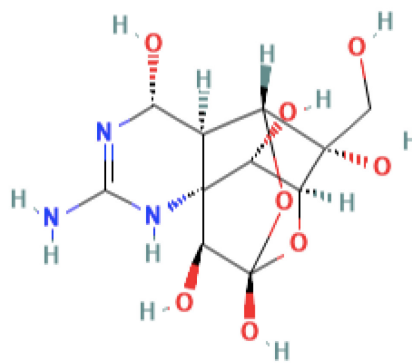
§ 3. Яды животного происхождения

Представители ядовитых животных среди простейших – медузы, пауки (каракурт, тарантул), жуки-нарывники («шпанские мушки») [2]. В крови и придатках половых желез самцов жуков-нарывников содержится **кантаридин**, обладающий сильными раздражающими свойствами. Кантаридин кристаллизуется в виде блестящих бесцветных листиков, ядовит, вызывает нарывы на коже. Ядовитые вещества, входящие в состав змеиного яда, имеют сложную структуру. Они содержат ферменты протеазу и гиолуронидазу.



Кантаридин

Тетродотоксин – яд калифорнийского тритона и рыбы фугу. Тетродотоксин по своему действию напоминает кураре, но он в 10 раз токсичнее. Тетродотоксин относится к ядам небелковой природы.



Тетродотоксин

Яд кобры – **кобротоксин** – так же, как и яд гадюки, вызывает паралич дыхательной мускулатуры, по действию напоминает кураре. Яд эфы – **ехиднотоксин** – еще чаще приводит к смерти.

Политоксин (C₁₄₃H₂₆₄N₄O₇₈) содержится в полипах медузы, гидры. Это твердое вещество, хорошо растворимое в воде, пиридине и плохо растворимое в эфире, ацетоне. **Буфотоксин** – яд, содержащийся в секретах некоторых жаб. **Батрахотоксин** – яд, содержащийся в коже колумбийской лягушки. **Самандарин** – яд, содержащийся в кожных железах огненной, или альпийской, саламандры. Летальная доза для человека 40 – 80 мг.

§ 4. Минеральные яды

Водород. Среди соединений водорода токсичны газообразные гидриды неметаллов (AsH_3 , PH_3 , SnH_4) [2]. Отравление ими приводит к потере зрения, анемии и язве желудка. Высокой токсичностью обладают гидриды бора. Диборан B_2H_6 близок по токсичности к фосгену (CCl_2O). Пентаборан B_5H_9 и декаборан $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ способны проникать даже через поврежденную кожу, поражают ЦНС, как и HCN .

S-элементы. Ионы лития Li^+ – биологические антагонисты ионов Na^+ , особенно токсичные при их недостатке в рационе. Соли бария, за исключением BaSO_4 , относятся к ядам. Очень токсичны соединения бериллия, обладающие канцерогенным действием.

Элементы III-A группы. Бораны – нервно-паралитические яды, вызывающие головные боли, тошноту, слабость и судороги при попадании на кожу или при их вдыхании даже в малых количествах. Таллий и его соединения по характеру воздействия подобны мышьяку. Они поражают нервную систему, пищеварительный тракт и почки. В медицине солями таллия пользуются для удаления волос. Соединения индия разрушают зубы, вызывают желудочно-кишечные расстройства. Аэрозоли боридов металлов вызывают нарушения координации движений и поражают органы дыхания. Пыль алюминия и его оксидов негативно действует на легкие и слизистые оболочки глаз, носа и рта.

Соединения IV-A группы элементов. Высокотоксичны соединения C, Si, Ge с галогенами, азотом. Циановодород, дициан, цианиды металлов – сильнодействующие яды, их можно отнести к ядам мгновенного действия. Оксид-дихлорид углерода CCl_2O (фосген) обладает удушающим действием. Смертельная концентрация 0,1 – 0,3 мг/л. Фосген применяли в Первую мировую войну как боевое ОВ. Галогенопроизводные циана CNCl , CNBr и CNI относятся к слезоточивым ОВ. Моноксид углерода – ядовитый газ. Сродство гемоглобина крови к CO гораздо выше, чем к кислороду воздуха. Уже при концентрации CO в воздухе 0,06 % наступают потеря сознания и смерть. Высокой токсичностью обладают тетраметил- и тетраэтилолово и свинец $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Свинец и его неорганические соединения – яды, вызывающие изменения в нервной системе, крови и сосудах.

Элементы V-A группы. Большая часть соединений азота (оксиды, гидроксиды, кислоты) обладает токсичностью, оказывает поражающее действие на кожу, дыхательные пути, глаза. Оксид азота (I) в смеси с кислородом при высоких концентрациях вызывает удушье. NO_2 , пары азотной кислоты и хлорид нитрозила NOCl вызывают отек легких. Оксид азота (II), гидроксилламин и азидоводород разрушают красные кровяные тельца. Азиды щелочных металлов KN_3 , NaN_3 , LiN_3 действуют на человека почти так же, как цианиды. Среди соединений фосфора PH_3 – ядовитый газ. Сильнодействующим ядом является белый фосфор, для человека смертельная доза составляет 50 – 100 мг. Синтезировано много токсичных фосфорсодержащих нервно-паралитических газов: зарин, табун, зоман и др. Они всасываются через кожу, глаза, органы дыхания и блокируют деятельность нервной системы, даже однократное их вдыхание смертельно.

Элементы VI-A группы. Токсичен сероводород, при его вдыхании происходит паралич дыхательных органов и наступают обморочное состояние и смерть. Ядовиты и пары CS_2 . Токсичны оксид-галогениды серы и S_2F_{10} , напоминающий по действию фосген. Селен и теллур, попадая в организм человека в форме соединений, действуют аналогично мышьяку. В случае отравления селеном и теллуrom появляется неприятный запах из полости рта и от всего тела. Пероксидисульфаты щелочных металлов провоцируют развитие аллергических реакций.

Элементы VII-A группы. Все галогены, кроме йода, токсичны [2]. Жидкие галогены раздражают кожу, газообразные вызывают воспаление органов дыхания. Галогеноводороды оказывают сильное раздражающее воздействие на слизистые оболочки и органы дыхания, разрушают зубную эмаль. Фториды металлов – протоплазматические яды, действующие в основном на ферменты. Избыток (как и недостаток) фторид-ионов в питьевой воде вреден для зубов, а также оказывает влияние на развитие костей. При избытке в питьевой воде фторид-ионов (более 2 мг/л) зубы чернеют и выпадают. Безводная хлорная кислота HClO_4 токсична и способна к взрывному разложению. При хранении в обычных условиях в закрытом сосуде через несколько дней она желтеет, затем становится коричнево-красной и, наконец, взрывается. Поэтому окрашенная в желтый цвет HClO_4 должна быть немедленно уничтожена.

Элементы I-B группы. Микроколичества меди играют важную роль в кроветворении у человека, а избыток ионов Cu^{2+} связывает гидросульфидные группы ферментов и действует на организм угнетающе. Серебряная пыль в воздухе (более $0,01 \text{ мг/м}^3$) опасна своим накоплением на стенках капилляров, особенно в печени, костном мозге, селезенке. У работающих постоянно с золотой пылью отмечаются дерматиты и экземы на коже.

Элементы II-B группы. Наиболее опасны ртуть и ее соединения, они плохо выводятся из организма. Характерные признаки отравления: головная боль, набухание и кровоточивость десен, появление черной каймы на зубах (отложения HgS). Пары ртути, попадая в организм через органы дыхания, поражают прежде всего ЦНС, в первую очередь кору головного мозга. При попадании солей ртути в организм перорально в основном поражаются ЖКТ и почки, а также печень и слюнные железы.

При отравлении солями ртути во рту ощущается металлический привкус, в пищеводе и желудке – жгучие боли, наблюдаются рвота и кровавый понос. Смерть от отравления солями ртути в течение первых суток – крайне редкое явление. Как правило, она наступает через 5 – 10 суток. Ядовиты оксид и соли кадмия. Попадая в ЖКТ, соединения кадмия вызывают воспаление почек, жировое перерождение печени и сердца, кишечные кровотечения. Кадмий очень медленно выводится из организма.

Элементы IV-B группы. Из этой группы элементов наиболее токсичны гексафтороцирконаты. Они относятся к промышленным ядам



Элементы V-B группы. Дефицит ванадия в организме животных замедляет рост и воспроизводство молодняка. Большие количества ванадия в воздухе ($> 0,1 \text{ мг/м}^3$) опасны для человека (вызывают сухой кашель, насморк, одышку). Аэрозоль металлического ванадия при хроническом отравлении снижает содержание эритроцитов в крови. V_2O_5 поражает конъюнктиву глаз.

Элементы VI-B группы. Наиболее токсичны соединения хрома (VI). Ядовиты хроматы и бихроматы. Бихроматы токсичнее хроматов. При приеме внутрь соединений хрома (VI) наблюдаются

ожоги слизистой оболочки рта, пищевода, желудка; отечность, окрашивание в желтый цвет слизистой полости рта; рвота, иногда кровавая, желтыми или зелеными массами. WO_3 вызывает раздражение верхних дыхательных путей, кожные дерматиты.

