

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ШЕРСТЯНОМ ЖИРЕ

Осейко Н.И., Левчук И.В., Кищенко В.А., Романовская Т.И.

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

Chromatographic pesticide detection in wool grease

Oseiko N., Levchuk I., Kishchenko V., Romanovska T.

National University of Food Technologies, 68, Volodymyrska St., Kyiv, Ukraine, 01601

Abstract

chromatomassspectrometre and pesticide library (over 900 components) is developed.

The qualitative and quantitative structure of raw wool grease impurities is defined. Eleven chemical compounds are identified in wool grease extract.

Keywords: *pesticides, chromatographic method, gas chromatomassspectrometre, raw wool grease.*

Введение

Шерстяной жир является воском животного происхождения, выделяемый кожными железами и покрывающий тонким слоем шерстяное волокно. По своему составу шерстяной жир является сложным эфиром высшего спирта и жирной кислоты. Шерстяной жир в очищенном состоянии называют ланолином и применяют в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. Безопасность и качество производства и контроля данных продуктов является актуальными задачами в современных экологических и экономических условиях.

Проблема безопасности готового продукта требует исследований остаточного содержания пестицидов [1, 2]. Пестициды могут попадать в готовый продукт, поскольку некоторые пестициды входят в состав препаратов для лечения и профилактики болезней сельскохозяйственных животных. Поэтому логично возникает необходимость исследования сырья (сырого шерстяного жира и безводного шерстяного жира) на остаточное содержание пестицидов.

Пестициды – химические препараты, обладающие токсичными (биоцидными) свойствами. Физиологическую активность технического препарата пестицида определяет его действующее вещество. Известны сотни действующих веществ, перечень которых непрерывно пополняется. Следует отметить, что

действующие вещества пестицидов принадлежат к разным классам органических соединений. Химическое строение, свойства, а также параметры физиологической активности пестицидов определяют способы аналитической идентификации и количественного определения микроколичеств препаратов [3, 4]. Пестициды, как правило, имеют свойства как гидрофобные, так и гидрофильные. Хроматографические методы являются распространенными аналитическими методами, применяемыми для определения большинства групп пестицидов, чувствительными и селективными [5].

Материалы и методы

Исследован сырой шерстяной жир, безводный шерстяной жир, шерстомойная вода.

Для исследований летучих соединений (хлор-, фосфорорганических пестицидов, синтетических пиретроидов и сим-триазинов) использовали газохроматографическую систему с двумя детекторами по захвату электронов с применением колонок НР-5 и НР-50 (для достоверности результата). Наличие индивидуальных инжекторов с электронным управлением газами позволило осуществлять регулирование скоростей потока газа-носителя отдельно для обеих колонок. Количественное определение пестицидов проводили с использованием газового хроматографа Agilent 6890 N, газового хроматографа фирмы Varian CP 3800 с пульсирующим пламенно-



фотометрическим детектором (ППФД), колонку НР-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм) а для определения сим-триазинов – термоионный детектор (ТИД) и колонку CP SIL 8 / MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм) [6].

Для подготовки проб использовали унифицированную методику, которая обеспечивает полное извлечение исследуемых пестицидов при их совместном присутствии в образце [7, 8]. Данная методика отличается от существующих методик доступностью использованных реактивов, химической посуды и аппаратуры, универсальностью и позволяет проводить комплексное исследование пестицидов различных химических групп для определения методом скрининга их наличия или отсутствия с использованием газового хромато-масспектрометра Agilent 7890 / 5975С и библиотеки пестицидов (более 900 компонентов).

Результаты и обсуждение

В препаратах, применяемых для лечения и профилактики болезней сельскохозяйственных животных, присутствуют пестициды. В связи с этим возникла необходимость исследования остаточного количества стойких органических ксенобиотиков (пестицидов и т.п.) в сыром шерстяном жире, выделенном с шерстемойной воды. Шерстяной жир и ланолин имеют огромное практическое значение и могут иметь в своем составе жирорастворимые пестициды. Для профилактики и лечения овец от чесотки применяют препараты на основе пестицидов: гексалин, гексаталп, нецидол, циодрин, дурсбан, ветиол и пр.

