

УДК 664:665.1/7:539:542/543

І.В. ЛЕВЧУК, В.А. КІЩЕНКО

ДП «Укрметртестстандарт»

А.І. УКРАЇНЕЦЬ, М.І. ОСЕЙКО, В.М. ПАСІЧНИЙ, А.І. МАРИНІН

Національний університет харчових технологій, м. Київ

ОЦІНКА ЗАЛИШКОВОГО ВМІСТУ ПЕСТИЦИДІВ У ВОВНЯНОМУ ЖИРІ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОВНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ОБРОБКИ

Встановлено ефективність розробленої методики щодо виявлення забрудненості сирого вовняного жиру пестицидами, при комплексному хроматографічному дослідженні.

Підтверджено необхідність здійснення моніторингу технологічного процесу отримання сирого вовняного жиру з використанням високоенергетичної обробки для скринінгу з використанням газорідної хроматографії з мас-селективним детектуванням.

Достовірно підтверджено збіжність результатів аналізу пестицидів при використанні розробленого методу очищення екстрактів матриць на колонці з адсорбентом і екстракції сумішшю органічних розчинників, що обґрунтовує ефективність розробленої методики виявлення пестицидів у технології очищення вовни.

Ключові слова: пестициди, очищення вовни, вовняний жир, моніторинг, високоенергетична обробка.

И.В. ЛЕВЧУК, В.А. КИЩЕНКО

ГП «Укрметртестстандарт»

А.И. УКРАИНЕЦ, Н.И. ОСЕЙКО, В.Н. ПАСИЧНЫЙ, А.И. МАРИНИН

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ШЕРСТЯНОМ ЖИРЕ ПРИ ОЧИСТКЕ ШЕРСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Установлена эффективность разработанной методики по выявлению загрязнения сырого шерстяного жира пестицидами, при комплексном хроматографическом исследовании.

Подтверждена необходимость осуществления мониторинга технологического процесса получения сырого шерстяного жира с использованием высокоэнергетической обработки для скрининга с использованием газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием.

Достоверно подтверждена сходимость результатов анализа пестицидов при использовании разработанного метода очистки экстрактов матриц на колонке с адсорбентом и экстракции смесью органических растворителей, что обосновывает эффективность разработанной методики выявления пестицидов в технологии очистки шерсти.

Ключевые слова: пестициды, очистка шерсти, шерстяной жир, мониторинг, высокоэнергетическая обработка.

I.V. LEVCHUK, V.A. KISCHENKO

SE «Ukrmetrteststandard»

A.I. UKRAINET, N.I. OSEIKO, V.N. PASICHNIY, A.I. MARYNIN

National University of Food Technologies, Kyiv

PESTICIDE RESIDUE EVALUATION IN THE WOOL FAT UNDER WOOL SCOURING WITH HIGH-ENERGY TREATMENT

Efficiency of the development method to detect pesticide contamination of raw wool grease with complex chromatographic study was found. Need to monitor the process of raw wool fat obtaining by high-energy screening process with gas-liquid chromatography with mass selective detection was confirmed. It was reliably confirmed the convergence of the pesticide analysis using the proposed method of matrix extracts purification on column with an adsorbent and extraction of organic solvents mixture. It proves the effectiveness of the developed method of pesticide detection technology in wool.

Keywords: pesticides, wool cleaning, wool fat, monitoring, high-energy treatment.

Постановка проблеми

У складних екологічних і соціально-економічних умовах сьогодення виявлення і впровадження інноваційних технологій й організація виробництва забезпечує виготовлення вітчизняної продукції щодо сучасних вимог безпеки, якості, конкурентоспроможності, функціональної і споживацької цінності, відповідно до вимог вітчизняного і зарубіжного законодавства.

З введенням в дію нових Державних санітарних норм та правил «Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини», Наказ МОЗ України № 1140 від 29.12.2012 [20], підприємства з переробки сільськогосподарської продукції та продуктів тваринництва отримали правове поле щодо регламентування базових показників якості і безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини.

Потреба в екологізації виробництва і перероблення сільськогосподарської продукції та продукції тваринництва потребує розроблення системних підходів щодо регламентування і визначення небезпечних чинників і показників, що визначають безпечність продуктів і відходів харчових виробництв в реальних умовах діючих підприємств.

На сучасному етапі в Україні інтенсивно оновлюється і розробляється нормативна база щодо ефективного контролю відходів [16, 22, 23], вимог щодо стічних вод і їхніх осадів [17], вимог щодо зберігання, пакування і перевезення відходів [18, 22, 23], проведено регламентування щодо контролю вмісту генетично модифікованих організмів в харчовій і технічній продукції [19], введені і діють норми ДСанПіН 8.8.1.2.3.4 щодо допустимих доз, концентрації, кількості та рівня вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті [21].

Однак проблема яка виникає при дослідженні пестицидів, які використовуються в препаратах для лікування та профілактики сільськогосподарських тварин вимагає необхідність проведення досліджень сировини (сирий вовняний жир та безводний вовняний жир) на залишкову їх кількість.

Як правило для цих цілей використовуються сучасні інструментальні методи аналізу на основі газорідинної хроматографії та високоефективної рідинної хроматографії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Визначальною технологічною операцією первинної обробки вовни є її первинне очищення, яке здійснюється шляхом її промивки. При цьому вовняне волокно очищується від забруднень сторонніми домішками мінерального і рослинного походження, ліпідів (жиру) і воскоподібних речовин, що накопичуються на поверхні волокна в процесі життєдіяльності тварин.

Методи очищення спрямовані на підвищення ефективності очищення з отриманням допоміжних сировинних ресурсів, які можуть бути використані у харчовій і суміжних галузях перероблення сільськогосподарської продукції і продукції тваринництва [1, 2, 17, 22, 23].

Нині перспективним є використання інноваційних методів для очищення вовни і вовномийної води, в тому числі високоенергетичної дискретної обробки (ВДО) [1-5].

Ліпіди (жир) мають велике практичне значення, але враховуючи, що для профілактики та лікування паразитарних захворювань овець, в тому числі при коростяних захворюваннях застосовують препарати на основі пестицидів, а саме: гексаліну, гексаталпу, неоцидолу, ціодрину, дурсбану, ветиолу та інших [6]. Аерозольна обробка овець проводиться ціодрин-аерозолем, внутрішньом'язові ін'єкції івомеку і потребує контролю їх залишкового вмісту в часі.

При псороптозі ефективним та нешкідливим препаратом для лікування та хіміопрфілактики є колоїдна сірка. Використовують також акрекс (ізофен) тиктак (амітраз), діазинон у вигляді 0,025%-ної водної емульсії та ін.

Зазначене вище робить необхідним розробки нових ефективних методик та пошук нових рішень щодо підготовки зразків до досліджень та застосування хроматографічних методів, які є одними з найпоширеніших аналітичних методів, що застосовуються для визначення більшості небезпечних речовин, зокрема груп пестицидів.

Пестициди – згідно визначення, це хімічні препарати, що мають токсичні (біоцидні) властивості. А в перекладі з латини “pest” – зараза, а “cido” – вбиваю.

Одним словом, це зброя людини для захисту урожаю від бур'янів, комах, патогенних грибів тощо. В залежності від того проти кого або чого вони застосовуються пестициди діляться на певні класи. Це інсектициди - препарати для знищення комах, гербіциди - для знищення бур'янів, фунгіциди - від грибкових захворювань, тощо [7]. Вміст даних речовин у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, промивних водах, що направляються після очищення вовни на очистні споруди і води водоймищ ДСанПіН 8.8.1.2.3.4 [21].

Фізіологічну активність технічного препарату пестициду визначає його діюча речовина.

Відомо сотні діючих речовин, перелік яких безперервно поповнюється внаслідок вдосконалення дії для підвищення виробничої ефективності та зменшення негативного впливу на біосферу. Слід зазначити, що діючі речовини пестицидів належать до різних класів органічних сполук. Хімічна будова,

властивості, а також параметри фізіологічної активності пестицидів визначають способи аналітичної ідентифікації та кількісного визначення мікрокількостей препаратів [7, 8].

Пестициди як правило мають властивості як гідрофобні так і гідрофільні. Це потребує врахування при виборі і підборі реагентів для проведення аналітичного якісного і кількісного складу пестицидів в аналітичних дослідженнях.

Хроматографічні методи є одними з найбільш поширених аналітичних методів, що застосовуються для визначення більшості груп пестицидів. Вони характеризуються високою чутливістю та селективністю до дослідних речовин [9].

Формулювання мети дослідження

В умовах збільшення вимог до екологізації виробництва та пошуку шляхів ресурсозбереження виникає потреба в ефективній ідентифікації небезпечних чинників, що можуть шляхом дифундування переходити стічні вонномийні води і продуктів, які отримуються при очищенні вовни (воскоподібних речовин та жиру).

З огляду на вищезазначені особливості прижиттєвих чинників накопичення пестицидів у вовні виявлено проблему щодо контролю залишкової кількості пестицидів в об'єктах з високим вмістом воскоподібних речовин та жиру.

Це обумовлює потребу проведення аналізу існуючих методик визначення пестицидів та способів їх удосконалення для досягнення ідентичності реального вмісту пестицидів в зразках вовни і вовняного жиру отриманого за різних способів очищення в тому числі з використанням ВДО.

Викладення основного матеріалу дослідження

В дослідженнях використовували оброблені за допомогою ВДО сирий вовняний жир, безводний вовняний жир, мийна вовняна вода, яка була проведена науковцями Херсонського національного технічного університету [1-5].

Для досліджень летких сполук (хлор, фосфор органічних пестицидів, синтетичних піретроїдів та сим-триазинів) використовували газохроматографічну систему із двома детекторами по захопленню електронів із застосуванням колонок HP-5 (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина фази 0,25 мкм) і HP-50 + (для достовірності результату). Наявність індивідуальних інжекторів з електронним керуванням газами дозволила здійснювати регулювання швидкостей потоку газу-носія окремо для обох колонок.

Кількісне визначення пестицидів проводили з використанням газового хроматографа Agilent 6890 N та газового хроматографа фірми Varian CP 3800 з пульсуючим полуменево-фотометричним детектором (ППФД), колонку HP-5 (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина фази 0,25 мкм); для визначення сим-триазинів використовували термоіонний детектор (ТІД), колонку CP SIL 8 /MS(довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина фази 0,25 мкм) [10].

Для підготовки проб використовували уніфіковану методику, яка забезпечує повне екстрагування досліджуваних пестицидів при їх сумісній присутності в зразку [11, 12]. При цьому вона відрізняється від існуючих методик доступністю використаних реактивів, лабораторного посуду для хімічних досліджень і апаратури, є універсальною та дозволяє проводити комплексне дослідження пестицидів різних хімічних груп для визначення методом скринінгу про їх наявність або відсутність з використанням газового хроматомас-спектрометра Agilent 7890/5975C та бібліотеки пестицидів (понад 900 компонентів).

Метою дослідження був аналіз впливу технології отримання вовняного жиру з використанням ВДО на залишкову кількість пестицидів різних хімічних класів.

На першому етапі досліджень проведено технологічний аудит критичних точок олієжирових виробництв щодо показників безпеки [13].

Нова методика хроматографічного визначення пестицидів передбачає твердофазне очищення екстрактів матриць (олій, жирових і інших продуктів) на колонці з адсорбентом і екстракції сумішшю органічних розчинників (діетилового ефіру і гексану та діетилового ефіру і ацетону) при їх заданому співвідношенні поетапно [11, 12].

Для дослідження сирого вовняного жиру нами використано мас-селективний детектор газового хроматографа, який дає можливість визначати мас-спектри компонентів у сумішах полнотантів.

Для ідентифікації отримані спектри порівнювались із позиціями спектрів в бібліотеках даних. Використовували дві доступні аналітичні електронні бібліотеки даних NIST і AMDIS [14, 15].

Використання мас-спектрометрії для підтвердження та ідентифікації речовин показує високу результативність і відтворюваність, тому приймається у сучасних аналітичних дослідженнях як основний метод ідентифікації.

За отриманими мас-спектрами з високою імовірністю за бібліотеками даних NIST і AMDIS у складі екстрактів сирого вовняного жиру було ідентифіковано 11 хімічних сполук, з яких п'ять були пестициди, а саме діазінон, колоїдна сірка, імідазол, діфеноконазол, меданіпірим, а також залишки миючих засобів і консервантів, що потребують регламентування при розробленні показників безпечності

продуктів ВДО оброблення вовни.

За допомогою спеціального програмного забезпечення ідентифіковано всі пестициди та отримані дані мас-спектрів, що свідчать про вміст конкретного пестициду в дослідженому зразку сирого вовняного жиру які представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Компонентний склад екстракту сирого вовняного жиру.

№	Назва компоненту	Бібліотека AMDIS	Бібліотека NIST	Коефіцієнт співпадання даних бібліотек
		% ідентичності	% ідентичності	
1	Нафталін	96	100	1
2	Диметилфталат	97	95	1
3	Диетилфталат	89	82	1
4	Діазінон	93	82	1
5	Диізобутилфталат	60	85	2
6	Ди-п-бутилфталат	73	88	3
7	Сірка(S8)	75	68	1
8	Меданіпірим	85	82	1
9	Імідазол	76	82	1
10	Біс (2-етилгексил) фталат	83	72	5
11	Діфеноконазол	78	79	1

В процесі аналізу були виявлені речовини фталати і їх похідні (Речовини № 2, 3, 5, 6, 10). Дані речовини використовуються в якості пластифікаторів (пом'якшувачів) в процесі синтезу полівінілхлориду (ПВХ) і інших полімерних матеріалів.

Молекули фталатів хімічно не зв'язані з полімерними ланцюгами ПВХ і тому в процесі хімічного виробництва легко виділяються в оточуюче середовище, що збільшує навантаження на забруднення водних ресурсів і атмосферу робочої зони.

Диметилфталат додається до кремів мазей, лосьйонів як репелентний засіб в комбінації з іншими речовинами [7], що використовуються у ветеринарії для лікування тварин. Наявність великої кількості фталатів, виявлена нами в зразку сирого вовняного жиру характеризує необхідність потенційного контролю вовномийної води і вовняного жиру для забезпечення безпечності для споживача продукції, що буде вироблятися з використанням даного виду сировини.

Фталати характеризуються високою токсичністю для репродуктивної системи людини та тварин, підвищують ризик передчасних пологів, викликають неврологічну дію на дітей у віці від 4 до 9 років, сприяють ендокринним розладам і гормональній дисфункції.

Виявлений в зразках вовняного жиру нафталін є представником поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), які використовуються для консервування овчин.

Решта ідентифікованих в зразках вовняного жиру після ВДО обробки речовин № 4, 7, 8, 9, 11 представлені пестицидами різних хімічних груп (діазінон, сірка, меданіпірим, імідазол, діфеноконазол).

Отримані дані компонентного складу сирого вовняного жиру спонукають до подальшого проведення підтверджуючих та кількісних досліджень вище зазначених компонентів, для розроблення рекомендацій щодо контролю даних показників в складі продуктів оброблення вовни на етапі її очищення і отримання супутніх продуктів – вовномийної води і вовняного жиру, з метою ефективної подальшої переробки направленої на ресурсозбереження в галузі переробки сільськогосподарської продукції та сировини тваринного походження.

Висновки

Розроблена методика щодо ефективного екстрагування пестицидів та їх метаболітів для їх ідентифікації при їх сумісній присутності у матриці (зразку), що дозволяє при комплексному хроматографічному дослідженні виявляти пестициди різних хімічних груп за бібліотеками даних NIST і AMDIS у складі екстрактів сирого вовняного жиру.

Згідно даних бібліотек NIST і AMDIS за розробленою методикою для пестицидів кількість дослідних речовин для ідентифікації може складати до 50 речовин, у тому числі фосфорорганічних 21, хлорорганічних 17, синтетичні піретроїди 6 та сим-триазини.

Встановлено необхідність регламентування і контролю наявності пестицидів і фталатів у вовняному жирі в наслідок її забрудненості даною групою небезпечних для здоров'я людини речовин.

Підтверджено необхідність розроблення рекомендацій для здійснення моніторингу технологічного процесу отримання сирого вовняного жиру на залишкову кількість пестицидів методом скринінгу з використанням газорідної хроматографії з мас-селективним детектуванням з подальшою ідентифікацією компонентного складу та кількісного визначення пестицидів.

скринінгу з використанням газорідної хроматографії з мас-селективним детектуванням з подальшою ідентифікацією компонентного складу та кількісного визначення пестицидів.

Подальші дослідження передбачають проведення комплексного вивчення сукупного впливу фізико-хімічних чинників та параметрів високоенергетичної дискретної обробки вовни і вовномийної води на стадії їх очищення та вплив даних чинників на показники сирого вовняного жиру, воскоподібних ліпідів, ланоліну, продуктів на їх основі та удосконалення методів і методик оцінювання показників їхньої якості та безпеки, відповідно до вимог нормативних документів.

Список використаної літератури

1. Сарібєкова Ю.Г. Інноваційна технологія обробки шерстяного волокна / Ю.Г. Сарібєкова, О.Я. Семешко, А.В. Ермолаєва // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2013. № 3. – С. 79-83.
2. Semeshko O. The influence of electrical discharge nonlinear bulk cavitation on the structural and chemical changes in water during the wool fiber bleaching / O. Semeshko, J. Saribekova, T. Asauluyuk and S. Myasnikov // Chemistry & chemical technology (Ch&ChT). –2014.–Volume 8, Number 4 – P. 410-415.
3. Семешко О.Я. Електророзрядна обробка в технологіях промивки вовни та одержання вовняного жиру / О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Ермолаєва, М.Л. Кулігін // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2014. – №5(77). – С. 215-218.
4. Семешко О.Я. Визначення впливу високо-дискретної обробки на якісні показники вовняного жиру / О.Я. Семешко, О.М. Куник, Ю.Г. Сарібєкова // Харчова промисловість. – 2015. – №17. – С. 68-73.
5. Kunik A. High-energy discrete processing in technology of extraction of wool grease / A. Kunik, O. Semeshko, J. Saribekova, S. Myasnikov // Ukrainian Food Journal. – 2014. – Volume 3, Issue 3. – P. 381-388.
6. Режим доступу: <https://www.google.com.ua/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espr=2&ie=UTF-8#>.
7. Мельников Н.Н. Пестициды и регуляторы роста / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан – М.: Химия, 1995. – 576 с.
8. Коган Ю.С. Общая токсикология пестицидов / Ю.С. Коган – К.: Здоров'я, 1981. – 176 с.
9. Чмиль В.Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине / В.Д. Чмиль // Современные проблемы токсикологии. – 2002. – № 2. – С. 57-61.
10. Левчук І.В. Технологія процесу швидкого аналізу при визначенні хлорорганічних пестицидів методом ГРХ-ЕЗД з використанням двох колонок / І.В.Левчук, В.А.Кіщенко, П.Ф. Петик // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – №3. – С.71.
11. Осейко М.І., Левчук І.В., Кіщенко В.А. Спосіб очищення екстрактів матриць при хроматографічному визначенні пестицидів PU 87237. Опубл. 27.01.2014 р., Бюл. № 2. Патент на корисну модель.
12. Осейко М.І., Левчук І.В., Кіщенко В.А. Спосіб очищення екстрактів матриць при хроматографічному визначенні пестицидів UA 106178. Опубл. 25.07.2014 р., Бюл. № 14. Патент на винахід.
13. Levchuk I.V. [The analysis of production safety factors in technochemical control of oil and fat manufacture.](#) / I.V. Levchuk, M.I. Oseiko, V.K. Tymchenko // Technologiczny audyt i rezerwy produkcji. – 2014. – Vol 5, № 2 (19). – С. 21-25. <http://www.tarp.net.ua/>
14. Режим доступу: <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg/>.
15. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH) and NIST 08 (NIST08/2008)/ <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm>.
16. ДСТУ 4462.3.01:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій.
17. ДСТУ 7369:2013 Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення.
18. ДСТУ 4462.3.02:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Пакування, маркування і захоронення відходів. Правила перевезення відходів. Загальні технічні та організаційні вимоги
19. «Перелік харчових продуктів, щодо яких здійснюється контроль вмісту генетично модифікованих організмів». Утвержден приказом МОЗ України № 971 от 09.11.2010.
20. Державні санітарні норми та правила Наказ МОЗ України № 1140 від 29.12.2012. Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини, Наказ МОЗ України № 1140 від 29.12.2012.

21. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 Державні санітарні правила і норми. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті.
22. Закон України от 14.01.2000 №1393-ХІV «Про вилучення з обігу, переробку, утилізацію, знищення або подальше використання неякісної та небезпечної продукції»
23. Постанова КМУ № 50 від 24.01.2000 Загальні вимоги до здійснення переробки, утилізації, знищення або подальшого використання вилученої з обігу неякісної та небезпечної продукції.