Элементы VII-B группы. При полосканиях, спринцеваниях концентрированным раствором $KMnO_4$ отмечается отек слизистых оболочек с последующим воспалением. Соединения марганца – протоплазматические яды, действующие на нервную систему и вызывающие в ней тяжелые органические изменения; также они поражают почки, органы кровообращения, легкие.

Элементы VIII-B группы. Соединения никеля и кобальта ядовиты в больших дозах. Образую комплексы с гидросульфидными группами ферментов, кобальт (II) вызывает у человека удушье; отравление его солями проявляется приступами тошноты, рвоты, болями в сердце, возможны кожные дерматиты. Соединения никеля канцерогенны.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите наиболее типичные яды растительного происхождения.
2. Дайте характеристику строфантина, атропина, тубокурарина и аконитина.
3. Какие ядовитые вещества содержатся в грибах?
4. Какие ядовитые животные наиболее опасны?
5. Дайте характеристику минеральных ядов по группам элементов таблицы Д. И. Менделеева.

Глава 4. ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТАМИНАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

§ 1. Введение

Эколого-аналитический контроль (ЭАК) – это система мероприятий по выявлению и оценке источников и уровня загрязненности природных объектов вредными веществами в результате сбросов либо выбросов этих веществ в окружающую среду природопользователями, а также вследствие естественного образования и накопления этих веществ в ООС, в том числе за счет химической и биохимической трансформации природных и техногенных веществ в соединения с вредными свойствами [9].

Во многих случаях ЭАК не ограничивается решением традиционных аналитических задач и должен дать информацию об источниках и путях попадания загрязнителей в окружающую среду. В промежутке между стадиями получения первичной и вторичной информации ЭАК является своеобразным индикатором динамики изменения воздействий источников загрязнения на окружающую среду, т. е. позволяет судить об ухудшении или улучшении экологической обстановки на каждом конкретном объекте ЭАК. На территории Российской Федерации ЭАК осуществляют государственные контрольные органы и специальные службы предприятий-природопользователей. Кроме них для ведения ЭАК часто бывают зарегистрированы аналитические лаборатории или центры, выполняющие на договорных (контрактных) основах анализы для госконтрольных органов и природопользователей. В сферу ЭАК входят следующие контролируемые объекты [1]:

- *воды* – пресные, поверхностные, морские, подземные, талые, сточные, а также атмосферные осадки;
- *воздух* – атмосферный, природных заповедников (фон), городов и промышленных зон, рабочей зоны;
- *почвы* (в аспекте загрязнения);
- *донные отложения* (в том же аспекте);
- *растения, пища и корма, животные ткани* (в том же аспекте).

Опасность для окружающей среды представляют, в частности, полупродукты и готовая продукция нефтехимической, химической, фармацевтической и микробиологической промышленности. Все виды загрязнений, т. е. привнесение в среду или возникновение в ней новых,

не характерных для среды агентов, можно разделить по их источнику или происхождению на четыре крупные многокомпонентные группы: физические, химические, биологические, информационные. Физическое загрязнение включает в себя тепловое, световое, радиационное, электромагнитное загрязнения. Для биологического загрязнения характерно чрезмерное размножение в окружающей среде нежелательных для человека организмов (как патогенных, так и условно-патогенных), или появление в среде новых патогенных микроорганизмов.

Информационное загрязнение – поток дисгармоничной, хаотичной, разрушительной информации, воздействующей на человека и других представителей окружающей среды через зрительные, слуховые, сенсорные, тактильные и другие каналы восприятия.

Химическое загрязнение – один из старейших видов загрязнения окружающей среды. По продолжительности и силе воздействия химические загрязнения можно разделить на *разовые* (одномоментное событие или природный катаклизм, например выброс исландского вулкана), *постоянные* (или хронические) и *нарастающие* (или катастрофические). В экологическом аспекте любые химические загрязнения – чужеродный комплекс в экосистеме; их принято подразделять на четыре класса опасности: I – чрезвычайно опасные (суперэкоотоксиканты), II – высокоопасные (экоотоксиканты), III – умеренно опасные (экоотоксиканты) и IV – малоопасные (ксенобиотики) [1]. Химические загрязнители подразделяют на *разрушаемые* (вещества, которые подвергаются естественной трансформации, разрушению и утилизации или переходят в нетоксичные соединения) и *стойкие* (искусственные классы синтезируемых химических соединений, для которых отсутствуют естественные пути утилизации).

Экоотоксиканты – это ЭОФ химической природы, которые способны долгое время сохраняться, мигрировать и накапливаться в ее биотических и абиотических компонентах. В концентрациях, превышающих естественный природный уровень, экоотоксиканты оказывают токсическое воздействие как на окружающую среду, так и на здоровье человека.

К экоотоксикантам, имеющим приоритетное значение по степени опасности для окружающей среды и здоровья человека, из неорганических относятся тяжелые металлы, а из органических – нефть и нефтепродукты, полихлорированные и полициклические ароматические углеводороды. Особую опасность для человека представляют

стойкие экотоксиканты – диоксины, которые приводят к развитию диоксиновой патологии.

Поступление экополлютантов в окружающую среду. Совокупность биодоступных ксенобиотиков, находящихся в окружающей среде в определенных количествах, называют **ксенобиотическим профилем среды**. Важный элемент ксенобиотического профиля – чужеродные вещества, содержащиеся в организмах живых существ, поскольку рано или поздно все они потребляются другими организмами, т. е. обладают биодоступностью. К числу природных источников ксенобиотиков, в частности тяжелых металлов и их соединений (Hg, Pb, Cd, Cr, As и др.), по данным ВОЗ, относятся: переносимые ветром частицы пыли, аэрозоль морской соли, вулканическая деятельность, лесные пожары, биогенные континентальные летучие вещества. Биотеннозы, существующие в определенных биотопах, в той или иной степени адаптированы к этим профилям, поэтому последние можно назвать естественным ксенобиотическим профилем данной среды. Хозяйственная деятельность человека существенным образом изменяет естественный ксенобиотический профиль. В среде накапливаются экополлютанты, нередко превращающиеся со временем в экотоксиканты.

Трансформация экотоксикантов. Абиотическое разрушение химических веществ обычно проходит с малой скоростью. Значительно быстрее деградируют ксенобиотики при участии биоты, особенно микроорганизмов (главным образом бактерий и грибов), которые используют их как питательные вещества. Процесс биотического разрушения идет при участии ферментов. В основе биопревращений веществ лежат процессы окисления, гидролиза, дегалогенирования, расщепления циклических структур молекулы, отщепления алкильных радикалов (деалкилирования) и т. д. Деградация соединения может завершаться его полным разрушением, т. е. минерализацией (образованием воды, диоксида углерода, других простых соединений). Однако возможно образование промежуточных продуктов биотрансформации веществ, которые могут быть более стойкими и обладать более высокой токсичностью, чем исходный агент. Некоторые процессы, происходящие в окружающей среде, способствуют элиминации (выведению) ксенобиотиков из региона, изменяя их распределение в компонентах среды. Перемещение ветром и атмосферными течениями частиц токсикантов или почвы, на которых адсорбированы вещества, ведет к перераспределению поллютантов в окружающей среде.

§ 2. Основные методы анализа объектов эколого-аналитического контроля на содержание органических токсикантов

Эффективность газовой хроматографии определяется типом и режимом работы детектора, характером разделительной колонки, свойствами хроматографируемых соединений, используемой аппаратурой. В газовой хроматографии применяют более 50 различных детекторов, но лишь немногие из них нашли широкое применение в анализе микроколичеств пестицидов [15]. Это объясняется, с одной стороны, недостаточно высокой чувствительностью многих детекторов, с другой – малой селективностью к анализируемым соединениям. Широкое распространение для анализа пестицидов получили такие детекторы, как ЭЗД, высокоселективные и чувствительные – термоионный детектор (ТИД), пламенно-фотометрический детектор (ПФД) и микрокулонометрический (МКУЛД). Селективным и чувствительным детектором для определения галогенсодержащих соединений является ЭЗД. В детектор входит радиоактивный источник β -частиц, которые ионизируют молекулы газа-носителя с образованием ионов и тепловых электронов, формирующих электрический ток в камере детектора. Принцип действия этого детектора основан на уменьшении проводимости, вызываемом захватом электронов веществом, которое содержит атомы с высокой электроотрицательностью. Минимально детектируемое количество аналитов – 0,2 пг. Основное достоинство ГХ – программирование температуры колонки, что обеспечивает лучшее разделение компонентов. Еще одно преимущество программирования температуры состоит в том, что оно позволяет значительно сократить продолжительность разделения.

Термоионный детектор селективен к азот- и фосфорсодержащим соединениям и является модификацией ПИД. Особенность этого детектора состоит в том, что вблизи водородного пламени горелки помещают соль щелочного металла (шарик, содержащий бромид рубидия). Нагретая соль атомизируется, и образующиеся при этом атомы рубидия диссоциируют на ионы и электроны, которые попадают в электрическое поле. В присутствии соединения, содержащего галоген, N или P, ионный ток возрастает, т. е. происходит селективное повышение эффективности ионизации соединений, содержащих атомы N и P. В их число

входит множество чрезвычайно опасных загрязнителей среды – гербицидов, инсектицидов и фунгицидов. Минимально детектируемые количества: 1 пг N и 5 пг P.

