

УДК 665.37:542/543

І.В. ЛЕВЧУК, В.А. КИЩЕНКО

ДП «Укрметртестстандарт»

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

Національний університет харчових технологій, м. Київ

### **ВИЯВЛЕННЯ ФТАЛАТІВ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ – ШЛЯХ ДО ВИРІШЕННЯ ЕКОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ПРОБЛЕМИ ОЛІЄЖИРОВОЇ ГАЛУЗІ**

*У статті показано необхідність розробки методології визначення показника безпеки фталатів.*

*Представлено теоретичні і практичні дані досліджень по виявленню фталатів. Показано можливість отримання в межах одного дослідження найбільш повної інформації щодо забруднення зразка фталатами. Експериментально доведено, що при визначенні фталатів процес дослідження повинен включати ряд обов'язкових етапів, а процедура очищення екстракту повинна забезпечувати з однієї сторони – максимально повне видалення компонентів матриці, а з другої сторони – зберігати всі цільові з'єднання.*

*При проведенні досліджень використано систему: газовий хроматограф «Agilent 6890N» / масс-селективний детектор «Agilent 5973N». Для вилучення фталатів з водних зразків використано метиленхлорид і гексан. Вилучення фталатів виконано при екстракції в системі рідина- рідина.*

*Розроблено метод адсорбційного очищення проб на неорганічних сорбентах. Експериментально встановлено, що при використанні флорисилу аналіти кількісно елюються чистим метиленхлоридом.*

*Ключові слова: фталати, органічні розчинники, адсорбенти, екстракція, ступінь вилучення.*

І.В. ЛЕВЧУК, В.А. КИЩЕНКО

ГП «Укрметртестстандарт»

А.І. УКРАЇНЕЦЬ, Н.І. ОСЕЙКО, В.Н. ПАСИЧНИЙ, А.І. МАРИНІН

Національний університет пищевых технологий, г. Киев

### **ВЫЯВЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ – ПУТЬ К РАЗРЕШЕНИЮ ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ МАСЛОЖИРОВОЙ ОТРАСЛИ**

*В статье освещена необходимость разработки методологии и определения показателя безопасности фталатов.*

*Представлены теоретические и практические данные исследований по выявлению фталатов. Показана возможность получения в рамках одного исследования наиболее полной информации о загрязнении образца фталатами. Экспериментально доказано, что при определении фталатов процесс исследования должен включать ряд обязательных этапов, а процедура очистки экстракта должна обеспечивать с одной стороны – максимально полное удаление компонентов матрицы, а с другой стороны – сохранение всех целевых соединений.*

*При проведении исследований использовали систему: газовый хроматограф «Agilent 6890N» / масс-селективный детектор «Agilent 5973N». Для извлечения фталатов с водных образцов использовали метиленхлорид и гексан. Извлечение фталатов выполнено при экстракции в системе жидкость-жидкость.*

*Разработан метод адсорбционной очистки проб на неорганических сорбентах. Экспериментально установлено, что при использовании флорисила аналиты количественно элюируются чистым метиленхлоридом.*

*Ключевые слова: фталаты, органические растворители, адсорбенты, экстракция, степень извлечения.*

I. LEVCHUK, V. KISCHENKO

SE «Ukrmetteststandard»

A. UKRAINETZ, N. OSEIKO, V. PASICHNIY, A. MARYNIN

National University of Food Technologies, Kyiv

**DETECTION OF PHTHALATES WITH CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY – A WAY TO SOLVING ECOLOGICAL AND TECHNICAL PROBLEM OF OIL-AND-FAT INDUSTRY**

*This article covers the necessity of methodology development and the safety index determination of phthalates.*

*The theoretical and practical research results on phthalate detection are presented. The possibility of acquiring the full information on phthalatic pollution of sample during single test is shown. The necessity of certain obligatory stages during phthalate detection is proven experimentally. The procedure of purification must ensure both maximum matrix components removal and the target compounds preservation.*

*During the research the system of gas chromatograph «Agilent 6890N» and mass-selective detector «Agilent 5973N» was used. For phthalate extraction from water samples methylene chloride and hexane were used. Phthalates were extracted using liquid-liquid extraction system.*

