

## ОПРЕДЕЛУВАЊЕ ХРОМ И НИКЕЛ ВО ВИНО СО ЕЛЕКТРОТЕРМИЧКА АТОМСКА АПСОРПЦИОНА СПЕКТРОМЕТРИЈА

Цветковиќ Јулијана, Стафилов Т., Бошков С., Војноски Б.\*

### КРАТОК ИЗВАДОК

Хром и никел се многу често присутни елементи во прехранбените производи и пијалочите. Причините за нивното присуство може да бидат различни: контаминација на почвата, при што Cr и Ni навлегуваат во ткивото на растението и употреба на различни садови од челици што не р'госуваат во процесот на преработка на прехранбените производи и пијалочите.

Имајќи ја предвид нивото на концентрација на Cr и Ni во прехранбените производи и пијалочите, електротермичката атомска апсорпциона спектрометрија е најсоодветна и најчесто користена техника за нивно определување. Во овој труд презентирани се две методи за определување на Cr и Ni: директно определување и определување после минерализација на пробите со смеса од  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ . Мерењата се извршени на пиролитички обложена графитна кивета и на графитна кивета со Л'вова платформа.

Испитани се вкупно 31 проба од вино, од различни региони во Македонија. Содржината на Cr се движи од 8,6 до 23,1  $\mu\text{g/l}$  кај црвените вина и од 8,9 до 48,6  $\mu\text{g/l}$  кај белите вина. Содржината на Ni се движи од 14,2 до 61,4  $\mu\text{g/l}$  кај црвените и 9,2 до 62,8  $\mu\text{g/l}$  кај белите вина.

**Клучни зборови:** вино, хром, никел, атомска апсорпциона спектрометрија

## DETERMINATION OF CHROMIUM AND NICKEL IN WINE BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Cvetkovic Julijana, Stafilov T., Boskov S., Vojnoski B.\*\*

\*М-р Јулијана Цветковиќ, д-р С. Бошков, д-р Б. Војноски, ЈНУ Земјоделски Институт, 1000 Скопје, Република Македонија, др Т. Стафилов, Институт за Хемија, ПМФ, 1000 Скопје, Република Македонија

\*\* Mr Julijana Cvetkovic, Dr S. Boskov, Dr B. Vojnoski, Institute of Agriculture, 1000 Skopje, Macedonia, Dr T. Stafilov, Institute of Chemistry, Faculty of Science, 1000 Skopje, Macedonia

## SUMMARY

Chromium and nickel are naturally occurring elements in environment and in foodstuffs. The possible sources of Cr and Ni pollution can be different: (i) soil contamination and (ii) dissolution of Cr and Ni from stainless steel, which is widely used in food and beverages industry.

Considering the low levels of Cr and Ni concentrations in food and beverages, electrothermal atomic absorption spectrometry is the most appropriate technique for their determination. Two methods for Cr and Ni determination were employed: 1) direct determination and 2) wet mineralization with  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  mixture.

A total of 31 wine samples from different regions of Macedonia were analyzed. Chromium levels ranged from 8,6 – 23,0  $\mu\text{g/l}$  for red wines and from 8,9 – 48,6  $\mu\text{g/l}$  for white wines. Nickel levels ranged from  $\mu\text{g/l}$  for red and from  $\mu\text{g/l}$  for white wines.

**Key words:** wine, chromium, nickel, atomic absorption spectrometry

## ВОВЕД

Хромот е еден од есенцијалните микроелементи во организмот на човекот и се смета дека учествува во метаболизмот на гликозата и на некои липиди [1]. Меѓутоа, поголеми количини на Cr, особено на потоксичниот Cr(VI), може да учествува во патогенезата на некои болести, како што се канцер на белите дробови и гастроинтестиналниот тракт [2, 3].

Ресорпцијата на Ni најчесто оди преку органите за дишење. Од дигестивниот тракт ресорпцијата е поспора [4]. Утврдено е дека Ni гради комплекси со макромолекулите, како и со ДНК и РНК, а се смета и дека допринесува за стабилизацијата на макромолекуларните структури на нуклеинските киселини. При подолготрајна изложеност, Ni е токсичен особено неговото органско соединение никел карбонил [5].

Присуството на Ni и Cr во прехранбените производи и пијалочите може да потекнува од природната апсорпција на растенијата од почвата, но и од контактот со апаратите (кои се најчесто направени од челик со примеси на Ni и Cr) при процесот на нивното производство.

Процесот на производство на вино, особено неговото складирање дава големи можности за контаминација со овие метали. Виното е комплексен матрикс кој содржи голем број минерални материји и органски соединенија во алкохолно-воден раствор: неоргански јони (око-

лу 2 g/l), полифеноли, полихидроксилни алкохоли, различни протеини, аминокиселини и полисахариди. Ваквиот матрикс многу често може да предизвика потешкотии или да го оневозможи директното мерење на елементи во траги. Токму затоа, целта на ова истражување е да се испита можноста за директно определување на Cr и Ni во вино, да се утврдат можните интерференции на винската матрица и да се определат оптималните услови за анализа.

## МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

**Инструменти:** За анализа на вината користен е Varian атомски апсорпционен спектрометар, модел SpectrAA 880 со деутерим коректор, графитне печка GTA 100 и автосемплер. При тоа, користени се два вида графитни кивети, пиролитички обложени и кивети со Л'вов-а платформа. Оптималните инструментални параметри се дадени во Табела 1.

Таб. 1. - Оптимални инструментални услови за определување на Cr и Ni со ЕТААС

		Cr	Ni	
Бранова должина		357,9 nm	232,0 nm	
Спектрален процеп		0,2 nm	0,2 nm	
Струја на ламбата		4 mA	4 mA	
Мод на калибрација		апсорпција	апсорпција	
Корекција		D <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	
	Температура, °C	Време, s	Проток на гас, l/min	
	Cr	Ni		
1	85	85	5	3,0
2	95	95	40	3,0
3	120	120	10	3,0
4	1300	800	5	3,0
5	1300	800	1	3,0
6	1300	800	2	0
7	2600	2400	1,2	0
8	2600	2400	2	0
9	2600	2400	2	3,0

**Реагенси:** За оптимизирање на условите на работа и за калибрација користени се сертифицирани (Merck, Darmstadt, Germany) стандардни раствори од Cr и Ni (1mg/ml). Работните стандарди се припремени во текот на работењето, со растворање во редестилирана вода.

За минерализација на пробите се користеа  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  со аналитички степен на чистота.

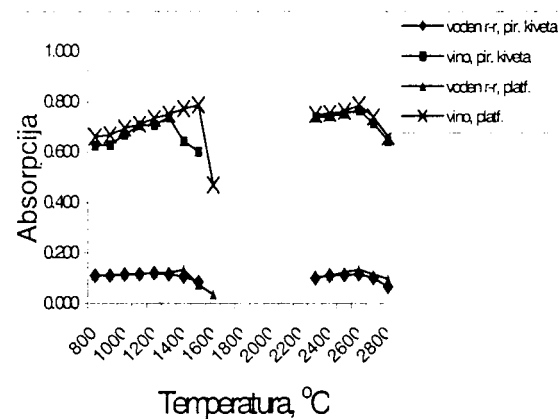
**Постапка:** Хромот и никелот се директно определувани без разредување на виното. Но, за да се регистрираат евентуалните интерференции од винската матрица, направени се паралелни испитувања со претхоно минерализирање на пробите. Во стаклени садови се ставаат 50 ml вино, 2 ml  $\text{HNO}_3$  и 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , се покриваат со саатни стакла и се загреваат на водена бања до избистрување. Потоа се отстрануваат саатните стакла и се испарува до појава на кафеави пари од  $\text{NO}_2$ . По исчезнувањето на кафеавите пари, садовите се ладат и се дополнуваат до 50 ml со редестилирана вода.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

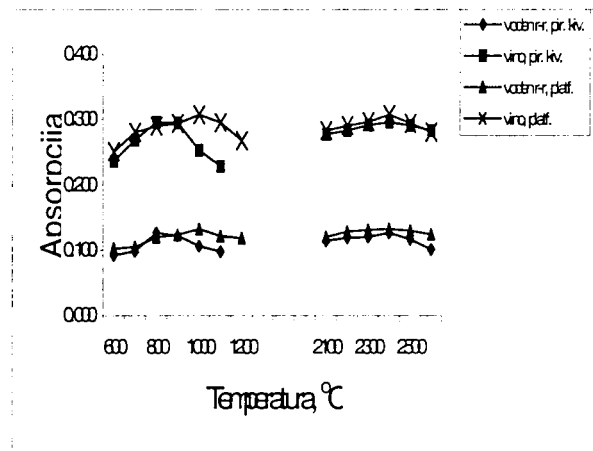
**Оптимизација на условите за определување на Ni и Cr.** Оптимизацијата на температурниот режим за определување на Cr i Ni е направена со водени стандардни раствори (10  $\mu\text{g/l}$ ) од Cr и Ni и со неразредено вино, при што беа користени пиролитички обложени графитни кивети и кивета со Л'вов-а платформа (сл. 1 и сл. 2). При употреба на пиролитички обложена графитна кивета, најдобри резултати се постигнати на температура на пиролиза од 1300  $^\circ\text{C}$  за Cr и 800  $^\circ\text{C}$  за Ni. Оптимална температура на атомизација е 2600  $^\circ\text{C}$  за Cr и 2400  $^\circ\text{C}$  за Ni. Л'вовата платформа овозможува користење на повисока температура на пиролиза (1500  $^\circ\text{C}$  за Cr и 1000  $^\circ\text{C}$  за Ni) но не е забележно значително подобрување на сигналот.

За да се утврдат евентуалните пречења од винската матрица при определување на Cr и Ni, направена е споредба на резултатите добиени со директно мерење и резултатите добиени по минерализација на пробите, при што се користени истите температурни услови (Табела 1). Резултатите покажуваат дека не постои значителна разлика помеѓу двете методи. При определување на Cr забележано е дека апсорпционите сигнали се незначително пониски ( $p \leq 0,05$ , F тест) од оние добиени со директно мерење.

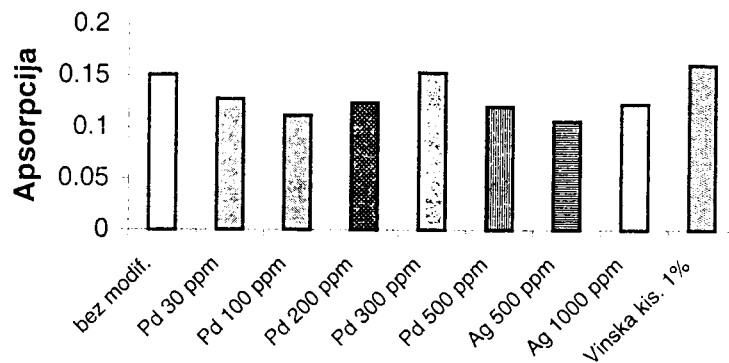
При оптимизација на условите беше тестирано и влијанието на три модификатори: Pd (со различни концентрации), Ag (500 mg/l и 1000 mg/l) и 1% винска киселина. Како што може да се види на сл. 3, употребата на модификатор не го подобрува апсорпциониот сигнал, освен во случајот кога се користи 1% винска киселина при определување на Cr. Но, бидејќи виното содржи 5 – 6 g/l винска киселина може да се смета дека не е неопходно да се користи било каков модификатор при определување на Cr и Ni.



Слика 1. - Оптимизација на температурниот режим за определување на Cr



Слика 2. - Оптимизација на температурниот режим за определување на Ni



Слика 3. - Влијание на модификаторите врз апсорпциониот сигнал на 0,1 ng Cr

Таб. 2. - Удели на застапеност на различни концентрациони области на Cr и Ni во испитуваните вина од Р. Македонија

Содржина, µg/l	Cr		Ni	
	% бели вина	% црвени вина	% бели вина	% црвени вина
0 – 10	7,7	16,7	15,4	-
10 – 20	15,3	72,2	38,5	22,2
20 – 30	15,4	11,1	-	5,6
30 – 40	46,2	-	7,7	27,8
40 – 50	15,4	-	15,4	16,7
50 – 60	-	-	15,3	16,6
60 – 70	-	-	7,7	11,1

Определување Cr и Ni во македонски вина. Измерени се вкупно 31 мостра бели и црвени вина од различни региони во Република Македонија. Содржината на Cr се движи од 8,6 до 23,1 µg/l кај црвените вина и од 8,9 до 48,6 µg/l кај белите вина. Содржината на Ni се движи од 14,2 до 61,4 µg/l кај црвените вина и од 9,2 до 62,8 µg/l кај бели-

те вина. На Табела 2 прикажани се уделите на застапеност на различни концентрациони области на Cr и Ni во испитуваните моистри.

Најголем број од белите вина (46,2 %) содржат 30-40 µg/l Cr, а кај црвените вина 72,2 % содржат 10-20 µg/l Cr. Најголем број (38,5 %) од белите вина содржат 10-20 µg/l Cr, а кај црвените вина најголем број (27,8%) содржат 30-40 µg/l Ni.

### ЗАКЛУЧОК

- За определување на Cr, оптимална температура на пиролиза е 1300°C а оптималната температура на атомизација изнесува 2600 °C, додека тие за Ni изнесуваат 800 °C и 2400 °C, соодветно.
- Од двата типа испитувани кивети, се препорачува користење на пиrolитички обложена графитна кивета.
- Испитувањата за влијанието на модификаторите врз апсорпциониот сигнал недвосмислено покажуваат дека не е потребно нивно користење.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Morris B., Gray T., Macneil S. 1995. Evidence for chromium acting as an essential trace element in insulin-dependent glucose uptake in cultured mouse mictubes. J. Endocrinol., 144, 135 – 141
2. Goyer R.A. 1991. Casarett and Doull's Toxicology, 4<sup>th</sup> ed.; Prgamon Press: Oxford, U.K.
3. Hugues K.M., Meek M.E., Seed L.J., Shedden, 1994. Chromium and its compounds: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. J. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 12, 237 - 255
4. Petrovic D. 1987. Profesionalna objenja izazvana metalima. Institut zastite na radu "Beograd", Beograd
5. Polednok A. 1981. Mortality among welders including a group exposed on nickel oxides. Arch. Environ. Health, 35, 5, 235 -242