Пламенно-фотометрический детектор и МКУЛД селективно определяют серо- и фосфорсодержащие соединения.

Хромато-масс-спектрометрия. Сочетание ГХ и МС – один из наиболее эффективных методов анализа сложных смесей в объектах окружающей среды. Аналитические возможности ГХ и МС идеально дополняют друг друга, и сочетание методов позволяет получать большой объем информации [15].

Масс-спектрометрический детектор – наиболее информативный и чувствительный из используемых в ГХ. Принцип действия детектора основан на том, что при ионизации молекулы в вакууме образуется группа характеристических ионов.

Число образующихся ионов пропорционально количеству поступающего вещества, регистрируется изменение полного ионного тока, который пропорционален числу ионов. Одновременно с записью хроматограммы (зависимости полного ионного тока от времени) в любой ее точке, обычно на вершине хроматографического пика, может быть зарегистрирован масс-спектр (зависимость интенсивности ионного тока от массы иона). Масс-спектрометр, в отличие от других спектроскопических детекторов, регистрирует не излучение или поглощение энергии молекулами или атомами вещества, а сами частицы вещества, измеряет их массы, вернее, отношение массы к заряду. Таким образом, масс-спектрометрический детектор можно рассматривать как универсальный детектор, который позволяет определить состав анализируемой смеси и идентифицировать разделяемые компоненты.

Достоинство этого метода – многоканальность детектирования: по полному ионному току и полному масс-спектру. Хроматограммы по полному ионному току могут содержать пики, соответствующие неразделенным компонентам, однако они могут быть разрешены с помощью селективных масс-хроматограмм.

Таким образом, в отличие от ГХ, ВЭЖХ и тонкослойной хроматографии (ТСХ), хромато-масс-спектрометрия позволяет с большей вероятностью идентифицировать вещества, а также изомерные формы с одинаковыми фрагментированными массами по времени

удерживания и вещества с одинаковыми временами удерживания по различному отношению масс ионов к заряду.

§ 3. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Жидкостная колоночная хроматография – один из старейших и важнейших методов разделения сложных смесей [16]. Однако отсутствие высокочувствительных и селективных детекторов, соответствующего аппаратного оформления и сорбентов долгое время не позволяло жидкостной хроматографии конкурировать с газовой. Появление чувствительных детектирующих систем, способных детектировать соединения в жидких элюатах, а также аппаратное оформление хроматографического жидкостного процесса по типу ГХ позволили значительно сократить время на разделение, и по этому параметру жидкостная хроматография стала конкурентоспособной по отношению к газовой.

В настоящее время около 90 % всех определений низкомолекулярных веществ методом ВЭЖХ выполняют на химически привитых фазах, главным образом на фазах с привитыми алкильными группами (обращенных фазах), и пестициды не являются здесь исключением [1]. Большинство обращенных фаз синтезируют на основе силикагеля и гораздо реже используют в качестве основы окиси алюминия или циркония. Известны также обращенные фазы, синтезированные на основе полистирола, поперечно сшитого дивинилбензолом.

Наиболее часто используемая фаза – фаза C18. На ней в настоящее время выполняют бóльшую часть анализов. Фазы C8 и C4 обладают сходными с фазой C18 свойствами, но имеют меньшую емкость. Остальные фазы обладают низкой емкостью и используются для выполнения специальных анализов. Эффективность колонок с фазами C18, имеющими размер частиц 5 мкм, достигает 100 тыс. теоретических тарелок на 1 м.

Наибольшее распространение получили фотометрические детекторы, которые пригодны для регистрации самого широкого круга веществ. Эти детекторы представляют собой либо фотометры с фиксированной длиной волны, перестраиваемой с помощью набора светофильтров, либо спектрофотометры, в которых длина волны монохроматора перестраивается путем поворота дифракционной решетки или призмы. Многие из таких детекторов позволяют регистрировать не

только поглощение при любой заданной длине волны в диапазоне 190 – 800 нм, но и записывать спектр поглощения раствора вещества в элюенте. УФ-детекторы обладают весьма высокой чувствительностью, которая определяется концентрацией вещества в растворе и величиной его экстинкции. Типичный предел обнаружения для многих веществ с помощью этих детекторов составляет 1 – 10 нг в инжестируемом образце. Для регистрации веществ, не имеющих поглощения в спектральном диапазоне детектора, применяют различные способы химической дериватизации этих веществ с целью получения поглощающих производных. Этот прием часто используют для детектирования аминов, карбоновых кислот, альдегидов, сахаров и т. д. Карбаматы часто определяют в виде флуоресцирующих производных с помощью детектора флуориметра. Это позволяет повысить чувствительность определения по сравнению с фотометрированием в десятки раз.

§ 4. Основные методы выделения и концентрирования органических соединений из различных сред

Низкий уровень нормируемых концентраций токсичных соединений в различных объектах и средах ставит перед химиками-аналитиками сложную задачу: разработать высокочувствительные, надежные и экспрессные способы определения контаминантов в ООС на уровне микроконцентраций. Эту задачу невозможно решить современными методами без предварительных стадий выделения и концентрирования.

Упаривание, дистилляция, сублимация – старейшие методы аналитической химии, которые широко применяют и в современных условиях. Так, при определении следовых количеств загрязнителей после (иногда до) стадий разделения и концентрирования практически всегда возникает необходимость упаривания раствора с целью уменьшения его объема. Главные достоинства этих методов – простота, доступность, экспрессность, малая поправка на холостой опыт, относительно большая степень концентрирования. Часто их объединяют под общим названием *методы испарения*, среди которых различают *простую отгонку* (упаривание), *ректификацию*, *молекулярную дистилляцию* (вакуумную перегонку), *сублимацию* (возгонку). При этом отгоняться могут как матрица, так и примеси.

В основе всех методов испарения лежит различие в давлении паров разделяемых компонентов или основного вещества и примеси, другими словами, различие в коэффициентах распределения макро- и микрокомпонентов в системах жидкость/пар или твердое тело / пар (газ). Система жидкость/пар реализуется при простой отгонке, ректификации и молекулярной дистилляции. Наиболее распространен вариант упаривания раствора. Его применяют в тех случаях, когда матрица (основа) имеет более высокую летучесть по сравнению с летучестью микрокомпонентов (упаривание воды, летучих кислот или органических растворителей из сравнительно разбавленных растворов). Отгонку микрокомпонентов практически не проводят, поскольку они редко присутствуют в форме более летучих по сравнению с растворителем соединений. Несмотря на кажущуюся простоту, эта операция может существенным образом влиять на конечный результат, так как многие вещества при нагревании разлагаются или превращаются в другие соединения. Кроме того, в процессе упаривания возможны потери определяемых веществ из-за заметного давления паров при комнатной температуре.

Тем не менее упаривание применяют даже тогда, когда оно может служить источником погрешности. Растворы веществ с низкой летучестью можно упаривать досуха. Такую операцию следует выполнять при как можно более низкой температуре, а нагревание осуществлять источником тепла, расположенным над раствором, например инфракрасной лампой. При этом в качестве сосудов для упаривания лучше всего применять небольшие конические колбы. Упаривание пробы досуха применяют при замене растворителя на последующих стадиях анализа либо при последующей экстракции загрязнителей другим растворителем. Методом ректификации разделяют компоненты с весьма близкими свойствами. Ректификацию применяют для препаративного разделения хлорбензолов, хлорпарафинов, производных фенола. При выделении веществ с относительно высокой температурой кипения применяют перегонку с водяным паром (кодистилляцию). Отогнанные с водой соединения обычно извлекают жидкостной экстракцией. Иногда применяют перегонку с другими растворителями: метанолом, циклогексаном и т. п. В другом варианте добавляют растворитель, кипящий при сравнительно низкой температуре, но с которым совместно отгоняются определяемые соединения, например метиленхлорид. Этот

способ позволяет отделить СОЗ от липидов, которые хорошо растворяются в метиленхлориде.

Жидкостная экстракция. Среди методов разделения и концентрирования, используемых при определении СОЗ, широкое применение находит *жидкостная экстракция* – распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Такую экстракцию применяют для выделения СОЗ из воды, биологических матриц, почв, донных отложений и пищевых продуктов [1]. Наиболее часто используют системы, в которых одной фазой является вода, а другой – органический растворитель. Многочисленный ассортимент экстрагентов позволяет найти удовлетворительное решение практически любой задачи. Кроме того, для жидкостной экстракции не требуется наличия сложного оборудования, достаточно делительной воронки или автоматического экстрактора непрерывного действия. Высокая степень извлечения определяемых соединений достигается также в перегонно-экстракционных устройствах (аппаратах Сокслета) при одновременной конденсации водяного пара и несмешивающегося с водой растворителя. Такие устройства применяют для извлечения ПХБ, ХОП, ПАУ, хлорфенолов и других соединений. Важное преимущество жидкостной экстракции – практически полное отсутствие влияния матрицы. По этой причине она является идеальным методом для разделения СОЗ на группы. Однако разделение соединений внутри групп, как правило, происходит не селективно, поскольку энергия сольватации для большинства из них превышает энергию гидратации. Кроме того, коэффициенты распределения многих СОЗ не столь значительно отличаются друг от друга, чтобы добиться разделения при однократной экстракции. Оптимальные условия экстракции создают путем выбора рН, температуры, времени контакта фаз, добавления высаливателей. Как правило, выбирают систему с наивысшим коэффициентом распределения определяемого вещества. В порядке увеличения полярности органической фазы для облегчения выбора экстрагентов рекомендованы следующие экстракционные системы: гексан (циклогексан) – этанол + вода < бензол – метанол + вода < хлороформ – метанол + вода < этилацетат – вода < бутанол (бутанол-2) – вода и др. При изучении экстракции пестицидов было показано, что независимо от природы извлекаемого вещества (если оно, конечно, не

имеет ярко выраженных кислотных или основных свойств) растворители по возрастанию экстрагирующей способности располагаются в ряд: предельные < непредельные < хлорпроизводные < ароматические углеводороды < простые эфиры < спирты < сложные эфиры < растительные масла. Такая классификация обусловлена различной способностью органических растворителей к сольватации извлекаемых веществ.