*Cleaning samples with non-organic adsorbents method was developed. Experimentally proven, that Florisil use makes analytes are quantitatively eluted with pure methylene chloride.*

*Keywords: phthalates, organic solvents, adsorbents, extraction, extraction degree.*

**Постановка проблеми**

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). 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.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Є очевидним, що створення ефективної системи моніторингу показників безпеки стає все більш складною і багато плановою проблемою [1-3]. 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 [4, 5]. Фталати додаються до кремів мазей, лосьйонів як репелентний засіб в комбінації з іншими речовинами [6]. При гострому впливі на організм людини фталати малотоксичні, але в умовах тривалого надходження в організм вони кумулюються і можуть викликати хронічні захворювання [7]. 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.

**Формулювання мети дослідження**

Метою даної роботи є проведення системних еколого-аналітичних досліджень та розробка інноваційних способів виявлення фталатів у воді, водних та олієжировмісних екстрактах та безпека і конкурентоспроможність олієжирової продукції, дослідження можливості використання розробленого методу визначення фталатів у воді та олієжировмісних екстрактах.

**Викладення основного матеріалу дослідження**

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 флорисил, обернено фазний матеріал RP-18. Вилучення фталатів виконано при екстракції в системі рідина-рідина, очищення – методом твердофазної екстракції. Хроматографічні дослідження виконано в системі: газовий хроматограф «Agilent 6890N»/мас-селективний детектор «Agilent 5973N».

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 органічним розчинником – гексаном, а при дослідженні вонномийної води нами використано твердофазну екстракцію 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 вилучення фталатів із вихідної проби води та вовно-мийної 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 в системі рідина-рідина та твердофазною екстракцією з використанням у якості розчинника гексану і метиленхлориду відповідно, у якості сорбенту - 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, олієжировмісних продуктах у тому числі. Процедура очищення екстракту повинна забезпечувати з одного боку - максимально повне видалення компонентів з матриці (проби), з іншого - збереження всіх цільових сполук. У ході експерименту підбирали елюент кількісно, що вилучає з сорбенту цільові речовини з мінімальною десорбцією домішок. На кожен сорбент наносили суміш фталатів у гексані. Сорбенти елюювали, послідовно відбираючи фракції по 20 мл кожену відповідно: гексан; розчин гексан / метиленхлорид (95/5),%; гексан / метиленхлорид (90/10), %; гексан / метиленхлорид (80/20),%; гексан / метиленхлорид (70/30),%; метиленхлорид.

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 [9, 10]. Використання мас-спектрометрії для підтвердження та ідентифікації речовин має високу результативність і приймається у сучасних аналітичних дослідженнях як основний метод [11, 12]. З високою ймовірністю за двома бібліотеками даних у складі екстракту вовно-мийної води було ідентифіковано фталати: диметилфталат, діетилфталат, діізобутилфталат, ді-н-бутилфталат, біс (2-етилгексил) фталат (табл. 1).

Таблиця 1

Компонентний склад екстракту вовномийної води

№	Назва компоненту	Бібліотека AMDIS	Бібліотека NIST	Коефіцієнт співпадання даних бібліотек
		% ідентичності		
1	Диметилфталат	93	92	1
2	Діетилфталат	89	79	1
3	Діізобутилфталат	60	85	1
4	Ді-н-бутилфталат	73	88	1
5	Біс(2-етилгексил)фталат	83	72	1

При подальших аналітичних дослідженнях кількісного вмісту фталатів у вовномийній воді встановлено, що на рівень вмісту фталатів у вовномийній воді вагомий внесок вносить внутрішньо-лабораторна забрудненість екстракту. Про це свідчить скринінг «холостого зразку» на наявність забруднювачів (лабораторна забрудненість), у тому числі вплив прокладок кримперних кришок віал. Враховуючи високу ймовірність присутності в вовномийній воді та вовняному жирі сполук, що заважають визначенню фталатів (наприклад, мінеральні оливи, коекстрактивні речовини), розроблено процедуру очищення забруднених зразків з використанням твердофазної екстракції з використанням

сорбенту флорісиду. Склад аналізованої суміші кількісно розрахували методом внутрішнього стандарту, який ґрунтується на тому, що до наважки проби додають відому кількість внутрішнього стандарту (бензил бензоату) – сторонньої сполуки, що дає на хроматограмі добре розділений пік. Отримані результати кількісного вмісту фталатів представлено в табл. 2.

