

**АКАДЕМИЯ НАУК МОЛДОВЫ
ИНСТИТУТ ХИМИИ**

На правах рукописи
УДК: 543.064+663.258.39+504.05

ЛАЗАКОВИЧ ДМИТРИЙ

**МОНИТОРИНГ ФТАЛАТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В
ПРОДУКЦИИ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

**166.02. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических
наук

КИШИНЕВ, 2015

Работа выполнена в испытательной лаборатории Национального Центра Испытания Качества Алкогольной Продукции, Республики Молдова.

Научный руководитель:

ДУКА Георгий, доктор хабилитат химических наук, профессор, академик АНМ.

Научный консультант:

СТУРЗА Родика, доктор-хабилитат технических наук, профессор, Технический Университет Молдовы;

Официальные оппоненты:

ГОНЦА Мария, доктор-хабилитат химических наук, доцент, МолдГУ;

МЕРЕУЦА Алена, доктор химических наук

Состав Специализированного совета:

ЛУПАШКУ Тудор, член-корреспондент, доктор-хабилитат химических наук, профессор, Институт химии АНМ (председатель совета);

ЦЫМБАЛЮК Нина, доктор химических наук, Институт химии АНМ (ученый секретарь совета);

РУСУ Василий, доктор-хабилитат химических наук, доцент, Институт химии АНМ;

СУБОТИН Юрий, доктор химических наук, доцент, ТУМ;

ГЛАДКИ Виорика, доктор химических наук, доцент, МолдГУ;

ТАРАН Николай, доктор-хабилитат технических наук, профессор, Институт виноградарства и виноделия;

СОЛДАТЕНКО Евгения, доктор-хабилитат технических наук, доцент, Институт виноградарства и виноделия;


Защита состоится «22» мая 2015 г. в 10:00 на заседании Специализированного ученого совета D 05.166.02-02 при Институте химии АН Молдовы, (г. Кишинев, ул. Академией 3). С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в центральной библиотеке академии (г. Кишинев, ул. Академией 5, MD-2028) и на веб-сайте С.Н.А.А. (www.cnaa.md)
Автореферат разослан «17 » апреля 2015 года.


Ученый секретарь специализированного
ученого совета, доктор химических наук


Научный руководитель: доктор хабилитат
химических наук, профессор, академик


Научный консультант: доктор хабилитат
технических наук, профессор

Автор

 **Цымбалюк Нина**

 **Дука Георгий**

 **Стурза Родика**

 **Лазакевич Дмитрий**

© Lazacovici Dmitri, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследовательская работа, проведенная в испытательной лаборатории Национального Центра Испытания Качества Алкогольной Продукции (Кишинев, РМ) в 2010-2014 гг., инициированная проверками Роспотребнадзором молдавской продукции, выявила тот факт, что проблема фталатного загрязнения винодельческой продукции в Республике Молдова, носит общеотраслевой характер. Особый интерес, проявляемый в мире к фталатам, присутствующим в материалах, контактирующих с пищевой продукцией, и как следствие, в самой пищевой продукции, обусловлен их высокой патогенной активностью [1, 2]. В связи с чем, содержание фталатов строго ограничивается соответствующей документацией [3-5].

Описание ситуации в исследуемой области и идентификация научных проблем. По состоянию на 2010 год отмечено отсутствие оформленной и апробированной процедуры для количественной оценки содержания фталатов в продуктах винодельческой отрасли. Наличие контаминирования фталатами алкогольной продукции, в различных диапазонах концентраций, за период 2010-2014 гг., установлено также в винодельческой продукции ряда производителей Европы и США. На этапе 2010-2013 гг. отсутствовал единый (оформленный, утвержденный) методический подход к изучению уровня фталатного загрязнения продуктов алкогольной отрасли пищевой продукции. Кроме того, отсутствие единого мнения в сфере ограничения содержания различных фталатов в объектах пищевой продукции нормативными документами стран СНГ и Европы, США и Китая, создает определенные трудности в развитии экспорта молдавской винодельческой продукции.

Цель работы состоит в разработке эффективной, доступной и экономически оправданной процедуры анализа, как для конечного продукта винодельческой отрасли, так и всей промежуточной сырьевой базы, а также для контроля материалов, контактирующих с продуктом на всех этапах производства. Кроме того, выявление всех возможных источников контаминирования, как на этапе переработки сырья, так и на конечной стадии розлива, для определения суммарного фталатного загрязнения готового продукта и устранения его в дальнейшем. Изучение динамики изменения содержания фталатов в спиртосодержащих средах под действием физических, физико-химических и биологических факторов, призвано установить возможные пути снижения или устранения причин возникновения фталатного загрязнения. Исследования в рамках данной работы также посвящены поиску потенциальных путей и средств деконтаминирования сырья и продукта уже подвергнутого загрязнению.

Научная новизна работы заключена в следующем:

- изучены процессы миграции эфиров *о*-фталевой в водно-спиртовые растворы в условиях переменных параметров, таких как температура, время, механическое воздействие, соотношение компонентов бинарной системы водно-спиртовой среды, а также установлена степень воздействия данных факторов;
- установлены динамические изменения в содержании фталатов в спиртосодержащих средах в процессах биологической и абиотической сорбции;

Практическая значимость состоит в разработке, валидировании и внедрении процедуры анализа содержания фталатов в продуктах винодельческой отрасли и в материалах, контактирующих с ними. Оценены факторы риска возникновения предпосылок контаминирования продукта на всех этапах промышленного производства. По итогам проведенной работы составлены практические рекомендации для производителей для ликвидации проблемы фталатного загрязнения в дальнейшем.

Теоретическая значимость. Представлен эффективный, экономичный, относительно доступный способ комплексной оценки уровня загрязнения фталатами водно-спиртовых растворов. На основании статистических данных предложен математический аппарат корреляции степени извлечения фталатов из водно-спиртовых сред в зависимости от ряда параметров. Установлены факторы, способствующие снижению уровня существующего фталатного загрязнения спиртосодержащих продуктов винодельческой отрасли.

Решенная научная проблема: По результатам исследования природных источников вод, почв и растительного сырья, установлено, что объекты окружающей среды не являются источниками фталатного загрязнения продуктов виноделия.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Специфическая процедура анализа фталатов в продуктах винодельческой промышленности.
2. Результаты экспериментальных исследований, указывающих на основные источники контаминирования продуктов винодельческой отрасли фталатами.
3. Результаты исследования динамики фталатов в спиртосодержащих средах под действием некоторых синтетических и натуральных сорбентов, ряда грибковых культур, а также в процессе дистилляции водно-спиртовых растворов.
4. Базовые принципы комплексного анализа фталатов и их метаболитов, в виде *о*-фталевой кислоты, в спиртосодержащих объектах со сложной органической и минеральной матрицей.

Апробация научных результатов. Базовые материалы работы были представлены на республиканских и международных конференциях: Conferința tehnico-

științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților. UTM. Chișinău. Moldova. (2010); 34th World congress of the international organization of vine and wine. Porto. Portugal. (2011); Scientific conference with international participation “Food science, engineering and technologies 2011”. University of Food Technologies. Plovdiv. Bulgaria. (2011); Conferința științifico-practică cu participare internațională. CNVCPA. “Vinul in mileniul III – probleme actuale in vinificatie” Chișinău. Moldova. (2011); International conference “geo-ecological monitoring and risk of administrative region” Yerevan-Sevan. Armenia. (2011); The 5th International Conference ECOLOGICAL CHEMISTRY 2012. Chișinău. Moldova. (2012); International conference of applied sciences, chemistry and chemical engineering. Bacau. Romania. (2012); The 1st International conference “Modern technology in the food industry”. Chișinău. Moldova. (2012); Международная научно-практическая конференция «Использование электрофизических методов исследования для производства и оценки качества пищевых продуктов» СПбГТЭУ. Санкт-Петербург. Россия. (2012); The 36th World Congress of Vine and Wine and the 11th General Assembly of the International Organization of Vine and Wine. Bucharest Romania. (2013)

Экспериментальная часть настоящей диссертационной работы, сбор статистических данных и разработка ряда практических рекомендаций, проводились на базе испытательной лаборатории Национального Центра Испытания Качества Алкогольной Продукции, Р. Молдова, г. Кишинев, ул. Гренобля 128U.

Структура и объём работы. Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, 5 глав, выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы в 176 источников, 57 рисунков, 30 таблиц, списка сокращений и 9 приложений. Работа содержит 118 страниц текста.

Публикации по теме диссертации. Результаты опубликованы в 13 научных работах.

Ключевые слова: фталатное контаминирование, миграция фталатов, сорбция фталатов, продукты винодельческой промышленности, аналитическая процедура.

СТРУКТУРА РАБОТЫ

1. СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭФИРОВ ОРТОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Глава является обзорной и содержит детальный анализ литературы посвященной физико-химическим свойствам фталатов, их взаимодействию с объектами окружающей среды (сорбция, метаболизм). Кроме того, глава содержит обзор обобщенных и систематизированных результатов в области анализа фталатов в биологических объектах

и объектах окружающей среды. На основании приведенных данных указывающих на высокую патогенную активность фталатов и их метаболитов и широты их применения сделан вывод о необходимости строгого контроля в отрасли, являющейся бюджетообразующей для молдавской экономики. Проведённый анализ позволил обозначить задачи и основные направления и пути решения проблемы сопряженной с контаминированием продуктов винодельческой отрасли.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Глава посвящена описанию объектов исследования, аналитических методик и приемов, реализованных в работе. Даны аналитические характеристики примененных приборов и реагентов.

Исследованию подвергали реальные образцы почв, вод и биологических объектов в частности ягоды винограда, отбор которых был проведен исследователем или ответственными лицами сотрудничающих винодельческих предприятий. При изучении процессов миграции и сорбции фталатов широко применяли модельные растворы, имитирующие вина (раствор этанола 15 об.% и винной кислоты до pH=3) и дивины (раствор этанола 50 об.%).

Кинетику процессов миграции фталатов в различные среды (вода, этанол 15, 35, 50, 75 и 96 об.% и хлороформ), и в различных условиях ($T=0, 25, 40, 50, 60, 75^{\circ}\text{C}$, ультразвук) исследовали на пищевых полимерных материалах взятых из винодельческого производства. В ходе опыта следили за изменением концентрации фталатов в растворах во времени в интервале $0 \div 7$ часов.

Кинетику сорбционных процессов фталатов, протекание которой потенциально возможно на этапах обработки виноматериалов, изучали на натуральных и синтетических материалах: активированный уголь, бентонит, кизельгур, силикагель, катионит Фибан К-1, анионит RAM1 и сорбент SP411. Выбор вышеописанных сорбентов определен реальным использованием в виноделии одних и наличием потенциальной активности в отношении фталатов у других [6, 7].

Оценку содержания фталатов в модельных растворах и растворах реальных объектов проводили методом хромато-масс-спектрологии их хлороформных экстрактов. Этот же метод применяли для определения содержания ароматобразующих компонентов. Для исследования протекания побочных реакций между реальными образцами винодельческой продукции и рассматриваемыми сорбентами использовали известные методы и процедуры: Атомно-абсорбционный метод для определения минерального состава растворов; ГХ с пламенно-ионизационным детектированием для изучения

содержания летучих микропримесей; исследование антоцианового профиля осуществляли методом ВЭЖХ; определение ароматических альдегидов проводили методом капиллярного зонного электрофореза, а ряд физико-химических показателей вина оценивали методом электронной денсиметрии.

Для компьютерно-графического моделирования использовались стандартный пакет Microsoft Office Excel 2003, а также программы TableCurve 2D v5.01. и ISIS Draw v2.4.

3. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА ФТАЛАТОВ В ПРОДУКТАХ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

3.1 Разработка процедуры анализа фталатов в продуктах винодельческой промышленности

Ключевыми задачами в разработке процедуры количественной оценки фталатов в продуктах винодельческой отрасли явились эффективность и доступность аналитического подхода.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС), как аналитический метод обладает необходимыми и достаточными характеристиками, такими как селективность, чувствительность и производительность, для качественного и количественного идентифицирования фталатов концентрацией в диапазоне мкг/дм^3 (ррв).

подавляющая часть экспериментальной работы была проведена на гомологическом ряде фталатов: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), бис(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), диоктилфталат (ДОФ) и додецилфталат (ДДФ).

Выбранный аналитический подход (ХМС), весьма требователен к чистоте исследуемого образца, что автоматически предполагает наличие пробоподготовки. Исследование литературных данных дало основание полагать, что наиболее простым, надежным и экономически оправданным, будет использование жидкостной экстракции. Выбор экстрагента осуществляли среди доступных, не смешивающихся с водой органических растворителей. В данном ряду были рассмотрены хлороформ, тетрахлорметан, бензол, диэтиловый эфир, гексан и изоамиловый спирт. Критериями выбора являлись следующие пункты: степень извлечения аналита, погрешность параллельных испытаний, стоимость анализа и безопасность испытания. Было показано, что наиболее доступен, безопасен и эффективен для поставленной задачи является хлороформ. Время экстрагирования с помощью лабораторного шейкера, экспериментально было установлено в 20 минут, как достаточное для максимального

извлечения. Соотношение объемов исследуемый раствор/хлороформ, выбрано 100мл/10мл.

Изучено влияние основных химических характеристик реальных образцов вин на степень извлечения фталатов. На этом основании предложено уравнение расчета истинного значения концентрации фталата на основе экспериментально полученного значения. Даны аналитические характеристики параметров и критериев валидирования предложенной процедуры: диапазон линейности - 0 – 1,00 мг/дм³; повторяемость (RSD_r) – 5%; повторяемость (RSD_L) – 13%; воспроизводимость (RSD_R) – 15%; предел повторяемости (r) - 0.10X; предел воспроизводимости (R) – 0,25X; LOD – 0,01 мг/дм³; LOQ – 0,03 мг/дм³.

Полученные экспериментальные данные по запросу Международной организации винограда и вина (OIV) в 2013 году, были представлены рабочей группе EC-JRC-IRMM для разработки единой процедуры анализа фталатов в алкогольных напитках [8].

Представлены данные сравнительного анализа предложенной процедуры с иностранными аналогами подхода к исследованию уровня фталатного загрязнения винодельческой продукции [9].

3.2. Разработка процедуры комплексной оценки содержания фталатов в продукции винодельческой промышленности

Несогласованность в указаниях ПДК на фталаты в гигиенических нормативах различных систем стандартов, присутствие тенденции фталатов к деградации под действием физико-химических и биологических факторов в направлении формирования более токсичных метаболитов (в том числе и фталевой кислоты), делает процесс анализа фталатного загрязнения затруднительным и малоэффективным.

С целью устранения данных несоответствий было предложено унифицировать подход к аналитической оценке содержания фталатов в средах спиртосодержащих продуктах виноделия.

Суть процедуры состоит в гидролизе фталатов в исследуемом образце и количественном определении о-фталевой кислоты методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием. По содержанию о-фталевой кислоты возможно оценить сумму эфиров о-фталевой кислоты и всех их метаболитов в растворе, включая саму кислоту.

Экспериментально было установлено избыточное количество NaOH, необходимого для нейтрализации кислой среды вина/виноматериала и винных дистиллятов и дивинов. Полученные данные указывают на то, что на нейтрализацию 100мл вина расходуется в

среднем 4,1-6,3ммоль, для виноматериалов – 4,4-6,9ммоль. Для винных дистиллятов и дивинов 2,1-2,5ммоль NaOH.

Принимая во внимание данные о содержании эфиров в винах/виноматериалах и дивинах/винных дистиллятах [8], максимальный расход NaOH на процесс гидролиза сложных кислых и средних эфиров 100мл образца не должен превышать 1,2 ммоль и 0,3 ммоль для вин и винных дистиллятов соответственно.

Анализ статистических данных об уровне контаминирования продуктов винодельческой промышленности, полученный за период 2010-2014 гг., позволяет судить о максимальных концентрациях фталатов, зарегистрированных в исследованных образцах лабораторией НЦИКАП. В выборке, состоящей из 4000 образцов, наивысшая концентрация составила 65,8 мг/дм³ ДЭГФ. Расчетное количество NaOH необходимое на омыление ДЭГФ в 100мл раствора, составляет 0,17ммоль.

Для компенсации неучтенных процессов, сопряженных с особенностями химического состава исследуемых образцов, использовали полуторакратный избыток относительно расчетного значения количества NaOH. В итоге для работы применяли 12,5ммоль NaOH (0,5г/100мл).

Гидролиз проводился при нагревании на электрической плитке при 90-95°C (без кипения), в течении 30минут. Охлажденный до комнатной температуры раствор нейтрализовывали 50% уксусной кислотой до pH=7,0. Гидролизат хромато-масспектрометрически испытывали на полноту омыления эфиров о-фталевой кислоты.

Полученные данные подтверждают факт протекания гидролиза исходных фталатов, при описанных выше условиях. По завершении процесса гидролиза нейтрализация избытка щелочи проводилась 50% раствором уксусной кислоты до нейтральной среды pH~7.

Полученный раствор фильтровали через мембранный фильтр (0,45мкм) или центрифугировали 5 минут при 4000об/мин.

Анализ проводили методом капиллярного электрофореза по аттестованной методике, разработанной фирмой изготовителем.

Характеристики параметров вышеописанного аналитического подхода следующие: диапазон линейности – 0,1 – 5,0 мг/дм³; степень рекуперации - 68-82%; повторяемость (RSD_r) - 8%; повторяемость (RSD_L) - 15%; воспроизводимость: RSD_R - 18%; предел повторяемости (r) – 0,25X; Предел воспроизводимости (R) – 0,4X; LOD – 0,02 мг/дм³; LOQ – 0,07 мг/дм³.

4. АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ КОНТАМИНИРОВАНИЯ ФТАЛАТАМИ

4.1. Исследование содержания фталатов в объектах окружающей среды

Оценка содержания фталатов в объектах окружающей среды, была дана на основании исследований образцов вод природных источников водообеспечения производственных нужд и вод, прошедших различные этапы водоподготовки на предприятиях, таких как «умягчение». Полученные результаты изучения фталатного загрязнения водных ресурсов девяти предприятий из шести районов РМ позволяют заключить, что артезианская вода ни в коей мере не может являться причиной загрязнения конечного продукта винодельческой отрасли, так как все значения отслеживаемых фталатов оказались ниже минимального уровня детектирования (LOD). В образцах воды, прошедших этапы водоподготовки, отмечено суммарное содержание фталатов в интервале концентраций $<0,005(\text{LOD}) - 0,030 \text{ мг/дм}^3$. Преимущественно детектируемые фталаты - ДБФ и ДЭГФ. Величины концентраций $\leq 0,030 \text{ мг/дм}^3$, так же не могут быть причиной фталатного загрязнения.

Исследование уровня фталатного загрязнения почв проведено в рамках проекта «Investigarea căilor de contaminare a vinurilor produse în Republica Moldova cu derivații ftalaților», были исследованы образцы почв с плантациями виноградников Яловенского района и муниципия Кишинэу.

Результаты определения фталатов в почве показали наличие двух веществ из этой группы: ДБФ и ДЭГФ. ДБФ обнаружен во всех образцах почвы в интервале концентраций $0,080 - 0,279 \text{ мг/кг}$. ДЭГФ обнаружен только в пробах, отобранных на плантациях Милештий Мичь. Концентрация ДЭГФ в этих двух образцах существенно превышает содержание ДБФ. Наибольшее общее содержание фталатов обнаружено в почве виноградника Милештий Мичь, и составило $1,192 \text{ мг/кг}$. Следов контаминирования прочими гомологами эфиров о-фталевой кислоты, не обнаружено.

В условиях относительно высокого загрязнения фталатами поверхности почв, предполагалось обнаружение значительного содержания ДБФ и ДЭГФ. Результаты исследований демонстрируют уровни контаминирования в диапазонах $< \text{LOD} - 0,011 \text{ мг/кг}$ и $0,010 - 0,045 \text{ мг/кг}$ для ДБФ и ДЭГФ соответственно.

В ходе эксперимента установлено, что основная часть фталатного загрязнения плодов имеет место на поверхности ягод, а не в объеме. Смыв этиловым спиртом (~96,4об.%) с поверхности объекта исследования позволяет извлечь 89-100% фталатов, в сравнении с экстракцией из смеси перетертых ягод. Полученные данные позволяют предположить, что фталат на плодах, и как следствие в сусле, возникает не посредством миграции из почв через проводящие ткани растения, а при обработке виноградника

(опрыскивании), при использовании сточных вод при поливе, нанесе загрязненной почвы и прочего. Основным загрязнителем из группы эфиров о-фталевой кислоты также является ДЭГФ. Прочие гомологи фталатов не обнаружены даже в следовых количествах.

4.2. Содержание фталатов в контактирующих полимерных материалах, как фактор контаминирования конечного продукта

4.2.1. Кинетика миграции фталатов в модельные растворы

Статистические данные об уровне загрязнения продуктов виноделия позволяют судить о том, что процесс миграции фталатов в контактирующий раствор находится в прямой зависимости от физико-химических и временн х параметров. Данный раздел работы посвящен изучению влияния данных параметров на скорость миграции фталатов. Определение оптимальных условий для оценки химической пригодности материалов для применения в отрасли винодельческой промышленности явилось параллельной задачей, реализованной в ходе экспериментов существующего раздела.

Исследования миграции проводили на образцах пластифицированного ПВХ и резины (вулканизированный каучук). Во всех сериях экспериментов использовали пластины одинаковой массы и площади поверхности. Плитки ПВХ: $m=1,0\text{г}$, $S=15,6\text{см}^2$; пластинки резины: $m=5,0\text{г}$, $S=33,0\text{ см}^2$. Данные образцы полимеров на территории РМ были реализованы в качестве материалов для пищевой промышленности.

На примере ДБФ и ДЭГФ, при миграции из каучука и ПВХ показано, что изменение скорости миграции происходит не пропорционально изменению соотношения спирт : вода в растворе миграции. Необходимо отметить, что скорость миграции ДБФ в водно-спиртовые растворы находится в нелинейной зависимости от концентрации спирта. Существенно, скорость извлечения изменяется (увеличивается) при снижении концентрации воды до 20-10 об.% (рис. 4.1 и 4.2).

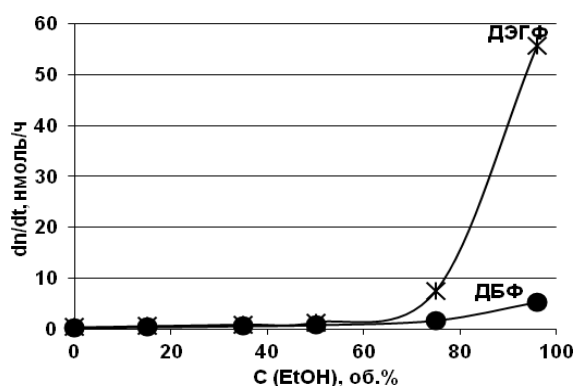


Рис. 4.1. Зависимость скорости миграции ДБФ и ЭДГФ из ПВХ от содержания спирта в модельном растворе

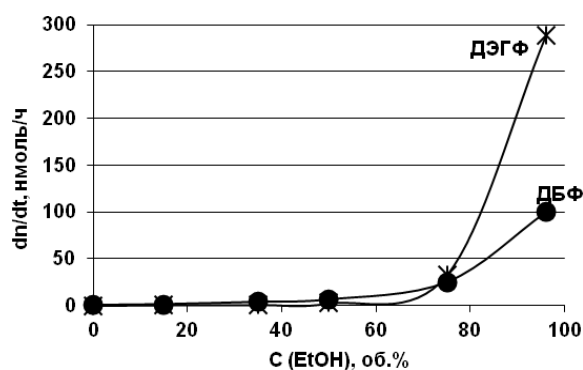


Рис. 4.2. Зависимость скорости миграции ДБФ и ЭДГФ из каучука от содержания спирта в модельном растворе

Данное предположение было подтверждено изучением влияния температурного фактора на миграцию фталата из полимера в воду. Даже при относительно высокой температуре (75°C), за 7 часов наблюдали изменение концентрации ДБФ, меньше чем на 0,08мг/дм³.

Снижение скорости миграции фталатов из ПВХ и каучука по прошествии 5-6 часов эксперимента, вероятнее всего, происходит по причине снижения концентрации соответствующих фталатов в поверхностном слое рассматриваемого полимера. Возникновение данного эффекта по причине истощения растворяющей емкости растворителя была исключена в связи с фактом продолжения процесса миграции после 7 часов.

Влияние температуры на скорость извлечения фталатов их полимеров проводили в среде этилового спирта (96,4 об.%) при температурах 0, 25, 40, 50, 60 и 75°C

Нарушение линейности в изменении скорости миграции фталатов из полимеров при различных температурах связано как с увеличением растворимости фталата, так и с ростом его мобильности в супрамолекулярных структурах полимера (рис. 4.3. и 4.4).

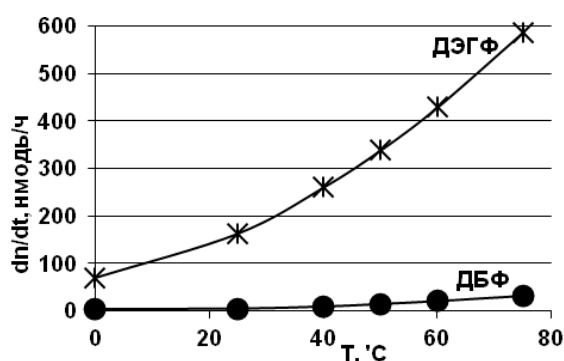


Рис. 4.3. Зависимость скорости миграции ДБФ и ЭДГФ в этанол за 1 час из ПВХ, при температурах 0, 25, 40, 50, 60, 75°C

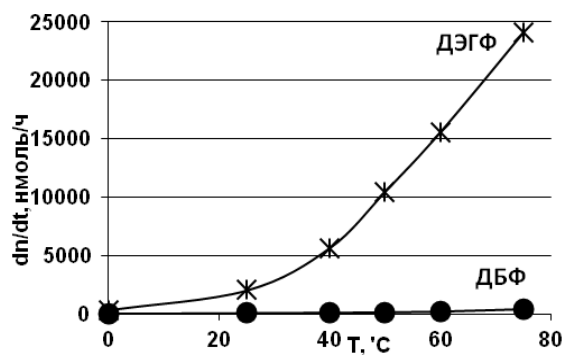


Рис. 4.4. Зависимость скорости миграции ДБФ и ЭДГФ в этанол за 1 час из каучука, при температурах 0, 25, 40, 50, 60, 75°C

Кроме того, отмечено, что скорость извлечения ДБФ и ДЭГФ из рассмотренных полимеров под действием ультразвукового воздействия увеличивается в 2,5-6 раз. Данный эффект, вероятно, обусловлен увеличением подвижности пластификатора в объеме полимера и его более энергичной миграцией к границе раздела фаз.

4.2.2. Фталаты в контактирующих материалах, используемых в условиях производства винодельческой отрасли

Исследования процессов миграции фталатов в продукты винодельческой отрасли в период 2010-2014 гг. сопровождалась оценкой материалов натурального и синтетического

происхождения, непосредственно применяемые в процессах производства, обработки, хранения (выдержки) и упаковки конечного продукта.

В таблице 4.1 представлены материалы подвергнутые исследованию и результаты миграции в спиртовую среду (96,4 об.%) за 24 часа, при комнатной температуре, в статических условиях.

Таблица 4.1. Миграция фталатов из исследованных материалов в спиртовую среду (96,4 об.%) за 24 часа

	Наименование	ДМФ, ppm	ДЭФ, ppm	ДБФ, ppm	ДЭГФ, ppm
1	Краски	<LOD	<LOD	0 - 867,4	0 – 55,7
2	Футеровка	<LOD	<LOD	0 - 94,6	0 – 34,44
3	Эмаль	<LOD	<LOD	0 - 29,5	0 – 11,589
4	Лак	<LOD	<LOD	63,7	13,15
5	Отвердитель	<LOD	<LOD	33,2	<LOD
6	Шланги	<LOD	<LOD	0 - 170,0	0 – 2478,5
7	Фильтр-картон	<LOD	0 – 0,020	0,068 – 0,406	0,025 – 0,241
8	Перлит	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
9	Добавки для дрожжей	<LOD	<LOD	0 – 0,019	0 – 1,016
10	Бентонит	<LOD	<LOD	0,023	<LOD
11	Желатин	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
12	Кизельгур	0 - 0,082	0 - 0,104	0.05 - 4,204	0 - 0,067

Данные миграции в таблице представлены в ppm и соответствуют извлечению фталатов из материала в миллиграммах в пересчете на килограмм исследованного объекта. Обозначение (<LOD) указывает на отсутствие фталата в образце, либо его содержание ниже предела обнаружения данной аналитической процедурой.

Примечателен факт, что миграция фталатов из образцов контактировавших с алкогольной продукцией, в большинстве случаев отлична от нуля. Эмиссия ДБФ из образцов, находившихся в спиртосодержащей среде около года, составила 0-65,7 мг ДБФ в пересчете на килограмм полимера за 24 часа. Отмечена миграция ДБФ из образцов спустя 3 и более 5 лет контакта со спиртосодержащей средой, и составила 0-35,1 и 6,9 мг ДБФ в пересчете на килограмм полимера за 24 часа соответственно.

По результатам исследования более 60 образцов укупорочного материала (корковые и полимерные пробки), из всех фталатов был обнаружен только ДБФ и лишь в четырех образцах в следовых количествах, на поверхности пробок. Таким образом, становится очевидным, что обнаруженный ДБФ является следствием нарушения условий хранения или транспортировки укупорочного материала. В составе восьми различных видов упаковок готового продукта, выполненного по технологии “bag-in-box” не обнаружен ни один из искомых фталатов. Процесс извлечения фталатов проводили по вышеописанной схеме.

4.3. Степень контаминирования фталатами продуктов винодельческой отрасли

Мониторинг продуктов винодельческой отрасли продолжительностью в 4 года позволяет судить об уровне контаминирования фталатами с большой степенью достоверности. Полученные статистические данные хорошо коррелируют с экспериментально полученными зависимостями, установленными при изучении влияния температуры и химического состава раствора на скорость миграции фталата. Кроме этого важно отметить, что степень контаминирования продукта существенно зависит от времени контакта с фталатсодержащими полимерами. Данный тезис подтверждается фактом практически стопроцентного контаминирования фталатом(-ми) винных дистиллятов и дивинов из-за технологической «особенности» производства – обязательной выдержки продукта. Степень контаминирования дивинов и винных дистиллятов дибутилфталатом составляет 99,6% из которых 47,5% содержит более 0,3 мг/дм³ фталата. В случае ДЭГФ, контаминированными являлась 98,8% указанной категории продукции в которой 22,6% содержат более 1,5 мг/дм³ бис(2-этилгексил)фталата.

В случае вин и виноматериалов загрязнение ДБФ отмечено лишь в 43% исследованных объектах, а уровни концентраций данного фталата более 0,3 мг/дм³ зарегистрированы менее чем в 2% случаев. ДЭГФ обнаружен в 14,5% вин и виноматериалов из которых в 0,6% случаев превысил значение 0,05 мг/дм³.

Низкая степень загрязнения виноматериалов также указывает на то, что ключевые этапы контаминирования находятся на стадиях обработки и хранения продукта.

Общая тенденция изменения средних значений зарегистрированных концентраций демонстрирует снижение ДБФ в дивинах и винных дистиллятах в среднем на 50% за 4 года мониторинга, и на ~40% ДЭГФ за 3 года. В случае вин и виноматериалов, соответствующие значения составляют для ДБФ за 4 года и ДЭГФ за 3 года мониторинга – ~25% и ~40%

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТАЛАТОВ В СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

5.1. Абиотическая сорбция фталатов

Данный раздел работы посвящен исследованию взаимодействия ряда сорбентов с фталатами в модельных и реальных растворах. В работе использовали промышленные препараты, находящие применение в виноделии и материалы обладающие потенциально высокой сорбционной активностью по отношению к фталатам. В их числе: бентонит,

кизельгур, активированный уголь, силикагель, и синтетические смолы на основе дивинилбензола: Фибан К-1 – катионит, Relite SP 411 – адсорбент и Relite RAM 1 – анионит.

Практическое определение базовой емкости сорбентов по отношению к фталатам, проводили в водно-спиртовом растворе М-50. Концентрации фталатов (ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДЭГФ, ДОФ и ДДФ) определяли в серии растворов 0,8, 2,4, 4,0, 5,6, 7,2 и 8,8 мг/дм³. Выше описанные сорбенты испытывали в изотермических, статических условиях. Время – 24 часа (установлено, что при концентрации фталата 8,8 мг/дм³ динамическое равновесие устанавливается в указанных условиях за 20 часов). Объем раствора – 100мл в емкостях одинаковой геометрии на 200мл. Масса сорбента – 1,0г, была установлена как оптимальное соотношение сорбент / объект исследования – 1/100.

Емкость сорбентов устанавливали для каждого из фталатов в отдельности, для чего готовили растворы с содержанием только одного фталата в растворе. Сорбционная емкость адсорбентов и ионитов, представленная в таблице 5.1, выражена в микроль фталата на грамм сорбента. Приведенные значения представляют собой расчетные величины предельной адсорбции - Γ_{∞} .

Таблица 5.1. Расчетные величины предельной адсорбции изученных материалов

(Γ_{∞} , мкмоль/г)

Наименование	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДОФ	ДДФ
Активированный уголь	3,65	3,59	3,70	3,81	3,80	3,66
Бентонит	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Кизельгур	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Силикагель	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Фибан К-1	0,57	0,61	0,67	0,69	0,67	0,67
RAM 1	0,69	0,74	0,71	0,76	0,77	0,73
SP 411	3,39	3,58	3,33	3,30	3,21	3,39

Наиболее высокую сорбционную активность демонстрируют синтетические материалы и активированный уголь.

Гидрофильные адсорбенты бентонит, кизельгур и силикагель продемонстрировали низкую активность.

По полученным экспериментальным данным по ДБФ, для наиболее активных материалов, рассчитаны адсорбции по уравнению Лэнгмюра и по уравнению Фрейндлиха. Построенные изотермы сопоставлены с экспериментальными значениями. Сделано заключение, что уравнение Лэнгмюра наиболее точно отражает процесс сорбции фталатов из 50% водно-спиртового раствора (ВСП) на исследованных материалах.

Эффективность рассмотренных сорбентов в выше указанных условиях на реальных образцах, в зависимости от сложности матрицы раствора, оказывается значительно сниженной.

Сравнены экспериментальные значений адсорбции $\Gamma_{\text{эксп}}$ ДБФ для модели (ВСП) с соответствующими значениями $\Gamma_{\text{эксп}}$, полученным на винах и дивинах в аналогичных условиях. В таблице 5.2 приведены значения $\Gamma_{\text{эксп}}$ для ДБФ для концентраций 0,8мг/дм³ на ВСП трех вин (в таблице дано среднее значение) и трех дивинов (в таблице дано среднее значение). Масса сорбента, как и в эксперименте описанном выше – 1,0г; статика - 24 часа, объем жидкого образца – 100мл.

Таблица 5.2.

Сравнение экспериментальных значений адсорбции ДБФ полученных на 50% водно-спиртовом растворе (ВСП), винах и дивинах в мкмоль/г

Наименование	$\Gamma_{\text{эксп}}$ (ВСП)	$\Gamma_{\text{эксп}}$ (вино)	$\Gamma_{\text{эксп}}$ (дивин)
Активированный уголь	0,288	0,203	0,042
Бентонит	0,005	0	0
Кизельгур	0,004	0	0
Силикагель	0,011	0	0
Фибан К-1	0,047	0,021	0,004
RELITE RAM 1	0,056	0,033	0,007
RELITE SP 411	0,217	0,186	0,036

Адсорбция ДБФ на активированном угле, при переходе с модели на реальные образцы, снижается на ~30% в случае вин и на более чем 85% в случае дивинов.

Относительное снижение адсорбции ДБФ на бентоните, кизельгуре и силикагеле не представляется возможным достоверно оценить по причине их низкой активности на модели и, практически, отсутствия таковой на реальных образцах.

Сорбционная активность к фталатам синтетических ионитов на сополимере стирола и дивинилбензола оказалась не велика даже на модельном растворе. Снижение сорбции в реальных растворах снизилась в среднем на 50 и 90% в винах и дивинах соответственно. Катионит Фибан К-1, продемонстрировал низкую, в сравнении с прогнозом активность. Предположительно высокую активность ожидали в связи с частичным протонированием молекул фталатов в кислых средах, и как следствие дополнительное взаимодействие с функциональными группами $-\text{SO}_3^-$.

Синтетический адсорбент SP411 показал результаты близкие к данным полученным на активированном угле. Сложная матрица реальных образцов, так же снизила активность на 15 и 85% соответственно.

Сделан вывод о протекании конкурирующих реакций в системах реальных образцов, существенно снижающих целевую сорбционную емкость материалов. Данный аспект качественно и количественно оценен для каждого из рассматриваемых сорбентов на образцах вин и дивинов. Вина исследовали на такие показатели как: компоненты антоцианового ряда (для красного вина), ароматобразующие компоненты. В случае выдержанных винных дистиллятов внимание было сфокусировано на содержании ионов меди, оптической плотности и ароматических альдегидов.

Эксперимент по воздействию сорбентов на химический состав продуктов проводили аналогично вышеописанным.

Суммарная убыль антоцианов относительно их исходного количества после обработки активированным углем составила 40%, а для смол от 55 до 70%.

Снижение содержания вкусоароматических компонентов в образцах составляет в среднем 80% для активированного угля и бентонита, и 30-45% для остальных исследованных сорбентов. Более того, кроме общего снижения компонентов изменено их процентное соотношение, что должно отразиться на искажении органолептических характеристиках.

Содержание ионов меди является характерным показателем для винных дистиллятов. Изменение концентрации ионов меди в дистиллятах (исходные концентрации Cu^{2+} находились в диапазоне 3,1-4,9 мг/дм³) обработанных сорбентами составило 70% и 80-90% в случае активированного угля и смол соответственно.

Снижение целевой сорбционной активности материалов по причине взаимодействия их с дубильными веществами дистиллятов установили по снижению оптической плотности при $\lambda = 385$ и 445 нм. Изменение данного показателя при воздействии активированного угля составило ~10%, бентонита ~25-30%, Фибана К-1 ~10%, RAM 1 ~70% и SP 411 ~35%.

Синтетические сорбенты, кроме того, оказывают существенное воздействие на количественную составляющую ароматических альдегидов в выдержанных винных дистиллятах. Изменение содержания ароматических альдегидов в выдержанных винных дистиллятах после обработки натуральными сорбентами не превысило 10%, смолы снизили содержание каждого из ароматических альдегидов в среднем на 25-35%.

5.2. Биосорбция фталатов

Настоящий раздел посвящен исследованию взаимодействия культур грибов с фталатами на этапе ферментации. Эксперимент реализован в лабораторных условиях с соблюдением условий реального промышленного производства.

В качестве подопытных дрожжевых грибов исследовали культурные: *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces uvarum*; и дикие *Hanseniaspora uvarum*.

Стерилизованное, контаминированное фталатами виноградное сусло в присутствии вышеописанных грибов было подвергнуто процессу брожения. По окончании процесса уровни контаминирования в конечном (ферментированном) растворе были сопоставлены с исходными (принято за 100%). Графическое отражение представлено на рисунке 5.1.

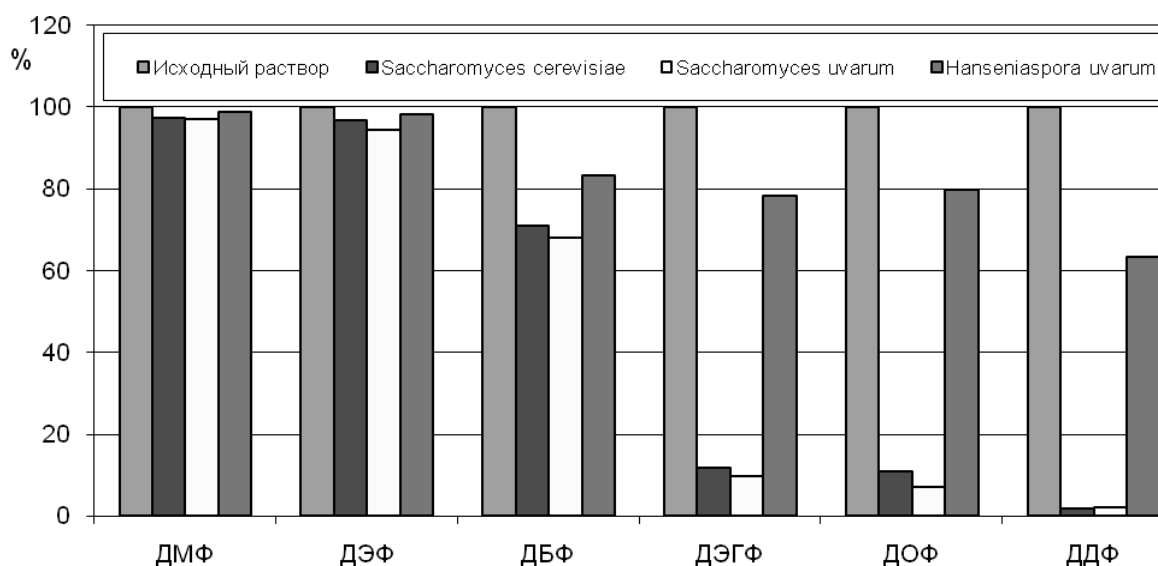


Рис. 5.1. Убыль фталатов в растворах в процессе ферментации

Количество вещества фталатов, убыль которых зарегистрирована в растворе, с погрешностью 2-14%, обнаружено в клеточном лизате.

С целью определения взаимодействия микробиологической клетки с молекулами фталатов (сорбция на поверхности или в объеме клетки), был проведен ряд экспериментов с живыми и мертвыми клетками грибка *S. cerevisiae*.

Процесс сорбции дибутилфталата исследован в воде с живыми и мертвыми клетками при аналогичных условиях. Показано что сорбция ДБФ на мертвых *S. cerevisiae* на 5-13% ниже, чем на соответственно живой культуре.

Принимая во внимание полученные экспериментальные данные, можно предположить, что механизм «взаимодействия» молекул ДБФ с живыми клетками грибов идентичен механизму в случае с мертвыми клетками. Из чего следует, что молекулы фталата иммобилизованы на поверхности клеточной стенки, а не в объеме клетки. Биохимические циклы клеток не оказывают существенного влияния на процесс адсорбции фталата поверхностью клеточной стенки.

5.3. Динамика распределения молекул фталатов в системе водно-спиртовых растворов в процессе дистилляции

В работе исследована миграция фталатов в процессе перегонки из дистиллируемой жидкости в дистиллят. С этой целью была изучена перегонка водно-этанольного раствора 32 об.%, контаминированного смесью фталатов. В опыте использовали смесь фталатов: ДМФ, ДЭФ, ДиБФ, ДБФ, ДАмФ, ДГФ, ББФ, ДЭГФ, ДЦГФ, ДОФ и ДНФ. Исходная концентрация каждого из 11 вышеперечисленных фталатов – 0,231 мг/дм³. Результаты полученные в эксперименте отражающие миграцию фталатов при дистилляции для конкретных температур паров, даны на диаграммах рисунка 5.2. Значения температур указанных для каждой из 16-ти точек (фракция-1,5мл) на рисунке, даны в виде средних значений интервалов зарегистрированных от начала до окончания сбора каждой из фракций.

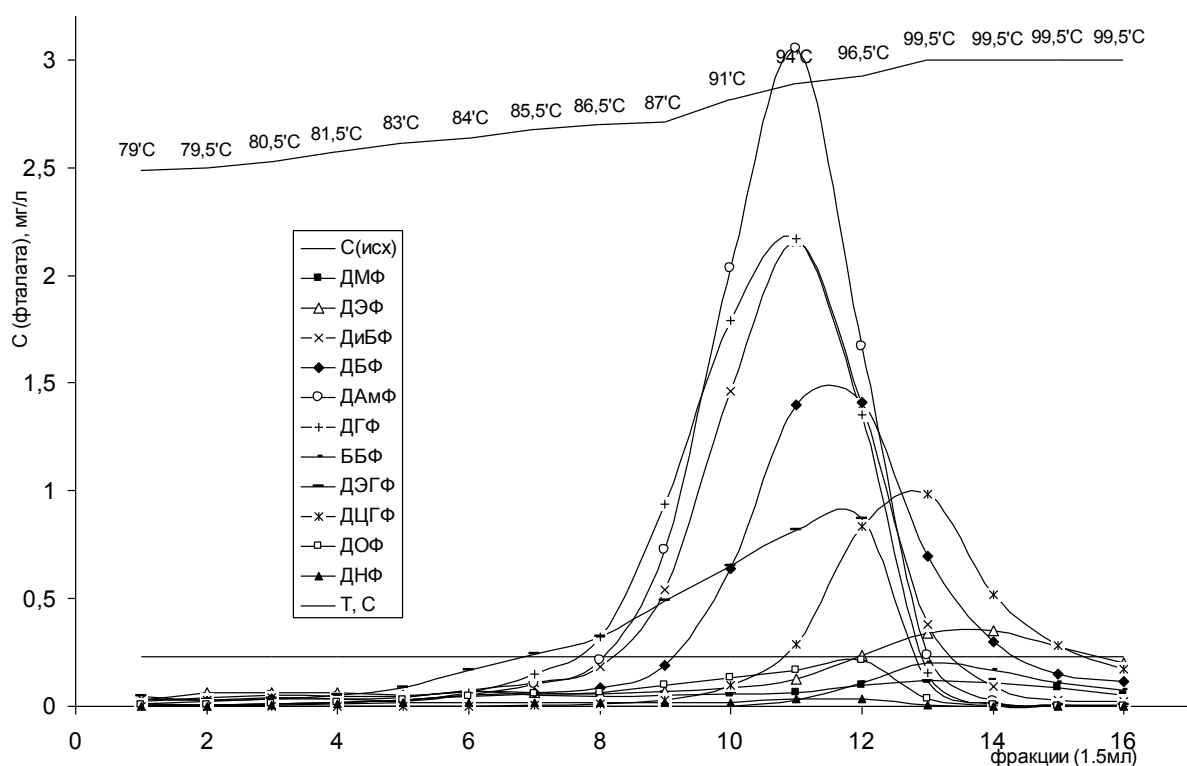


Рис. 5.2. Уровни концентраций анализированных фталатов в 16-ти полученных фракциях дистиллята при соответствующих температурах

По данным диаграммы из рисунка 5.2 сделаны выводы о том, что «средние» фталаты, такие как ДиБФ, ДБФ, ДАмФ и ДГФ ($R=C_4-C_6$), перегоняются с водно-этанольными парами при снижении количества органического растворителя, и как следствие, снижения растворимости в дистиллируемой жидкости. Низкие содержания «легких» фталатов – ДМФ и ДЭФ присутствуют практически во всех собранных фракциях, вероятно, это обусловлено более высокими значениями их растворимости в

воде. Наиболее высокие концентрации ДМФ и ДЭФ отмечены в последних спиртосодержащих фракциях. Эти фракции также характеризуются наиболее высокими значениями концентраций фталатов с циклическими радикалами: ББФ и ДЦГФ. Содержания «тяжелого» ДНФ не превысили значения $0,03\text{мг/дм}^3$ во всех фракциях. Хлороформный смыв с внутренней поверхности аппарата был проанализирован на содержание фталатов. В полученном растворе хлороформа обнаружено высокое содержание ДНФ, ДОФ, ДЭГФ, ДЦГФ, и ББФ, что в некоторой мере объясняет несоответствие между исходными и суммарными конечными количествами указанных фталатов. Остальные фталаты из серии так же обнаружены, но в меньших количествах. Данный факт позволяет объяснить падение концентраций фталатов в отгонах при падении в них до нуля содержания этанола, конденсацией фталатов на внутренних стенках системы аппарата.

При дистилляции аналогичного раствора в аналогичных условиях, но приготовленного на 96,4 об.% спирте установлено, что ни одна из полученных фракций не содержала фталатов, внесенных в исходный раствор. В полученном кубовом остатке обнаружены все оговоренные фталаты, количество которых, со средней погрешностью 17%, соответствовало исходному содержанию.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Проведенное исследование позволяет сформулировать следующие общие выводы:

- Разработан аналитический подход к оценке количественного содержания фталатов в спиртосодержащих продуктах винодельческой отрасли. Установлены базовые аспекты, определяющие эффективность предложенной процедуры. Оформленная процедура прошла процесс валидирования и утверждена в качестве рабочей для оценки степени контаминирования фталатами алкогольной продукции: «Procedura specifică PS-12-DBF-LI. Determinarea reziduurilor de ftalati prin metoda GCMS». Процедура в 2013г. была предоставлена JRC для разработки процедуры международного уровня для Международной Организации Винограда и Вина. Надежность процедуры PS-12-DBF-LI подтверждена региональными (2014г.) и международными (OIV 2013г., OIV 2014г.) сравнительными испытаниями.
- Установлена возможность комплексной оценки содержания фталатов и их метаболитов в продукции винодельческой отрасли. Показано протекание процесса гидролиза фталатов до ФК и ее количественное обнаружение. Установлено минимально необходимое количество щелочи, необходимое для гидролиза фталатов, в

условиях сложной органической матрицы реальных образцов, исходя из статистических и литературных данных.

- Показано, что миграция фталатов в системы водно-спиртовых растворов представляет собой сложный процесс. Скорость миграции эфиров ФК из полимерных материалов зависит как от содержания фталата в последнем, так и от физико-химических факторов. Повышение температуры системы и концентрации органического растворителя влечет существенный рост скорости извлечения фталатов из пластифицированного материала. Механическое воздействие также способствует активизации процесса. Порядок реакции предположительно нулевого порядка, т.к. скорость миграции зависит, на первичном этапе, от скорости извлечения с поверхности полимера, а затем от скорости миграции молекул фталата из объема полимера к его поверхности.
- На примере дибутилфталата показано, что адсорбция на активированном угле, при переходе с модели на реальные образцы, снижается на ~30% в случае вин, и на более чем 85% в случае дивинол. Сорбционная активность к фталатам синтетических ионитов на сополимере стирола и дивинилбензола оказалась не велика даже на модельном растворе. Снижение сорбции в реальных растворах снизилась в среднем на 50 и 90% в винах и дивинах соответственно. Синтетический адсорбент SP411 показал результаты близкие к данным полученным на активированном угле. Сложная матрица реальных образцов, так же снизила активность на 15 и 85% соответственно. Установлено, что причина снижения активности сорбентов в средах реальных образцов заключается в протекании конкурирующей сорбции органических и минеральных компонентов реальных систем вин и дивинол на активных центрах поверхности сорбентов.
- Установлено взаимодействие микробиологической культуры с фталатами в процессе ферментации. Биодegradации фталатов в течение 10-21 суток не зафиксировано. Убыль количества вещества фталатов из раствора, с погрешностью $\leq 14\%$, обнаружена в клеточном лизате. Отмечено, что сорбция мертвыми дрожжевыми клетками отлична от нуля, и их изотермы адсорбции подобны изотермам, полученным на живых клетках. Сделан вывод о протекании процесса сорбции фталатов в маннопротеиновом слое поверхности клеточных стенок.
- Лабораторными испытаниями показано, что при промышленной перегонке спирта-сырца возможна миграция фталатов из дистиллируемой жидкости в дистиллят. Установлено, что базовыми факторами, определяющими активность процесса,

являются молекулярный вес и строение молекул фталатов, и как следствие температуры кипения и растворимость в воде.

Решенная научная проблема: По результатам исследования природных источников вод, почв и растительного сырья, установлено, что объекты окружающей среды не являются источниками фталатного загрязнения продуктов виноделия.

Практические рекомендации.

при аналитическом определении содержания фталатов:

- Рекомендуется принимать во внимание присутствие фталатов практически во всех органических растворителях, воде, моющих средствах, фильтровальной бумаге, синтетических пластических массах и пр., которые способны существенно исказить получаемый аналитический сигнал.
- При анализе миграции фталатов из полимерных материалов, рекомендуется исследовать экстремальную миграцию в органические растворители под действием ультразвукового излучения.
- Данные, полученные в настоящем исследовании, могут быть основой для разработки процедуры комплексной оценки содержания фталатов, их метаболитов и ФК в спиртосодержащих продуктах.

при промышленном производстве:

- Рекомендуется дифференцировать полимерные материалы для пищевого применения и для использования в отрасли алкогольной промышленности.
- Рекомендуется контролировать происхождение и степень загрязнения сырьевой базы, применяемой в производстве.
- Рекомендуется контролировать происхождение, степень загрязнения и качество упаковочного материала вспомогательных материалов, моющих средств, химических реактивов, применяемых при производстве и обработке продукта отрасли и подготовки технологических коммуникаций завода.
- При контакте спиртосодержащих сред с полимерами рекомендуется учитывать:
 - период контакта, так как показано, что наиболее активно процесс миграции протекает в первые 7-10 часов в виде эмиссии фталатов из поверхностного слоя;
 - температуру: продемонстрировано, что при изменении от 25°C до 75°C скорость миграции в этанол изменяется в 2,5-10 раз, в зависимости от фталата и его содержания в полимере;
 - концентрацию органических веществ в жидкой фазе: отмечена логарифмическая зависимость между содержанием этанола в растворе и скоростью миграции;

- механическое воздействие: установлено, что под действием ультразвукового воздействия скорость миграции увеличивается в 2,5-6 раз.
- При длительном хранении сырья или продукта рекомендуется периодически контролировать уровень фталатного загрязнения для выявления источников контаминирования. Концентрации фталатов, так же могут снижаться естественным образом при обработке продукта сорбентами, в процессе ферментации, и кислотного гидролиза эфиров ФК.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effects of pollutants on the reproductive health of male vertebrate wildlife males under threat. A CHEM Trust report by Gwynne Lyons, 2008, 44 p.
2. Review of the science linking chemical exposures to the human risk of obesity and diabetes. A CHEM Trust report by Miquel Porta and Duk-Hee Lee, 2012, 26 p.
3. Official Journal of the European Union. Commission directive 2007/19/EC of 30 March 2007, 91/22, 20 p.
4. ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03.
5. Гигиенические нормативы ГН 2.3.3.972-00. "2.3.3. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами"
6. Capelo-Martínez J.-L. Ultrasound in Chemistry. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009, 157 p.
7. Carlo M. D. et al. Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. In: Food Chemistry, 2008, Vol. 111, Issue 3, pp. 771–777.
8. Duca G. et al. Analysis of the phthalate content levels in wine products. In: Chemistry Journal of Moldova, 2011, 6 (2), pp. 65-69.
9. Lazacovici D. Compararea metodelor de testare a rezidurilor de ftalati in vinuri. În: Culegere de lucrari știintifice a conferinței tehnico-științifica a colaboratorilor, doctoranzilor si studenților, 2010, Vol. 2, pp. 75-84.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

в журналах:

1. **Dmitri Lazacovici**. The study of phthalates migration from different materials contacting with food. In: Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies, 2012, №1, pp. 27-32. ISSN 1314-7420.
2. Duca Gheorghe, Sturza Rodica, Gaina Boris, **Lazacovici Dmitri**. Analysis of the phthalate content levels in wine products. In: Chemistry Journal of Moldova, 2011, 6 (2), pp. 65-69. ISSN 1857-1727.
3. Duca George, Sturza Rodica, **Lazakovich Dmitri**. The study of phthalates migration in wine products by GC-MS method. In: Chemistry Journal of Moldova, 2012, 7 (2), pp. 98-102. ISSN 1857-1727.

в сборниках научно-исследовательских работ:

4. Sturza R., **Lazakovich D**. Analyse de la migration des phthalates a partir de polymere dans les produits vitivinicoles. Universitatea de stiinte agricole si medicina veterinara "ION IONESCU DE LA BRAD" Iasi. Lucrari stiintifice, 2013, Vol. 56, № 2. pp. 337-342. ISSN-L 1454-7376.
5. George G. Duca, Rodica A. Sturza, Boris S. Gaina, **Dmitri V. Lazakovich**. Determination of the phthalates content levels in alcoholic beverages by gas chromatography mass spectrometry. SCIENTIFIC WORKS Volume LVIII, Issue1, 2011, pp. 433-438. ISSN 0477-0250.
6. **Лазакович Д.В.**, Стурза Р.А. Изучение миграции фталатов из различных материалов, контактирующих с пищевой продукцией. *Сб. науч. тр. / ФГБОУ ВПО «СПбГТЭУ»; под общ. ред. Н.В. Панковой. – СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2012, с. 94-101.*

в сборниках докладов и тезисов конференций:

7. **Lazacovici Dmitri** The study of phthalates migration from different materials contacting with food. International conference of applied science, chemistry and chemical engineering. 2012, pp. 33-39. ISSN 2066-7817
8. Duca George, Sturza Rodica, **Lazacovici Dmitri**. The study of the phthalate removing process from alcoholic products. Proceedings of International Conference Modern Technologies in the Food Industry, 2012, Vol. 2, pp. 239-243. ISBN 978-9975-80-646-6.
9. **Dmitri Lazacovici**. Compararea metodelor de testare a rezidurilor de ftalati in vinuri. Conferinta tehnico-stiintifica a colaboratorilor, doctoranzilor si studentilor, 2010, Vol II, pp. 75-84.

10. George Duca, Rodica Sturza, **Dmitri Lazacovich**. Studying of phthalates analysis techniques in wine products. *Vinul in mileniul III – problemele actuale in vinificatie*, 2011, pp. 162-167.
11. Duca George, Sturza Rodica, Gaina Boris, **Lazacovici Dmitri**. Monitoring of phthalate content levels in moldavian wine. XXXIV World Congress of Vine and Wine. OIV, 2011. ISBN 978-989-20-2449-3.
12. Duca G., Sturza R., **Lazacovici D**. Investigation of phthalates contents in wine and other alcoholic beverages using gas-chromatography with mass-spectrometric detection. *Geo-ecological monitoring and risk of administrative region*. Ierevan, 2011, pp.35-36.
13. Rodica Sturza, **Lazacovici Dmitri**. Étude de la contamination en phtalates de l'environnement de République de Moldova. *Seminaire Regionale « La création d'emploi et la protection de l'environnement en Europe centrale et orientale et en Méditerannée »*. Bucarest, BECO, 9-10 octobre 2014.

АННОТАЦИЯ

Фамилия, имя: Лазакович Дмитрий

Название диссертации: Мониторинг фталатного загрязнения в продукции винодельческой отрасли.

Соискание ученой степени: доктор химических наук.

Место защиты: Кишинев.

Год представления диссертации: 2015.

Структура диссертации: Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, 5 глав, выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы в 176 источников, 57 рисунков, 30 таблиц, списка сокращений и 9 приложений. Работа содержит 118 страниц текста.

Количество публикации по теме: результаты опубликованы в 13 научных работах.

Ключевые слова: фталатное контаминирование, миграция фталатов, сорбция фталатов, продукты винодельческой промышленности, аналитическая процедура.

Специальность: 166.02. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

Цель научной работы заключалась в разработке эффективной, надежной, физически доступной и экономически оправданной процедуры анализа фталатов в конечном продукте винодельческой отрасли и во всей промежуточной сырьевой базе; в выявлении источников контаминирования фталатами продуктов виноделия; изучении процессов миграции фталатов в водно-спиртовые среды и определении факторов влияющих на ее скорость; исследование динамики изменения содержания фталатов в спиртосодержащих средах под действием физических, физико-химических и биологических факторов.

Научная новизна и оригинальность исследования заключается в установлении факторов влияющих на процесс миграции эфиров ФК из полимерных материалов в водно-спиртовые растворы, таких как температура, время, механическое воздействие, соотношение компонентов среды вода-этанол, и количественное определение степени их воздействия;

Установлены динамические изменения в содержании фталатов в спиртосодержащих средах в процессах биологической и абиотической сорбции;

Предложена модель аналитического подхода к оценке комплексного содержания фталатов в продуктах винодельческой отрасли;

На 2010 год процедура анализа фталатов являлась первым оформленным, утвержденным на республиканском уровне документом. Представленная процедура отлична от прочих теоретических подходов технической и экономической доступностью.

Решенная научная проблема: По результатам исследования природных источников вод, почв и растительного сырья, установлено, что объекты окружающей среды не являются источниками фталатного загрязнения продуктов виноделия.

Теоретическая и прикладная значимость работы: установлены аспекты оценки пригодности полимерных материалов, используемых в алкогольной отрасли пищевой промышленности;

Показаны факторы, способствующие естественному снижению уровня фталатного загрязнения в конечных продуктах винодельческой отрасли в процессах ферментации суслу и физико-химической обработки виноматериала.

Процедурой, разработанной и утвержденной в системе Национального Аккредитационного Центра Республики Молдова (MOLDAC), исследовательской лабораторией Национального Центра Испытания Качества Алкогольной Продукции (НЦИКАП), контролируется гигиеническая безопасность молдавского виноделия.

ADNOTARE

Numele și prenumele: Lazacovici Dmitri.

Denumirea tezei: Monitoringul reziduurilor de ftalați în produse vitivinicole.

Gradul științific solicitat: doctor în chimie.

Localitatea: Chișinău.

Anul prezentării tezei: 2015.

Structura tezei: 118 pagini, 57 figuri, 30 tabele, introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 176 surse, 9 anexe.

Numărul de publicații la temă: rezultatele obținute au fost publicate în 13 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: contaminare cu ftalați, migrația ftalaților, sorbție a ftalaților, producția vitivinicolă, procedura analitică.

Specialitatea: 166.02. Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale.

Scopul cercetării a constat în elaborarea unei proceduri eficiente, fiabile, accesibile fizic și economic, de analiză a ftalaților în produsele finite și în materiile prime secundare ale industriei vinicole; în identificarea surselor de contaminare cu ftalați a produselor vinicole, studierea proceselor de migrare a ftalaților în mediile hidro-alcoolice și stabilirea factorilor ce afectează viteza de migrare; studiul dinamicii variației conținutului de ftalați în medii hidro-alcoolice, sub influența factorilor fizici, fizico-chimici și biologici.

Noutatea științifică și originalitatea cercetării constă în stabilirea factorilor ce influențează procesul de migrare a esterilor acidului ftalic din polimeri în mediile hidro-alcoolice, precum temperatura, timpul de expunere, acțiunea mecanică, raportul dintre componentele mediului de apă-etanol; cuantificarea impactului lor;

Au fost stabilite variațiile dinamice ale conținutului de ftalați în mediile hidro-alcoolice, în procesele de sorbție biologică și abiotică;

A fost propus un model de abordare analitică a evaluării conținutului complex de ftalați în produsele vinicole;

În 2010, procedura de analiză a ftalaților a fost primul document elaborat în domeniu, aprobat la nivel național. Prezenta procedură se deosebește de alte abordări teoretice prin faptul că este mai accesibilă tehnic și economic.

Problema științifică soluționată: În rezultatul cercetării surselor naturale de apă, sol și materie primă vegetală, s-a stabilit că obiectele de mediu nu reprezintă surse de poluare cu ftalați a produselor vinicole.

Semnificația teoretică și aplicativă a lucrării: au fost stabilite aspectele estimării conformității materialelor polimerice, utilizate în ramura vitivinicolă a industriei alimentare;

Au fost stabiliți factorii ce contribuie la diminuarea naturală a contaminării cu ftalați în produsele finite ale ramurii vitivinicole, în procesele de fermentare a mustului și în prelucrarea fizico-chimică a vinului materie primă.

Procedura elaborată în cadrul laboratorului de încercări al ÎS „Centrul Național de Verificare a Produselor Alcoolice” (CNVCPA) și aprobată de ÎS „Centrul Național de Acreditare din Republica Moldova” (MOLDAC) asigură controlul siguranței igienice a băuturilor alcoolice moldovenești.

SUMMARY

First name, Last name: Dmitri Lazacovici.

Thesis title: Monitoring of the phthalate contamination in the wine industry production.

Academic degree: PhD in chemistry.

Place: Chisinau.

Year of presentation: 2015.

Dissertation contents: introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography - 176 references, 9 annexes, 118 pages of the main part, 57 pictures and 30 tables.

Number of publications: results are published in 13 scientific papers.

Key words: phthalates contamination, phthalates migration, sorption of phthalates, wine industry products, analytical procedure.

Field of research: 166.02. Environmental protection and rational use of natural resources.

The aim of the work: The purpose of research was to develop an efficient, reliable, available, economically viable procedure of analysis of the both wine industry final product, and any raw materials used in the production process; identifying the sources of contamination of wine products with phthalates; in addition, the study of the migration of phthalates in an aqueous-alcoholic solutions and determining the factors affecting on speed of this process; study of the phthalates content changes in alcohol-matrix under the influence of physical, physic-chemical and biological factors .

Scientific novelty and originality of the research is to determine the factors influencing the process of migration of phthalates from polymeric materials to water-alcohol solutions, such as temperature, time, mechanical impact, the components ratio in the binary system water-alcohol, and quantification of their impact;

The dynamics of phthalates content changes in processes of biological and abiotic sorption in alcohol-matrix was fixed;

The models of analytical approaches to the estimation of phthalates content in wine industry products were proposed.

In 2010 year the analysis procedure for the determination of phthalates' content was the first document, formalized and approved at the national level document. The presented procedure is different from other theoretical approaches by its technical and economic availability.

Solved scientific problem: According to the study of natural sources of water, soil and plant materials, it was found that the objects of the environment are not sources of phthalate contamination of wine.

Theoretical and application value of the research: In this work there were studied aspects of evaluation of polymeric materials applicability in the wine industry;

Showing the factors contributing to the decline in natural phthalate contamination in the final products of the wine industry in the process of fermentation of the wort and physical-chemical treatment of raw wine.

The procedure, which was elaborated and approved in a national system National Accreditation Center of the Republic of Moldova (MOLDAC), is used by the National Center for Quality Testing of Alcoholic Beverages for the control of hygienic safety of the Moldovan wine industry products.

Лазакович Дмитрий

**МОНИТОРИНГ ФТАЛАТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ПРОДУКЦИИ
ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

**166.02. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных
ресурсов**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 543.064+663.258.39+504.05

Lazacovici Dmitri

MONITORINGUL REZIDUURILOR DE FTALAȚI ÎN PRODUSE VITIVINICOLE

166.02. Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale

Autoreferatul tezei de doctor în chimie

CHIȘINĂU, 2015