Степень извлечения СОЗ может быть повышена за счет введения в водную фазу высаливателей и/или органических растворителей. Высаливающее действие соли повышается с увеличением заряда катиона металла. С применением высаливания извлекают также фенол и его производные. Согласно теории, высаливание снижает растворимость органических веществ в воде. Количественно этот процесс можно описать выражением

$$\lg (D / P_0) = K / C,$$

где D – коэффициент распределения при экстракции вещества из солевого раствора; P_0 – коэффициент распределения при экстракции из водного раствора; K – константа высаливания; C – молярная концентрация соли в водном растворе.

Обычно величина K не превышает 0,5. Кроме того, высаливатели заметно снижают влияние поверхностно-активных веществ, связывая последние в комплексные соединения.

Сорбционное концентрирование. Метод подготовки проб, основанный на процессах распределения вещества между фазами в результате сорбционных или ионообменных взаимодействий, называют **твердофазной экстракцией** (ТФЭ). В основном его применяют для быстрого извлечения СОЗ из жидких образцов. При этом пробу большого объема пропускают через сравнительно небольшое количество твердой фазы, а затем десорбируют сконцентрированные соединения малым объемом растворителя. В зависимости от объема пробы и свойств определяемого вещества ТФЭ может быть проведена либо с помощью картриджей (патронов, заполненных сорбентами), либо на мембранных дисках.

Метод ТФЭ базируется на специфических взаимодействиях выделяемых компонентов с сорбентом (ионообменником) при пропускании раствора через патрон со сравнительно малым количеством твердой фазы, что, в свою очередь, влечет меньший расход растворителя

для последующей десорбции сконцентрированных соединений и устраняет необходимость упаривания. Если матрица представляет собой многокомпонентную систему, требующую детального исследования, применение ТФЭ позволяет провести фракционирование пробы. На последовательно соединенных патронах можно одновременно выделять и разделять соединения различных классов: органические и неорганические, полярные и неполярные, ионные и т. д. Метод ТФЭ позволяет более широко варьировать природу и силу специфических взаимодействий между сорбентом и компонентами матрицы по сравнению с жидкостной экстракцией, вследствие чего повышается избирательность выделения определяемых соединений. Сорбционные патроны представляют собой разъемные капсулы из полиэтилена, полипропилена или фторопласта, заполненные гидрофобными сорбентами на основе активных углей, полимеров или силикагелей с привитыми алкильными, фенильными и нитрильными группами. Выпускают также патроны для ионообменной ТФЭ, содержащие сорбенты с привитыми аминными, аммониевыми и карбоксильными группами. Если первые применяют для выделения нейтральных органических соединений, то вторые – для извлечения органических кислот и оснований, а также катионов тяжелых металлов. Выбор патронов и способ проведения ТФЭ зависит от матрицы образца и свойств определяемого вещества [12]. В последнее время ТФЭ все чаще стали заменять методом твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) на волокне. Загрязняющие вещества сорбируются в тонком слое полимерной жидкости, нанесенной на кварцевое волокно, которое свободно перемещается в игле шприца. Данный способ применяют при пробоподготовке воды, биологических жидкостей и других объектов природной среды.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – это метод подготовки проб, в котором определяемые вещества извлекаются сверхкритическими жидкостями (флюидами) [1]. В основном СФЭ применяют для избирательного выделения микрокомпонентов из твердых матриц (растительных и животных тканей, пищевых продуктов, почв), а также для экстракции летучих веществ из сорбционных трубок (картриджей, патронов, мембранных дисков), заполненных Tenax GC, активными углями, пенополиуретаном и другими, при анализе воды и воздуха. По сравнению с обычными растворителями флюиды имеют

более высокие транспортные свойства (примерно в сто раз выше), низкую плотность и вязкость (промежуточные между жидкостями и газами), что способствует быстрой экстракции и разделению фаз. Растворяющая способность флюидов может изменяться в широком диапазоне за счет варьирования давления и температуры.

При соответствующем выборе условий (давление и температура) и их регулировании становится возможной селективная экстракция даже тех веществ, которые трудно поддаются разделению в условиях жидкостной экстракции, поскольку растворимость большинства соединений в обычных жидкостях и флюидах зачастую различается на порядок. Однако основное преимущество СФЭ в том, что отпадает необходимость в органических растворителях, применяемых в традиционных методах.

Газовая экстракция относится к самым популярным способам подготовки проб при определении легколетучих соединений в воде. Этот метод применяют для извлечения малых количеств неполярных летучих СОЗ (хлорбензолы, ароматические соединения, галогенуглеводороды и др.) перед их газохроматографическим определением, а также для определения в воде следов токсичных соединений Hg и Sn. Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие вещества, которые улавливают сорбентами (Tenax GC, активные угли и др.) или конденсируют в криогенной ловушке. Далее сконцентрированные примеси десорбируют в камере, снабженной мощным нагревательным устройством. С помощью данного способа СОЗ могут быть определены в питьевой воде в очень низких концентрациях – на уровне нг/л и ниже. Газ циркулирует в течение 60 – 90 мин через пробу воды, обычно нагретую до 50 – 60 °С, и через ловушку, содержащую небольшое количество сорбента. Сконцентрированные летучие вещества извлекают термодесорбцией или экстрагируют сероуглеродом, метилхлоридом и другими растворителями. Термодесорбция позволяет примерно в 200 раз снизить нижнюю границу определяемых концентраций. Однако при высоких температурах (200 – 250 °С) повышается вероятность протекания химических реакций, искажающих состав пробы. Тем не менее термодесорбция очень распространена, особенно в хроматографическом анализе. Сорбционные трубки содержат несколько слоев сорбентов, улавливающих различные органические вещества.

Важно подобрать такие сорбенты, чтобы они не затрудняли последующую термодесорбцию загрязнителей. Эту систему можно использовать также для газовой экстракции летучих СОЗ из пищевых продуктов, лекарственных препаратов и спиртных напитков.

К новейшим разработкам в области подготовки проб можно отнести ASE (Accelerated Solvent Extraction – «ускоренная экстракция растворителем»), метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe – «быстрый, простой, дешевый, эффективный, надежный и безопасный») и онлайн-твердофазную экстракцию (онлайн-ТФЭ). Последнее достижение в области развития QuEChERS для пробоподготовки комплексных матриц – дополнительная очистка экстрактов методом (ДЖЖМЭ) [10]. Суть его заключается в быстром впрыскивании в воду ацетонитрильного экстракта QuEChERS с добавленным органическим растворителем, не смешивающимся с водой. В результате образуется эмульсия (увеличение поверхности соприкосновения фаз повышает эффективность разделения компонентов). После центрифугирования для анализа используют выделившуюся органическую фазу. Благодаря этой простой в исполнении дополнительной стадии, требующей значительно меньшего количества органических растворителей, чем классические методы экстракции, возможно одновременное селективное хроматографическое определение множества компонентов пробы, включая пестициды, ветпрепараты, стимуляторы роста и микотоксины. В этом случае можно использовать не только селективные (ФЛД, УФД, ЭЗД), но и неселективные детекторы (ДМД).

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКОТИНА

Цель работы: извлечение и идентификация никотина из табака и сигаретного фильтра, оценка эффективности фильтрации сигаретного дыма.

Никотин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость ($t_{\text{кип}} = 247,6 \text{ }^\circ\text{C}$), быстро темнеющую на воздухе и обладающую характерным табачным запахом. При температурах ниже $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше $210 \text{ }^\circ\text{C}$ никотин смешивается с водой, а в интервале температур от $60 \text{ }^\circ\text{C}$ до $210 \text{ }^\circ\text{C}$ он ограниченно растворяется в воде. Никотин хорошо растворяется во многих органических растворителях. Он экстрагируется органическими растворителями как из кислых, так и из щелочных водных растворов. Однако большие количества никотина экстрагируются из щелочных растворов. Никотин образует с водой азеотропную смесь. Поэтому он перегоняется с водяным паром. Обладает основными свойствами, является сильным ядом, действующим на центральную и периферическую нервную систему. Приводит к тяжелым заболеваниям. Никотин в виде соли – сульфата никотина – используют в сельском хозяйстве для борьбы с насекомыми.

Приборы, посуда:

- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- мерные цилиндры на 10 и 20 мл;
- воронка диаметром 3 см;
- часовое или покрывное стекло;
- промывалка с дистиллированной водой.