Таблиця 2

**Кількісний вміст фталатів у екстракті вовномийної води та «холостому зразку»**

№	Назва компоненту, мг/кг	Вовномийна вода	«холостий зразок»
1	Діметилфталат	100	40
2	Діетилфталат	50	10
3	Діізобутилфталат	80	20
4	Ді-п-бутилфталат	400	5
5	Біс(2-етилгексил)фталат	130	50

Отримані дані свідчать про вагомий внесок «холостого зразку» до результатів досліджень. Встановлено, що лабораторна забрудненість фталатами є критичною точкою, тому передбачає контроль «холостого зразку» при здійсненні досліджень зразків при вимірюванні кожної серії аналітичних проб та використання внутрішнього стандарту для контролю відкритості.

Перевагою проведеного дослідження є те, що воно проведене вперше. Дотепер проблема еколого-аналітичного контролю забруднення вовномийної води, в т. ч. олієжировмісних продуктів фталатами не була предметом наукових досліджень. Недолік дослідження – відсутність даних моніторингу щодо кількісного вмісту індивідуальних фталатів. Подальші дослідження будуть спрямовані на моніторинг вовняного жиру на вміст фталатів за критичними точками (фізичні фактори) в технологічному процесі отримання вовняного жиру.

**Висновки**

Проаналізовано стан нормативної та наукової інформації щодо методів визначення фталатів у воді та олієжировмісних екстрактах. На основі системних еколого-аналітичних досліджень розроблено інноваційний спосіб виявлення фталатів у воді, водних та олієжировмісних екстрактах щодо безпеки і конкурентоспроможності олієжирової продукції. Експериментально досліджено можливість використання розробленого методу визначення фталатів у воді та олієжировмісних екстрактах.

**Список використаної літератури**

1. WHO 1992: Diethylhexyl phthalate, Environmental Health Criteria 131.
2. Hubert W.W., Grasl-Kraupp B., Schulte-Hermann R. /Critical Rev. in Toxicol., 1996. —26:365- 481.
3. В.Н. Майстренко, Н.А. Клюев. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Текст] //М: Изд. «Бином. Лаборатория знаний». — 2004. — 323с.
4. Михеева А.Ю. Особенности анализа фталатов в различных типах вод [Текст] //Материалы II Всероссийской конференции «Аналитика России». Краснодар. – 2007. — С. 324.
5. George C. and Prest H. (2001) Agilent Application note 5988-2244EN: to be downloaded from [www.agilent.com](http://www.agilent.com).
6. Мельников Н.Н. Пестициды и регуляторы роста [Справочник] / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан – М.: Химия, 1995. – 576 с.
7. 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
8. ДСТУ ISO 18856:2012. Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії.
9. <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg/>
10. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH) and NIST 08 (NIST08/2008)/ <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm>;
11. И.В. Левчук, В.А. Кищенко, В.К. Тимченко» Оптимизация условий определения фталатов методом газожидкостной хроматомасс-спектрометрии – путь к решению эколого-технологической проблемы масложировой отрасли// Масложировая комплекс. – Днепропетровск: ИА «Эксперт-Агро», комплекс . -2013.-№4(43). -40-43.
12. І.В. Левчук, В.А. Кищенко, М.І. Осейко»Обоснование методологии выявления фталатов методом газожидкостной хроматомасс-спектрометрии» //Масложировая отрасль: Технологии и рынок: материалы VII международной научно-технической конференции 8-9 октября 2014 г., Киев. – Харьков: УкрНИИМЖ НААН, 2014. – С. 42.
13. І.В. Левчук, В.А. Кищенко, М.І. Осейко, В.К.Тимченко, К.В.Куниця Безпечність застосування поліетиленерефталатової (ПЕТ) упаковки у виробництві рослинних олій //Східно-Європейський журнал передових технологій//. – Харків: Технологічний центр, ТОМ 6, № 11(66) (2014).