Аэрозольную обработку овец проводят циодрин-аэрозолем, а внутримышечные инъекции – ивомеконом. При псороптозе используют эффективный, безопасный для лечения и химиопрофилактики препарат – коллоидную серу. Применяют также акрекс (изофен), тиктак (амитраз), диазинон в водной эмульсии та т.п. [3, 4].

Во время исследований возникла необходимость разработать новые методики и осуществить поиск новых решений относительно пробоподготовки образцов к исследованию хроматографическими методами. Именно хроматографические методы являются наиболее распространенными аналитическими методами, используемыми для выявления и определения содержания большинства групп пестицидов.

Усовершенствованная методика хроматографического определения пестицидов

предусматривает твердофазное очищение экстрактов матриц (масел, жиродержащих продуктов и т.п.) на колонке с адсорбентом и экстрагирование смесью органических растворителей (диэтилового эфира и гексана, диэтилового эфира и ацетона) при их заданном соотношении поэтапно [7, 8].

Комплексное хроматографическое исследование позволяет обнаруживать пестициды различных химических групп (до пятидесяти групп), в том числе фосфорорганических (21 группа), хлорорганических (17 групп), синтетических пиретроидов (6 групп) и сим-триазинов [9, 10].

Исследуя выделенный из шерстемойной воды сырой шерстяной жир, использовали масс-селективный детектор газового хроматографического комплекса, который позволяет определять масс-спектры компонентов в смесях стойких органических веществ. С целью идентификации полученные спектры сравнивали с позициями в библиотеках данных, используя две аналитические библиотеки данных NIST и AMDIS [11, 12]. Применение масс-спектрометрии для подтверждения та идентификации соединений дает высокую результативность и его считают среди современных аналитических исследований основным методом. С высокой достоверностью, используя две библиотеки данных, в составе экстрактов сырого шерстяного жира идентифицировано одиннадцать химических соединений, среди которых выявлены пестициды: диазинон, имидазол, дифеноконазол, меданипирим, – а также коллоидная сера. При помощи специального программного обеспечения идентифицировали все пестициды по полученным данным масс-спектров, что позволило определить содержание конкретного пестицида в исследованных образцах сырого шерстного жира. Коэффициенты совпадения масс-спектров в опытных образцах шерстяного жира и данных, представленных в библиотеках AMDIS и NIST приведены в табл.

Таблица
Наличие пестицидов и других веществ
в экстракте сырого шерстяного жира

№	Название компонента	% идентичности с данными библиотек	% идентичности с данными библиотек	Коэф. совпадения с данными библиотек



		AMDIS	NIST	лиотек
1.	Нафталин	96	100	1
2.	Диметил-фталат	97	95	1
3.	Диетил-фталат	89	82	1
4.	Диазинон	93	82	1
5.	Диизобутил-фталат	60	85	2
6.	Ди-п--	73	88	3
7.	Сера (S8)	75	68	1
8.	Меданипирим	85	82	1
9.	Имидазол	76	82	1
10.	Бис(2-етил-гексил)фталат	83	72	5
11.	Дифеноконазол	78	79	1

Идентифицированными соединениями под номерами 4, 8, 9, 11 оказались пестициды различных химических групп: диазинон, меданипирим, имидазол, дифеноконазол. Под номером 7 оказалась коллоидная сера. Соединения под номерами 2, 3, 5, 6, 10 идентифицировали как фталаты и их производные, которые используют в качестве пластификаторов (смягчителей) в синтезе поливинилхлорида (ПВХ) и других пластмасс. Молекулы фталатов химически не связаны с полимерными цепочками ПВХ и поэтому в технологии химического производства легко выделяются в окружающую среду. Именно поэтому значительное количество фталатов выявлено в образце сырого шерстяного жира. Фталаты имеют высокую токсичность, воздействуя на репродуктивную систему человека и животных. Обнаруженный нафталин является представителем полициклических ароматических углеводородов (ПАВ).