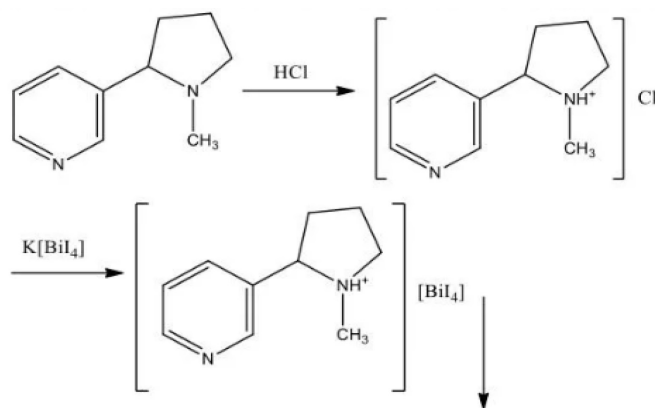
Реактивы:

- $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- раствор KI , 0,5 н.;
- раствор HNO_3 , 2 М;
- индикаторная бумага;
- этанол, 20 мл;
- раствор FeCl_3 , 5%-ный;
- KMnO_4 , 5%-ный;
- настойка йода аптечная.

Порядок работы:

1. *Идентификация.* Раствор йодида висмута в йодиде калия (реактив Драгендорфа) $\text{BiI}_3 \cdot \text{KI} \rightarrow \text{K}[\text{BiI}_4]$.

Реактив дает с растворами серноокислых и хлороводородных солей алкалоидов аморфные и – реже – кристаллические осадки оранжево-красного или красновато-коричневого цвета.



В пробирку налить 1 мл 0,5 н. раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и по каплям добавлять 0,5 н. раствора KI до растворения образующегося осадка BiI_3 и появления оранжевого раствора $\text{K}[\text{BiI}_4]$. Для получения раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ растворить 4 г кристаллогидрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл 2 М раствора HNO_3 , а затем разбавить дистиллированной водой до 50 мл.

Опыт 1. Вынуть табак из сигареты и залить его 10 – 20 мл 96%-ного раствора этанола. Осторожно нагреть смесь до кипения. После охлаждения 1 мл смеси перенести в пробирку и провести пробу на наличие алкалоидов. Наблюдать появление обильного красно-оранжевого осадка [17].

Опыт 2. Извлечение веществ из сигаретного фильтра.

Оторвать фильтр от истлевшей сигареты, развернуть и поместить его в небольшую колбу с 20 мл дистиллированной воды. Колбу закрыть пробкой и встряхнуть несколько раз. Полученные растворы оставить для последующих опытов.

2. *Определение реакции среды полученных растворов.*

Исследовать реакцию среды полученных растворов с использованием универсальной индикаторной бумаги. Кислая реакция среды обусловлена взаимодействием воды с CO_2 , SO_2 и NO_2 , которые выделяются при тлении табака (привести уравнения соответствующих реакций).

Опыт 3. Обнаружение фенолов и восстановителей в фильтре сигарет.

В две пробирки налить по 1 мл растворов, приготовленных в опыте 2, и добавить 3 капли 5%-ного раствора FeCl_3 . Жидкость окрашивается в коричнево-зеленый цвет из-за образования смеси комплексных соединений фенолов разного строения. Каждый фенол дает с FeCl_3 свою окраску, например: фенол – фиолетовую, пирокатехин – зеленую, а гидрохинон – зеленую, переходящую в желтую.

Опыт 4. Реакция с KMnO_4 .

В табачном дыме содержатся восстановители, обладающие высокой токсичностью и раздражающим действием, например: бензальдегид, формальдегид, акролеин. В пробирку налить 1 мл раствора, полученного при вымачивании сигаретного фильтра. Добавить несколько капель 5%-ного раствора KMnO_4 . Раствор при этом обесцвечивается и выпадает бурый осадок MnO_2 из-за восстановления KMnO_4 веществами, содержащимися в табачном дыме (*привести уравнение реакции*).

Опыт 5. Обнаружение непредельных соединений.

В две пробирки налить по 1 мл растворов веществ, содержащихся в дыме и фильтре сигарет, и добавить по 2 капли йодной воды (несколько капель аптечной настойки йода, растворенной в 10 мл воды). Наблюдать обесцвечивание растворов (*привести уравнение реакции*).

Вопросы для самоконтроля

1. Какой класс органических соединений назван алкалоидами?
2. Что лежит в основе классификации алкалоидов?
3. Назовите общие (групповые) реактивы на алкалоиды.
4. Какие методы применяют для количественного определения алкалоидов?
5. Охарактеризуйте никотин как наркотическое вещество.
6. Какие вещества принято называть ядами?

Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНИНА

Определение танина в чае

Цель работы: овладеть методикой титриметрического определения танина в чае.

Танины – группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество групп –ОН. Танины обладают дубильными свойствами и характерным вяжущим вкусом. Дубильное действие танинов основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахаридами и другими биополимерами. Различают *гидролизуемые* и *конденсированные* (негидролизуемые) *танины*. Основа гидролизуемых танинов – сложные эфиры галловой кислоты или родственных ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомным спиртом. Конденсированные танины представляют собой производные флавоноидов, главным образом димеры 3,4-флавандиола или 3-флаванола.

Приборы, посуда:

- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- мерные колбы на 100 и 250 мл;
- воронка диаметром 3 см;
- коническая колба на 250 мл;
- промывалка с дистиллированной водой;
- фильтровальная бумага.

Реактивы:

- индигокармин;
- концентрированная серная кислота;
- KMnO_4 , 0,1 н.

Порядок работы:

1. Подготовка к проведению анализа.

1.1. Извлечение танина. В колбу объемом 250 мл поместить 2,5 г предварительно измельченной навески чая, взятой для анализа с точностью 0,0001 г, прилить 200 мл кипящей дистиллированной воды и поставить на водяную баню. Экстракцию проводить в течение 45 мин. Экстракт отфильтровать через складчатый фильтр и перенести в мерную колбу на 250 мл, охладить и довести до метки водой.

1.2. Приготовление раствора индигокармина. В 50 мл чистой концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) растворить 1 г мелко растертого препарата; объем довести до 1000 мл, постепенно вливая раствор в дистиллированную воду, и затем отфильтровать через складчатый фильтр.

2. Проведение анализа.

2.1. Холостой опыт. Оттитровать 2,5 мл индигокармина и 75 мл водопроводной воды с добавлением 1 мл 10%-ного раствора серной кислоты стандартным 0,1 н. раствором перманганата калия в кристаллизаторе, непрерывно помешивая раствор стеклянной палочкой. Синяя окраска при этом постепенно переходит через сине-зеленую, темно-зеленую и светло-зеленую, желто-зеленую до желтой золотистого оттенка. Конец реакции определить по исчезновению зеленого оттенка и появлению желтого цвета. Определить объем KMnO_4 , пошедшего на титрование воды и индигокармина.

2.2. Определение содержания танина. Пипеткой отобрать 1 мл экстракта чая из мерной колбы, поместить в кристаллизатор, добавить 75 мл водопроводной воды, 2,5 мл индигокармина, 1 мл раствора серной кислоты (10%-ного) и титровать 0,1 н. раствором перманганата калия при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Затем подсчитать количество KMnO_4 , израсходованного на окисление танина. Определить объем KMnO_4 , пошедшего на титрование танина.

3. Расчет массовой доли танина. Содержание танина в чае определить по формуле

$$A = \frac{(a - a_1) \cdot 0,004157 \cdot V}{V_1 \cdot m} \cdot 100,$$

где a – объем 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованного на окисление танина, мл; a_1 – объем 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованного на титрование раствора воды и индигокармина, мл; 0,004157 – количество танина, окисляемое 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, г; V – объем полученного экстракта чая, мл; V_1 – объем экстракта чая, взятый для испытания, мл; m – масса навески сухого чая, г.

Определение танина в винах

Цель работы: определить суммарное содержание танинов в красном и белом винах.

Вино, пиво, фруктовые соки изначально в своем составе содержат танины, именно за счет них напитки обладают характерным вкусом. При низком содержании танинов напитки становятся безвкусными, а при высоком – неприятными, слишком «вяжущими» для восприятия слизистой рта человека. Танины легко извлекаются из кожицы, мякоти и косточек винограда в процессе виноделия, содержание танинов в красном вине – до 4 г/л. После конденсации танины, извлеченные из винограда, структурно модифицируются дрожжами, ферментами и побочными продуктами брожения (например, ацетальдегидом). Затем

танины в вине продолжают подвергаться химическим изменениям, постепенно меняют фиолетовый оттенок молодого вина на кирпично-красный, и в целом их вяжущие свойства снижаются.

Реактив Фолина – Чокальтеу состоит из фосфорномолибденовой ($\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и фосфорновольфрамовой ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) кислот.

Для определения танина в вине будем использовать фотоколориметрический метод. Поскольку реакция протекает в щелочной среде, будем использовать 20%-ный раствор карбоната натрия.

Приборы, посуда:

- фотоэлектроколориметр ФЭК-56;
- кюветы, 10 мм;
- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- мерная колба на 100 мл.

Реактивы:

- реактив Фолина – Чокальтеу;
- Na_2CO_3 , 20 %-ный.

Порядок работы:

В мерную колбу на 100 мл поместить 1 мл красного вина, предварительно разведенного в пять раз водой (белые вина не разбавляют), 1 мл реактива Фолина – Чокальтеу и 10 мл 20%-ного раствора карбоната натрия. Довести до метки водой и через 30 мин измерить оптическую плотность в кювете шириной 10 мм при длине волны 630 нм. Раствор сравнения приготовить так же, заменив 1 мл вина таким же количеством воды. Светофильтр – 8, чувствительность – 4.

Расчет. Общее содержание фенольных веществ определяют по формуле:

$$c = A \cdot B \cdot K,$$

где c – содержание фенольных соединений, мг/дм³; A – оптическая плотность; B – коэффициент пересчета, равен 1400; K – коэффициент разбавления (для красных вин равен пяти, для белых – единице).

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте танины в соответствии с их структурой и свойствами.
2. В каком сырье содержатся танины?
3. Какова физиологическая активность танинов?
4. Каков уровень содержания танина в сырье?
5. Каковы основные методы определения танинов?

Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Определение аскорбиновой кислоты в соке

Цель работы: определение содержания аскорбиновой кислоты в напитках.

Аскорбиновая кислота (витамин С) присутствует во фруктовых соках. Ее добавляют в различные напитки для их подкисления, а также в качестве антиоксиданта. Содержание аскорбиновой кислоты в напитках может быть доведено до минимума за счет применения других синтетических ингредиентов, имеющих зашифрованное обозначение. Поэтому важно выяснить причину уменьшенного содержания аскорбиновой кислоты в данной продукции. Определение аскорбиновой кислоты основано на ее восстановительных свойствах [3]. При взаимодействии с йодом она окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты ($C_6H_6O_6$). Высокая концентрация аскорбиновой кислоты в напитках препятствует взаимодействию йода с другими восстановителями (например, с глюкозой, фруктозой). Небольшое количество крахмала также не мешает определению. Для определения аскорбиновой кислоты применяют метод обратного титрования. Его сущность заключается в том, что к анализируемой пробе добавляют избыток йода, остаток не вступившего с аскорбиновой кислотой йода титруют раствором тиосульфата натрия.

Приборы, посуда:

- бюретки на 25 мл;
- пипетки Мора на 5 и 20 мл;
- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- конические колбы для титрования на 100 мл – 2 шт.;
- мерные цилиндры на 10 и 20 мл;
- воронка диаметром 3 см;
- часовое или покрывное стекло;
- промывалка с дистиллированной водой.

Реактивы:

- раствор H_2SO_4 , 2 н.;
- раствор йода, 0,1 н.;
- раствор крахмала, 0,5%-ный;
- стандартный раствор $Na_2S_2O_3$, 0,02 М.

Порядок работы:

В колбу для титрования поместить 20 мл фруктового напитка, добавить 3 – 4 мл раствора H_2SO_4 , мерной пипеткой ввести 5 мл раствора йода, колбу закрыть стеклом. В течение 5 мин аскорбиновая кислота окисляется, затем избыток йода оттитровать раствором $Na_2S_2O_3$ до перехода бурой окраски в светло-желтую. Добавить раствор крахмала и продолжить титрование до обесцвечивания раствора. Выполнить три измерения. Рассчитать средний объем титранта, затраченный на титрование.

Содержание аскорбиновой кислоты m (г) в 20 мл напитка вычислить по формуле

$$m = \frac{C_{J_2} V_{J_2} - C_{(Na_2S_2O_3)} V_{(Na_2S_2O_3)} M_{(C_6H_8O_6)}}{1000}$$

Эквивалентная масса аскорбиновой кислоты 88 г/моль.

Написать уравнения реакций окисления аскорбиновой кислоты йодом и взаимодействия йода с тиосульфатом натрия. Сделать соответствующий вывод.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково содержание аскорбиновой кислоты во фруктовых напитках и соках?
2. Какие красители, консерванты, регуляторы кислотности, стабилизаторы, антиокислители и другие пищевые добавки разрешено применять в России при изготовлении фруктовых напитков?
3. Дайте характеристику отдельным пищевым добавкам, запрещенным или не имеющим разрешения к применению в пищевой промышленности в Российской Федерации (красители, консерванты, антиокислители, стабилизаторы, фиксаторы краски, регуляторы кислотности, эмульгаторы и др.)

Определение содержания аскорбиновой кислоты в коммерчески реализуемых витаминных препаратах

Цель работы: провести анализ 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, предназначенного для инъекций, методом йодометрии.

Витаминами называют группу органических соединений разнообразной химической природы, обладающих биологической активностью [3]. Витамины поступают в организм человека в небольших количествах с пищей и играют роль биокатализаторов в процессе обмена веществ. Их недостаток в организме приводит к нарушению различных функций и вызывает тяжелые заболевания. Недостаток содержания витаминов в организме называют *гиповитаминозом*.

В зависимости от химического строения все витамины делят на ряд групп. В группу алифатического ряда отнесен витамин С. К соединениям алициклического ряда относят витамины А и D, к гетероциклическому ряду – витамины группы В. Витамины в настоящее время, как правило, получают синтетически. Поступающие в продажу витаминные препараты должны проходить обязательную проверку на подлинность и содержание действующих компонентов.

Приборы, посуда:

- бюретка на 25 мл;
- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- конические колбы для титрования на 100 мл – 2 шт.;
- мерная колба на 100 мл.

Реактивы:

- раствор йода, 0,1 н.;
- раствор нитрата серебра 0,1%-ный.

Порядок работы:

1. *Идентификация.* К 1 мл раствора аскорбиновой кислоты добавить 2 капли раствора нитрата серебра. Определить, образуется ли осадок (*привести уравнение реакции*).

2. *Определение.* 5 мл раствора аскорбиновой кислоты поместить в мерную колбу на 100 мл, довести до метки дистиллированной водой, перемешать. Взять 5 мл разведенного раствора, перенести в колбу для титрования и оттитровать 0,1 н. раствором йода до появления соломенно-желтого окрашивания (*привести уравнения соответствующих реакций*). Получить три сходимых результата.

Вычислить содержание кислоты в X процентах в анализируемом растворе по следующей формуле

$$X = \frac{VKTV_1 100}{aV_2} = \frac{VK0,008806 \cdot 100 \cdot 100}{5,0 \cdot 5,0},$$

где V – объем 0,1 н. раствора йода, мл; K – поправочный коэффициент; T – 0,008806 г/мл; a – объем раствора препарата первого разведения, мл; V_2 – объем аликвотной части разведения, взятый для титрования, мл.

Сделать вывод, соответствует ли содержание аскорбиновой кислоты в растворе взятому на анализ.

Вопросы для самоконтроля

1. Какую роль в организме выполняют витамины?
2. Перечислите существующие методы качественного определения витаминов: А, D, группы В и др.
3. Напишите химические формулы стереоизомеров аскорбиновой кислоты. Что обуславливает эту изомерию? Какой изомер имеет наибольшую физиологическую активность?
4. Какими химическими свойствами обладает аскорбиновая кислота? На каких ее свойствах основаны качественное и количественное определение витамина С?
5. Что такое никотиновая кислота? Почему она обладает амфотерными свойствами?
6. Какими химическими свойствами тиамин можно обосновать реакцию образования тиохрома?
7. Почему рибофлавин способен к окислительно-восстановительным реакциям?
8. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе идентификации и количественного определения витамина С.

Лабораторная работа № 4. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Цель работы: экспертная оценка качества лекарственных препаратов неорганической и органической природы.

Приборы, посуда:

- бюретка на 25 мл;
- пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл;
- коническая колба для титрования на 100 мл;
- мерная колба на 100 мл.

Реактивы:

- раствор H_2SO_4 , разбавленный;
- эфир;
- раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- раствор KMnO_4 , 0,1 н.;
- раствор HCl стандартный, 0,1 н.;
- FeCl_3 0,1%-ный;
- раствор йода стандартный, 0,1 н.;
- аптечные препараты: водорода перекись (3%-ная), натрия тиосульфат (10%-ный), кальция хлорид (10%-ный), анальгин в таблетках.

Порядок работы

Анализ пероксида водорода

Для анализа взять 3%-ный раствор H_2O_2 .

1. *Идентификация.* К 1 мл исследуемого раствора прибавить 1 мл разведенной серной кислоты, 1 мл эфира и 0,5 мл раствора дихромата калия – слой эфира окрашивается в синий цвет. Написать уравнение химической реакции.

2. *Определение.* 10 мл исследуемого раствора поместить в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести водой до метки, тщательно перемешать; аликвоту 20 мл перенести в колбу для титрования, добавить 5 мл раствора серной кислоты и оттитровать 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого розового окрашивания (*привести уравнение реакции*).

3. Содержание перекиси водорода в X процентах в растворе вычислить по формуле

$$X = \frac{VKTV_1 100}{aV_2} = \frac{VK0,0017 \cdot 100 \cdot 100}{10,0 \cdot 20,0},$$

где V – объем 0,1 н. раствора перманганата калия, мл; K – поправочный коэффициент; T – 0,0017 г/мл; V_1 – объем препарата, взятый для определения, мл; a – объем раствора препарата 1-го разведения, мл; V_2 – объем аликвотной части разведения, мл.

Содержание H_2O_2 в препарате должно составлять 2,7 – 3,3 % (ГФ).

Сделать вывод, соответствует ли содержание требованиям ГФ, подлежит ли препарат реализации. Предложить другие возможные методы количественного определения перекиси водорода.

Анализ раствора тиосульфата натрия

Для анализа взять 10%-ный раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

1. Идентификация:

а) к 1 мл раствора препарата добавить 2 – 3 капли раствора нитрата серебра – образуется белый осадок, который быстро желтеет, затем буреет и наконец становится черным;

б) к 2 – 3 мл раствора препарата добавить раствор хлороводородной кислоты – образуется осадок желтого цвета (*привести уравнения соответствующих реакций*).

2. *Определение.* 10 мл раствора препарата перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести водой до метки, перемешать, аликвоту 10 мл перенести в коническую колбу, оттитровать 0,1 н. раствором йода до слабо-желтого окрашивания.

3. Содержание тиосульфата натрия в X процентах в растворе вычислить по формуле

$$X = \frac{VKTV_1 100}{aV_2} = \frac{VK0,0248 \cdot 100 \cdot 100}{10,0 \cdot 10,0},$$

где V – объем 0,1 н. раствора йода, мл; K – поправочный коэффициент; T – 0,0248 г/мл; a – объем препарата, взятый для определения, мл; V_1 – объем раствора препарата первого разведения, мл; V_2 – объем аликвотной части разведения, взятый для титрования, мл. Сделать выводы о содержании действующего вещества в препарате.

Анализ раствора хлорида кальция

Для анализа взять 10%-ный раствор CaCl_2 .

Идентификация:

а) к 1 мл исследуемого раствора добавить 2 капли раствора оксалата аммония – образуется белый осадок, растворимый в хлороводородной кислоте и нерастворимый в уксусной кислоте;

б) к 1 мл исследуемого раствора добавить 1 каплю 2%-ного раствора нитрата серебра – образуется белый осадок, растворимый в растворе гидроксида аммония (*привести уравнения соответствующих реакций*).

Анализ ненаркотических анальгетиков

Цель работы: определение содержания анальгина в коммерческом препарате.

Анальгетиками называют болеутоляющие средства. В их группу входят различные по химическому строению и механизму действия лекарственные препараты. Различают *наркотические* и *ненаркотические* анальгетики. К наркотическим относят морфин, кодеин, протедол, фентанил и др. Многие из них являются алкалоидами. В группу ненаркотических анальгетиков входят антипирин, анальгин и другие. Болеутоляющее действие наркотических анальгетиков обусловлено их воздействием на болевые импульсы в разных отделах головного и спинного мозга, приводящее к подавлению болевых ощущений. По сравнению с наркотическими анальгетиками ненаркотические обладают меньшей болеутоляющей активностью и эффективны главным образом при болях, возникающих вследствие воспалительного поражения различных органов и тканей.

Порядок работы

1. ***Идентификация:***

а) навеску препарата анальгина массой 0,05 г растворить в 2 мл воды;

б) к 2 – 3 каплям полученного раствора добавить 1 – 2 капли раствора HCl и 1 каплю раствора хлорида железа (III) – должно наблюдаться синее окрашивание, переходящее в красное, затем раствор обесцвечивается;

в) к оставшейся части раствора анальгина добавить 1 мл HCl и нагреть. Сначала обнаруживается запах SO₂, а затем формальдегида;

г) написать уравнения соответствующих химических реакций. По результатам наблюдений сделать вывод о соответствии препарата заявленным характеристикам.

2. *Определение.* Навеску препарата массой 0,05 г поместить в колбу для титрования, растворить в 5 мл воды, добавить 1 мл 0,1 н. раствора HCl, оттитровать 0,1 н. раствором йода (осторожно, по каплям) до появления розового окрашивания. Получить три сходимых результата (*привести уравнения соответствующих реакций*).

Вычислить содержание анальгина в *X* процентах в исследуемом препарате по следующей формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot T \cdot 100}{a} = \frac{V \cdot K \cdot 0,01667 \cdot 100}{0,05},$$

где *V* – объем 0,1 н. раствора йода, мл; *K* – поправочный коэффициент; *T* – 0,01667 г/мл; *a* – масса навески препарата анальгина, г.

Сделать вывод о соответствии содержания анальгина в препарате содержанию, указанному на упаковке.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные химические формулы основных наркотических и ненаркотических анальгетиков.

2. Какие действия на организм оказывают наркотические анальгетики?

3. Какие вам известны специфические реакции (и чувствительные реактивы) для идентификации наркотических анальгетиков алкалоидного происхождения?

4. Предложите свои методы качественного определения наркотических и ненаркотических анальгетиков, используя их химическое строение и химическую активность.

Содержание отчетов по лабораторным работам: краткое теоретическое введение, ход работы и полученные результаты, расчеты, уравнения реакций, выводы.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ (ПРОЕКТА)

1. Цели и задачи выполнения курсовой работы:

- закрепление полученных знаний, их систематизация;
- выработка навыков изучения научной литературы, использование полученных знаний при решении практико-ориентированных проблем;
- проверка качества освоения учебного материала;
- приобретение навыков формулирования мыслей;
- изучение современных научных тенденций в области анализа сильнодействующих соединений, получаемых как из природных источников (алкалоиды, яды, пищевые добавки), так и синтетическим путем (взрывчатые вещества, пестициды, ОВ); анализа биологически активных веществ, биологических объектов, пищевой продукции и сырья, а также агрохимических препаратов;
- развитие аналитического мышления.

2. Порядок выполнения курсовой работы (проекта).

Глубина исследования – 10 лет.

С использованием интернет-ресурсов провести и систематизировать результаты научных исследований в соответствии с тематикой курсовой работы. Сделать выводы об использовании аналитических средств и методов для решения практической проблемы определения сильнодействующих соединений, пестицидов, биологически активных веществ, компонентов биологических объектов, пищевой продукции и сырья, а также агрохимических препаратов согласно теме проекта.

3. Основные требования к написанию курсовой работы (проекта).

К курсовой работе предъявляются следующие требования:

- актуальность;
- четкость построения;
- логическая связь между главами (разделами) и последовательное развитие (от общего к частному) основной идеи темы на протяжении всего исследования;
- краткость и точность формулировок;
- конкретность изложения результатов работы;

- доказательность обобщающих суждений;
- оформление в соответствии с действующими ГОСТами и требованиями.

Курсовая работа должна отличаться критическим подходом к анализу проблематики дисциплины «Химия специальных веществ». Объем курсовой работы должен составлять не менее 21 страницы печатного текста (включая список литературы, но без приложений). Максимальный объем – 30 страниц.

4. Интернет-ресурсы:

1. Научная электронная библиотека eLIBRARY. RU. URL: <https://www.elibrary.ru/defaultx.asp>
2. Elsevier. An Informayion Analytics Business. URL: <http://elsevier.com>
3. ScienceDirect. com. URL: <http://sciencedirect.com>
4. PubChem. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
5. PesticideInfo. URL: <https://www.pesticideinfo.org/pesticide-maps/global-ban>

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Закончите предложение:

Основные свойства алкалоидов обусловлены наличием в структуре соединений...

2. Общеалкалоидный осадительный реактив – это:

- a) раствор йода в йодиде калия;
- b) раствор брома в бромиде калия;
- c) SnCl_2 ;
- d) HF .

3. Реактив Зонненштейна:

- a) $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- b) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- c) $\text{HNO}_3 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- d) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Реактив Марки:

- a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MoO}_3$;
- b) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3$;
- c) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- d) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$.

5. Закончите предложение:

Имея в молекуле N-метильную группу (третичный атом азота), морфин является...

6. Закончите предложение:

В коже колумбийской лягушки содержится...

7. К какому классу алкалоидов относят кофеин?

- a) класс производных пиридина;
- b) класс производных тропана;
- c) класс производных пурина;
- d) класс производных хинолина;
- e) класс производных индола.

8. Какое ядовитое вещество содержится в растении под названием «голубой лютик»?

- a) аконитин;
- b) куарин;

- c) атропин;
- d) мускарин;
- e) лизергиновая кислота.

9. Какое вещество из перечисленных ниже НЕ применяют в качестве консервантов?

- a) SO₂;
- b) TiO₂;
- c) бензойная кислота;
- d) H₂O₂;
- e) уротропин.

10. Приведите пример ядов животного происхождения:

- a) дигитоксин;
- b) рицин;
- c) тетродоксин;
- d) мускарин;
- e) тубокурарин.

11. Закончите предложение:

К важнейшим группам чужеродных веществ, характеризующих безопасность пищи, относят...

12. В список запрещенных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях включены:

- a) гормоны;
- b) некоторые ХОС;
- c) диоксины;
- d) ПХД.

13. В составе продуктов питания преобладают:

- a) C, H, O, N, P;
- b) S, Fe, C, H;
- c) P, Sn, C, Pb;
- d) Mg, Ca, Na, K.

14. Для очистки белков используют:

- a) афинную хроматографию;
- b) гель-фильтрацию;
- c) ионообменную хроматографию;
- d) адсорбционную хроматографию.

15. К углеводам относят:

- a) глюкозу;
- b) мальтозу;
- c) гликоген;
- d) ТАГ.

16. Для определения микотоксинов наиболее подходящими методами являются:

- a) ИФА;
- b) ГХ;
- c) ВЭЖХ;
- d) ТСХ.

17. Какие алкалоиды относят к классу производных тропана?

- a) кокаин;
- b) атропин;
- c) резерпин;
- d) стрихнин;
- e) скополамин.

18. Какие вещества относят к ядам животного происхождения?

- a) тетродиксин;
- b) рицин;
- c) самандарин;
- d) буфотоксин;
- e) мускарин.

19. Какие из перечисленных ниже веществ используют в качестве заменителей сахара?

- a) токоферол;
- b) тауматин (тамин);
- c) аспартам;
- d) кантаридин;
- e) сахарин.

20. Какие вещества из приведенных ниже можно идентифицировать реактивом Майера?

- a) атропин;
- b) никотин;
- c) сахарин;

- d) морфин;
- e) фосген.

21. К фосфорорганическим отравляющим веществам относятся:

- a) зарин;
- b) люизит;
- c) иприт;
- d) фосген.

22. Альтернативное название витамина А:

- a) рутин;
- b) тиамин;
- c) ретинол;
- d) токоферол.

23. Зелень Ринмана – это:

- a) CuCl_2 ;
- b) CoZnO_2 ;
- c) FeCl_3 ;
- d) PbI_2 .

24. Биуретовую пробу используют для идентификации:

- a) углеводов;
- b) солей;
- c) белков;
- d) липидов.

25. Реакцию дегидратации с образованием акролеина используют для определения подлинности:

- a) глицерина;
- b) оксониевых солей;
- c) эринита;
- d) нитроглицерина.

26. Закончите предложение:

Проблема анализа концентрированных растворов методом ИСП-МС обусловлена...

27. Какова формула реактива Майера, применяемого для реакции идентификации алкалоидов?

- a) KI_3 ;
- b) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$;

- c) $K[BiI_4]$;
- d) $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$;
- e) $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$.

28. Для каких целей применяют гербициды?

- a) для борьбы с сорняками;
- b) уничтожения грибков;
- c) борьбы с клещами;
- d) отпугивания вредных организмов;
- e) подавления бактерий.

29. Каков механизм действия дефолиантов?

- a) обездвиживание насекомых;
- b) отпугивание комаров и мошек;
- c) подавление развития бактерий;
- d) удаление листьев растений;
- e) подсушивание растений.

30. Скрининг наркотических веществ в моче осуществляется чаще всего методом:

- a) ГХ-ЭЗД;
- b) ЖХ-ФЛД;
- c) ГХ-ПИД;
- d) ААС.

Ключи к тесту

- 1 – атома азота;
- 2 – а;
- 3 – b;
- 4 – с;
- 5 – сильным третичным основанием;
- 6 – батрахотоксин;
- 7 – с;
- 8 – а;
- 9 – b, d;
- 10 – с, е;
- 11 – токсичные элементы, микотоксины и консерванты;
- 12 – b, d;
- 13 – а;
- 14 – с, d;
- 15 – а, b, с;
- 16 – а, с;
- 17 – а, b, е;
- 18 – а, с, d;
- 19 – b, с, е;
- 20 – а, b, d;
- 21 – а;
- 22 – с;
- 23 – в;
- 24 – с;
- 25 – а;
- 26 – матричным эффектом;
- 27 – в;
- 28 – а;
- 29 – d;
- 30 – с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные отрасли промышленности непрерывно развиваются. С одной стороны, появляются новые химические соединения, потенциально представляющие угрозу для окружающей среды и человека. С другой – разрабатываются новые, более безопасные препараты в области сельскохозяйственной практики и внедряются подходы «зеленой химии».

Более безопасная альтернатива традиционным химическим средствам защиты – биопестициды. Они обладают рядом преимуществ: низкой токсичностью для нецелевых организмов, селективностью по отношению к целевым вредителям и высокой скоростью разложения в ООС. При этом селективность является как их преимуществом, так и недостатком в случае необходимости решения одновременно нескольких агротехнических задач. При этом для эффективного и безопасного использования любых пестицидов необходимо иметь детальные сведения о борьбе с целевыми организмами и следовать всем инструкциям.

Концепции «зеленой химии» приветствуют любые усовершенствования химических процессов, которые положительно влияют на окружающую среду и предполагают использование менее токсичных реагентов и растворителей в области химического анализа или как минимум снижение их количества.

Направление подготовки 04.03.01 «Химия» предполагает непрерывное самообразование и совершенствование компетенций, освоенных во время образовательного процесса. Для получения необходимых сведений о новых направлениях химического производства, анализа и безопасности необходимо использование авторитетных баз данных, включая научные сведения рецензируемых изданий.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Лаврухина О. И., Амелин В. Г., Большаков Д. С. Современные методы химического анализа пищевых продуктов и биологических материалов : учеб. пособие. Владимир : ВНИИЗЖ, 2020. 110 с.
2. Орлин Н. А. Химия специальных веществ : учеб. пособие. Владимир : Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005. 116 с.
3. Орлин Н. А. Лабораторный практикум по химии специальных веществ. Владимир : Ред.-издат. Комплекс ВлГУ, 2004. 90 с.
4. Химиико-аналитическое определение наркотических и допинговых средств / Б. А. Руденко [и др.]. М. : Нарконет, 2007. 368 с.
5. Рыбина А., Семушев А. М. Разрешенные и запрещенные пищевые добавки в Российской Федерации // Studium. 2014. № 4-2. С. 17.
6. Габриелян О. С., Крупина Т. С. Пищевые добавки : учеб. пособие. М. : Дрофа, 2010. 96 с.
7. Жумабаева В. О., Пименова А. А. Влияние пищевых добавок на организм человека // Вестник медицинского института «Реавиз»: реабилитация, врач и здоровье. 2022. № 2. С. 73 – 74.
8. МУК 4.1.1482-03. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, поливитаминных препаратах с микроэлементами, в биологически активных добавках к пище и в сырье для их изготовления методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. Введ. 30.06.03. М. : Минздрав РФ, 2003. 56 с.
9. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей : учеб. пособие. 4-е изд., стер. М. : Лаборатория знаний, 2022. 326 с.
10. Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах : обзор / О. И. Лаврухина [и др.] // Химическая безопасность. 2022. Т. 6. № 2. С. 81 – 116.
11. Горбатова О. Н., Жердев А. В., Королева О. В. Триазиновые пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 323 – 348.
12. Определение остаточных количеств антибиотиков в объектах окружающей среды и пищевых продуктах / О. И. Лаврухина [и др.] // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 969 – 1015.

13. Диоксины: высокая экологическая опасность / В. Ю. Васенова [и др.] // Российский медицинский журнал. 2013. № 5. С. 47 – 49.

14. Методология определения полициклических ароматических углеводородов в пищевых продуктах / А. В. Куликовский [и др.] // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 2. С. 219 – 224.

15. Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред : практ. рук. 2-е изд., стер. М. : БИНОМ, 2005. 752 с.

16. Шаповалова Е. Н., Пирогов А. В. Хроматографические методы анализа : метод. пособия для спец. курса. М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2007. 204 с.

17. Яковишин Л. А. Химические опыты с сигаретами // Химия в школе. 2006. № 6. С. 66 – 69.

Структурные формулы соединений взяты из открытого источника PubChem . URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 12.08.2023)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. АЛКАЛОИДЫ	5
§ 1. Введение	5
§ 2. Классификация.....	5
§ 3. Идентификация алкалоидов	7
§ 4. Методы определения.....	9
§ 5. Наркотические вещества.....	10
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	14
Глава 2. БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	15
§ 1. Введение.....	15
§ 2. Пищевые добавки.....	15
§ 3. Токсичные элементы и тяжелые металлы	19
§ 4. Пестициды.....	20
§ 5. Нитраты и нитриты	28
§ 6. Диоксины и полихлорированные бифенилы.....	29
§ 7. Полициклические ароматические углеводороды	30
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	32
Глава 3. ЯДЫ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ЯДОВИТЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	33
§ 1. Введение.....	33
§ 2. Яды растительного происхождения.....	33
§ 3. Яды животного происхождения	35
§ 4. Минеральные яды.....	36
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	39
Глава 4. ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТАМИНАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	40
§ 1. Введение.....	40
§ 2. Основные методы анализа объектов эколого-аналитического контроля на содержание органических токсикантов.....	43

§ 3. Высокоэффективная жидкостная хроматография	45
§ 4. Основные методы выделения и концентрирования органических соединений из различных сред.....	46
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	53
Лабораторная работа № 1. Определение никотина.....	53
Лабораторная работа № 2. Определение танина	56
Лабораторная работа № 3. Определение аскорбиновой кислоты	59
Лабораторная работа № 4. Оценка качества лекарственных препаратов.....	63
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ (ПРОЕКТА)	67
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	75
СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК	76

Учебное издание

ЛАВРУХИНА Ольга Игоревна
ОРЛИН Николай Александрович

**БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ
И ОБЪЕКТОВ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

Учебно-практическое пособие

Редактор Е. А. Платонова
Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов
Компьютерная верстка Д. В. Лавровой
Корректор Н. В. Пустовойтова
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 12.09.24.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,65. Тираж 30 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.