

СИСТЕМА КТІОЛ-I: ЕКОЛОГО-АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ ІННОВАЦІЙНОГО СПОСОБУ ВИЯВЛЕННЯ ФТАЛАТІВ ЩОДО БЕЗПЕКИ І КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНОСТІ ПРОДУКЦІЇ ОЛІЄЖИРОВОЇ ГАЛУЗІ

Вступ. Система КТІОЛ-I (Комплексні Технології, Інжиніринг, Обладнання, Лінії) на першому етапі була спрямована на синтез нових ліпидовмісних продуктів (оліє-жировоскозамінників КТІОЛ) з наноструктурою для використання в області високих тисків і імпорт заміщення продуктів спеціального призначення [1]. Зазначимо, що у подальшому, виходячи зі системних інноваційних досліджень продуктів і добавок функціонального призначення, екологічних (довкілля) і ендоекологічних аспектів здоров'я Особистості, запропоновано систему КТІОЛ-II (Комплексна Терапія (технологія) Індивідуального Оздоровлення Людини) [2].

Актуальність теми. Глобальне забруднення навколишнього середовища і несприятлива екологічна ситуація обумовлюють необхідність постійного еколого-аналітичного контролю забруднення води та накопичення небезпечних сполук у ґрунті, воді і можливого забруднення харчових продуктів. Перелік контрольованих забруднювачів в об'єктах довкілля постійно розширюється, що у свою чергу вимагає розробки нових методів і методик виконання вимірювань (МВВ). Це дозволить визначати з необхідною точністю і надійністю небезпечні для людини сполуки. Є очевидним, що створення ефективної системи моніторингу показників безпеки стає все більш складною і багато плановою проблемою [3-5].

Джерелом викидів фталатів у навколишнє середовище є підприємства, які займаються виробництвом або використовують у виробництві полімерні матеріали промислового, побутового, медичного та харчового призначення. У багатьох країнах світу встановлено вимоги для полімерних матеріалів, що контактують з харчовими продуктами (пакувальна плівка, шланги, тара для зберігання і транспортування продовольчих товарів).

Ді (2-етилгексил) фталат через його розчинність в оліях застосовується тільки у матеріалах для пакування свіжих овочів, фруктів і інших продуктів з високим вмістом вологи і для водножирових емульсій зі вмістом олії до 5%. Тара, що містить ді(2-етилгексил) фталат, в деяких Європейських країнах заборонена для упаковки рослинних олій, майонезу, маргарину, вершкового масла, сирів.

У навколишнє середовище фталати надходять у результаті їх виробництва, переробки та у результаті повсюдного використання пластмас у товарах побутового споживання. Здатність до міграції з полімерів у навколишнє середовище і харчові продукти - особливість фталатів, яка слугувала причиною їх включення до списку пріоритетних органічних забруднювачів [6,7].

При гострому впливі на організм людини фталати малотоксичні, але в умовах тривалого надходження в організм вони кумулюються і можуть викликати хронічні захворювання [8].

Тому актуальною науковою проблемою є розробка методики виявлення фталатів, яка б дозволила в рамках одного дослідження отримувати найбільш повну інформацію про забрудненість зразка фталатами. Розробка інноваційних МВВ сприятиме підвищенню конкурентоспроможності харчової продукції щодо сучасних вимог безпеки, якості і споживацької цінності.

Матеріали та методи. У дослідженнях для вилучення фталатів з матриці використано реактиви (чисті речовини, стандартні розчини) виробництва Sigma-Aldrich, розчинники:

етилацетат, метиленхлорид і гексан. Неорганічні сорбенти: оксид алюмінію і флорісил, обернено фазний матеріал RP-18.

Вилучення фталатів виконано при екстракції в системі рідина- рідина, очищення – методом твердо фазної екстракції.

Хроматографічні дослідження виконано в системі: газовий хроматограф «Agilent 6890N» / масс-селективний детектор «Agilent 5973N».

Результати та обговорення. У результаті аналізу стандартного способу хроматографічного визначення фталатів у воді [8] і практики його застосування виявлено еколого- аналітичні та інноваційні аспекти і окремі критичні точки.

Пробопідготовка [8] включає вилучення фталатів із води твердофазною екстракцією з використанням сорбента і органічного розчинника. Далі виконується газохроматографічне розділення проби, ідентифікація і кількісне визначення фталатів.

Вихідна проба води пропускається через колонку, що містить обернено фазний матеріал RP-18, для адсорбційного вилучення фталатів. Колонка просушується азотом для зневоднення та елююється етилацетатом для екстракції фталатів. Отриманий екстракт очищається на колонці з оксидом алюмінію. Підготовлена проба вводиться у хроматограф.

У результаті попередніх аналітичних досліджень було виявлено: недостатню ефективність умов вилучання фталатів із вихідної проби води; значні загальні витрати щодо пробопідготовки і хроматографічного аналізу проб; практичну недоступність способу для більшості аналітичних лабораторій підприємств і організацій в Україні.

При виконанні системних досліджень виявлено нове технічне рішення щодо способу підготовки проб матриць (води та водних екстрактів) і хроматографічного визначення фталатів.

Вилучення фталатів із води чи водних екстрактів виконується рідин-рідинною та твердофазною екстракцією з використанням у якості розчинника гексану і метиленхлориду відповідно, у якості сорбента - флорісилу, упарений залишок екстракту розчиняється у гексані.

Вихідна проба води чи водного екстракту екстрагується гексаном при заданому об'ємному співвідношенні, екстракт упарюється за температури не більше 35°C до 1 мл.

Упарений екстракт для очищення пропускається через колонку, що містить флорісил. Елюювання фталатів із флорісилу здійснюється метиленхлоридом при їхньому визначеному співвідношенні. Екстракт упарюється до безводного органічного залишку та розчиняється в 1 мл гексану. Підготовлена проба вводиться у хроматограф.

Основна складність аналізу фталатів полягає у високій ймовірності забруднення зразка «вторинними» фталатами з лабораторного фону. Тому процедура визначення фталатів повинна бути орієнтована на використання мінімальної кількості реактивів і матеріалів. Це досить складно при їх визначенні в зразках води, олієжировмісних стічних водах, рослинній олії та олієжировмісних продуктах.

При цьому процес аналізу має включати ряд обов'язкових етапів:

- 1) відбір проби;
- 2) виділення речовин, що визначаються, з матриці (екстракція);
- 3) очистка екстракту від заважаючих компонентів;
- 4) аналіз концентратів, отриманих після очистки екстракту.

У цьому випадку процедура очищення екстракту повинна забезпечувати з одного боку - максимально повне видалення компонентів з матриці (проби), з іншого - збереження всіх цільових сполук.

Встановлено, що з флорісилу аналіти кількісно елююються тільки чистим метиленхлоридом. Ні в одній з фракцій, отриманих з оксиду алюмінію, аналіти не були виявлені. Запропонована схема очистки випробувана на модельних розчинах фталатів з добавкою. Необхідно враховувати, що процес підготовки проби неминуче призводить до додаткових забруднень зразка внутрішньо лабораторними фталатами, тому аналіз «холостої

проби» є обов'язковим. Ідентифікуються фталати за абсолютним часом утримування, відхилення яких від встановлених при градуванні не перевищує 1.5%.

Хроматографічне розділення фталатів проведено на капілярній колонці HP-5MS довжиною 30 м з внутрішнім діаметром 0.25 мм і товщиною плівки нерухомої фази 0.25 мкм, газ-носії гелій.

Для ідентифікації отримані спектри порівнювали з позиціями у бібліотеках даних. Використовували дві аналітичні електронні бібліотеки даних NIST і AMDIS [10]. Використання мас-спектрометрії для підтвердження та ідентифікації речовин має високу результативність і приймається у сучасних аналітичних дослідженнях як основний метод.

З високою імовірністю за двома бібліотеками даних у складі екстракту олії нерафінованої було ідентифіковано 12 хімічних сполук, з них сполуки №№ 2 (діметилфталат), 3 (діетилфталат), 8 (діізобутилфталат), 9 (ді-п-бутилфталат), 12 (Біс (2-етилгексил) фталат).

Значна кількість фталатів була виявлена нами у зразку олії нерафінованої. При подальших аналітичних дослідженнях встановлено, що наявність фталатів у соняшниковій олії вагомий внесок вносить їх міграція з пакувального матеріалу та внутрішньо лабораторна забрудненість екстракту зразка олії. Про це свідчить скринінг «холостого зразку» на наявність забруднювачів (лабораторна забрудненість). Враховуючи високу ймовірність присутності в оліях та олієжировмісних продуктах сполук, що заважають визначенню фталатів (наприклад, мінеральні оливи, коекстрактивні речовини), розроблено процедуру очищення забруднених зразків.

Висновок. На основі системних еколого-аналітичних досліджень розроблено інноваційний спосіб виявлення фталатів у воді і водних екстрактах щодо безпеки і конкурентоспроможності оліє-жирової продукції.

Література

1. Осейко, М. І. Технологія рослинних олій [Текст] /М. І. Осейко. — К.: Варта, 2006. — 280 с.
2. Осейко, М.І. Система КТЮЛ: методологія техне самовизначення і самореалізації в інноваційних технологіях і оздоровленні особистості [Текст] /М.І. Осейко, В.І. Шевчик, І.В. Левчук / Виховна робота у ВНЗ – невід’ємна складова підготовки високо кваліфікованих фахівців: традиції та новаторство: Всеукраїнська наук.-метод. конф., м. Київ, 21 листопада 2013 р.: матеріали. — К.: НУХТ, 2013. — С. 68-69.
3. WHO 1992: Diethylhexyl phthalate, Environmental Health Criteria 131.
4. Hubert W.W., Grasl-Kraupp B., Schulte-Hermann R. /Critical Rev. in Toxicol., 1996. —26:365-481.
5. В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Текст] //М: Изд. «Бином. Лаборатория знаний». — 2004. — 323с.
6. Михеева А.Ю. Особенности анализа фталатов в различных типах вод [Текст] //Материалы II Всероссийской конференции «Аналитика России». Краснодар. – 2007. — С. 324.
7. George C. and Prest H. (2001) Agilent Application note 5988-2244EN: to be downloaded from www.agilent.com.
8. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J.Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook
9. ДСТУ ISO 18856:2012. Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії.
10. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH) and NIST 08 (NIST08/2008)/ <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm>.