Полученные данные компонентного состава сырого шерстяного жира вызывают существенный интерес к последующему проведению качественного и количественного определения токсических соединений.

Заключение

Определен количественный и качественный состав ксенобиотиков сырого шерстяного жира, среди которых идентифицированы пестициды, применяемые при лечении и профилактике заболеваний животных.

Разработанная методика разрешает экстрагировать пестициды и их производные при их совместном присутствии в матрице (образце). Это позволяет при комплексном хроматографическом исследовании обнаруживать пестициды различных химических

групп (до пятидесяти групп), в том числе фосфорорганических (21 группа), хлорорганических (17 групп), синтетических пиретроидов (6 групп) и сим-триазинов.

Подтверждена необходимость проведения мониторинга технологического процесса при получении сырого шерстного жира. Мониторинг и определение остаточного количества пестицидов предлагаем осуществлять методом скрининга с использованием газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием и последующей идентификацией компонентного состава и количественного определения пестицидов.

Дальнейшие исследования целесообразно продолжить в направлении изучения совместного влияния физико-химических факторов и параметров обработки шерсти и шерстомойной воды на показатели сырого шерстяного жира, шерстяного воска, ланолина, продуктов на их основе, а также усовершенствование методов и методик оценивания показателей их качества и безопасности.

Литература

- [1] Осейко М.І. Технологія рослинних олій.– К.: ВВ Варта, 2006.– 280 с.
- [2] Осейко М.І., Шевчик В.І., Левчук І.В. Система КТІОЛ: методологія техне самовизначення і самореалізації в інноваційних технологіях і оздоровленні особистості // Матер. Всеукр. наук.-метод. конф. «Виховна робота у ВНЗ – невід’ємна складова підготовки висококваліфікованих фахівців: традиції та новаторство». НУХТ, Ін-т психології ім. Г.С. Костюка нац. АПН України Київ, НУХТ, 21 листопада, 2013. – К.: НУХТ, 2013.– С. 68–69.
- [3] Мельников Н.Н. Пестициды и регуляторы роста [Справочник] / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан – М.: Химия, 1995. – 576 с.
- [4] Коган Ю.С. Общая токсикология пестицидов / Ю.С. Коган – К.: Здоров’я, 1981. – 176 с.
- [5] Чміль В.Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине / современные проблемы токсикологии № 2 / Чміль В.Д. – М., 2002. – 57-61 с.
- [6] Левчук І.В. Технологія процесу швидкого аналізу при визначенні хлорорганічних пестицидів методом ГРХ-ЕЗД з використанням двох колонок / І.В.Левчук, В.А.Кищенко, П.Ф. Петик // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”.- Харків:НТУ «ХПІ», 2008.-№.3.-С.71.
- [7] Осейко М.І., Левчук І.В., Кищенко В.А. Спосіб очищення екстрактів матриць при хроматографічному визначенні пестицидів //



Патент України на винахід № 106178.– Оpubл.
25.07.2014. Бюл. № 8.

- [8] М.І. Осейко, І.В. Левчук, В.А. Кіщенко Спосіб очищення екстрактів матриць при хроматографічному визначенні пестицидів RU 87237. Оpubл. 27.01.2014 р., Бюл. № 2. Патент на корисну модель.
- [9] Levchuk I.V., Oseiko M.I., Tymchenko V. K. The analysis of production safety factors in technochemical control of oil and fat manufacture // Technologiczny audyt i rezerwy produkcji, Vol 5, No 2 (19) (2014).– С. 21–25.– (<http://www.tarp.net.ua/>)
- [10] Система КТІОЛ-І: інноваційна методика хроматографічного визначення пестицидів у вовномийній воді і вовняному жирі / М.І. Осейко, І.В. Левчук, В.А. Кіщенко, Т.І. Романовська // Новітні науково-технічні рішення в харчовій промисловості: Матеріали доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції.– Львів, 2–3 березня 2015 р. – Львів: СПОЛОМ, 2015.– С. 35-42.
- [11] <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg/>;
- [12] The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH) and NIST 08 (NIST08/2008)/ <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm>