

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТИУРАМА Д И ЦИМАТА КАК ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТОВАРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ДЕТЕЙ И ПОДРОСТКОВ

Н.Ф. Залуцкая, Л.С. Ивашкевич

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск

Резюме: Разработан селективный способ определения микроколичеств тиурама Д и цимата, позволяющий с высокой точностью контролировать содержание данных ускорителей вулканизации в товарах, предназначенных для детей и подростков с применением доступного современного аналитического оборудования.

Ключевые слова: Тиурам Д, цимат, ускорители вулканизации, допустимые количества миграции вредных веществ, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Summary: Sensitive and selective method for the determination of trace thiuram D and zimate in products intended for children and teenagers with the use of modern analytical equipment available has developed. The method using high performance liquid chromatography enables highly accurate quantitative determination of the concentration of analyte concentration when present together, using a water extract.

Keywords: Thiuram D, zirame, vulcanization accelerators, allowable amounts of migration of harmful substances, high performance liquid chromatography.

Введение. Детские товары включают огромный ассортимент продукции самого разного назначения. Законодательство Республики Беларусь уделяет повышенное внимание качеству данной категории продукции, обеспечивающее стремление к абсолютной безопасности реализуемых товаров. В целях защиты здоровья детей и обеспечения безопасности товаров детского ассортимента путем предупреждения производства опасной и недоброкачественной продукции, а также ее последующей реализации, разработана и внедрена система подтверждения качества и безопасности товаров детского ассортимента.

Требования гигиенической безопасности, изложенные в Технических регламентах Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР/ТС 008/2011) и «О безопасности продукции, предназначенной для детей и

подростков» (ТР ТС 007/2011), устанавливают допустимые максимальные значения показателей химической безопасности продукции для детей.

Современные товары детского ассортимента, на которые распространяется действие технического регламента, характеризуются многообразием как по функциональному назначению (изделия для ухода за детьми, одежда, изделия из текстиля, трикотажа, кожи и меха, обувь и кожгалантерейные изделия, коляски и велосипеды, книги, журналы, школьно-письменные принадлежности), так и по количеству используемых для их изготовления материалов (дерево, резина, бумага, картон, различные виды пластмасс, ткань, мех, керамика, кожа и ее заменители) [1].

Перечень контролируемых химических веществ определяется в зависимости от химического состава материала и вида изделия. В изделиях, в состав которых входит резина и латекс, необходимо контролировать содержание тиурама Д и цимата. Допустимое количество миграции тиурама Д – 0,5 мг/дм³, цимата – 0,6 мг/дм³ [1], в сосках из резины и латекса наличие цимата не допускается [2].

Поступление тиурама Д в организм человека может привести к поражению центральной нервной системы, эндокринных желез, печени, сердца. Тиурам Д вызывает раздражение дыхательных путей, кожи, желудочно-кишечного тракта, угнетает продукцию лейкоцитов. Длительное воздействие цимата приводит к воспалительным заболеваниям глаз, верхних дыхательных путей, гастритам, дерматитам, нарушениям обоняния, умеренной анемии [3].

Тиурам Д – тетраметилтиурамдисульфид – применяющийся в качестве ускорителя вулканизации, в процессе вулканизации на 70-80% превращается в цимат – цинковую соль диметилдитиокарбаминовой кислоты – который мигрирует из резин. Определение его в вытяжках и из резин в настоящее время в Республике Беларусь может проводиться двумя методами – колориметрическим или хроматографическим [4].

Колориметрический метод основан на способности производных дитиокарбаминовой кислоты (тиурам, цимат и др.) разлагаться под действием минеральных кислот с выделением сероуглерода, который переводят в интенсивно окрашенный диэтилдитиокарбамат меди, и по интенсивности окраски последнего судят о содержании дитиокарбаматов в исследуемом растворе. Чувствительность метода 5 мкг в вытяжке (0,05 мг/л).

Метод хроматографии в тонком слое сорбента основан на экстракции тиурама Д и цимата из исследуемой вытяжки органическим растворителем с последующим хроматографированием в тонком слое сорбента. Чувствительность определения 3-5 мкг в вытяжке (0,05 мг/л).

Данные методы не дают возможности одновременного определения вышеперечисленных веществ в одной водной вытяжке, обладают низкой чувствительностью, недостаточной точностью и малой селективностью [4].

В настоящее время детальным высокочувствительным и селективным методом химического анализа сложных многокомпонентных смесей является высокоэффективная жидкостная хроматография.

С помощью данного метода можно определять вещества, содержащиеся в вулканизированных резинах, а также продукты их химического превращения в процессе вулканизации [5].

В связи с вышеизложенным целью работы являлась разработка способа определения содержания тиурама Д и цимата при совместном присутствии в водных вытяжках из резин и изделий из них, предназначенных для детей и подростков с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Материалы и методы. Объектами исследования для разработки метода являлись водные растворы тиурама Д и цимата, а также водные вытяжки из латексных сосок, ластика, детской игрушки.

Исследования проводились на хроматографе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США), оснащенном диодно-матричным детектором. Детекторы на диодной матрице обеспечивают возможность выполнения анализа на нескольких длинах волн одновременно, что дает возможность судить о чистоте и идентифицировать очень близкие по своей структуре вещества.

Результаты и обсуждение. Разработанный нами способ совместного определения содержания тиурама Д и цимата в водных вытяжках из исследуемых материалов заключается в экстракции вышеперечисленных веществ дихлорметаном, упаривании полученного экстракта досуха и растворении выпаренного остатка смесью ацетонитрил: дистиллированная вода, с последующим анализом аликвоты на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity.

Учитывая, что задачей исследования является одновременное определение ускорителей вулканизации в водных растворах, условия хроматографирования выбирали так, чтобы время хроматографирования не превышало 20 мин, коэффициент асимметрии пиков лежал в интервале 0,8-1,2, и колонка, используемая для анализа, была селективна (пики анализируемых веществ удовлетворительно разделялись). При анализе литературных данных [5] и полученных спектров поглощения стандартных растворов анализируемых ускорителей вулканизации были получены следующие длины волн максимума поглощения: тиурам Д – 216 нм, цимат – 254 нм.

Для оптимального определения действующего вещества нами были подобраны следующие условия проведения хроматографического анализа:

- колонка хроматографическая Hypersil BDS, длина 150 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, зернение 5 мкм;
- подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрил – дистиллированная вода (80:20, по объему);
- скорость потока подвижной фазы: 0,6 мл/мин;
- температура колонки: 20°C;
- рабочая длина волны: 216 нм, 254 нм
- объем вводимой пробы - 25 мкл.

Ориентировочное время удерживания тиурама Д – 3,5 мин, цимата – 4,6 мин. Идентификацию вещества проводили по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по площадям пиков.

Пробоподготовку образцов проводили по следующим схемам.

- Образец соски из резины или латекса.

Образец промывали проточной водой в течение 10 минут, ополаскивали дистиллированной водой. Далее соски кипятили в дистиллированной воде в течение 15 минут с момента закипания. После кипячения образцы извлекали и ополаскивали дистиллированной водой, далее помещали в стеклянный сосуд с притертой пробкой и заливали дистиллированной водой, нагретой до 38°C, в соотношении площадь образца (см²) к объему воды (см³) 1:1. В другой стеклянный сосуд с притертой пробкой наливали предварительно нагретую до 38°C дистиллированную воду (контрольная проба). Колбы с замоченными образцами и контрольной пробой выдерживали в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 38°C; через 24 часа из колбы извлекали образцы, а колбу с вытяжкой и контрольную пробу оставляли на столе для остывания до комнатной температуры; через 30-60 минут колбы с вытяжкой и контрольной пробой использовали для проведения экстракции [2].

- Образцы школьно-письменных принадлежностей (ластик), игрушек из резины (кукла).

Образцы тщательно промывали нагретой питьевой водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой, просушивали фильтровальной бумагой, затем исследуемые образцы измельчали на кусочки 1x1 см², взвешивали на лабораторных электронных весах, помещали в стеклянный сосуд с притертой пробкой и заливали дистиллированной водой в соотношении массы образцы (г) к объему воды (см³) 1:10. В другом стеклянном сосуде с притертой пробкой готовили контрольную пробу. Колбы с замоченными фрагментами изделия и контрольной пробой выдерживали в

сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 37°C; через 3 часа из колбы извлекали фрагменты образца, а колбу с вытяжкой и контрольную пробу оставляли на столе для остывания до комнатной температуры; через 30-60 минут колбы с вытяжкой и контрольной водой использовали для проведения экстракции [6].

100 см³ полученной вытяжки экстрагировали в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20 см³ дихлорметана на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси давали расслоиться. Объединенные дихлорметановые экстракты собирали в колбу для отгонки растворителя на роторном испарителе. Из экстракта удаляли полностью растворитель, далее в ту же колбу вносили 1 см³ смеси ацетонитрил: дистиллированная вода в соотношении 80:20, по объему. Аликвоту (25мкл) смеси хроматографировали дважды на хроматографе.

В ходе апробации разработанного способа определения тиурама Д и цимата были исследованы образцы латексных сосок-пустышек «PANDA», ластика канцелярского производства Faber Castell, детской игрушки из резины (кукла) (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты определения тиурама Д и цимата в объектах исследования

Наименование образца	Обнаружено, мг/дм ³	
	Тиурам Д	Цимат
Соски-пустышки «PANDA»	н.о.	н.о.
Ластик канцелярский	н.о.	н.о.
Кукла резиновая	н.о.	н.о.
Примечание: н.о. – не обнаружено при чувствительности метода 0,004 мг/дм ³ для тиурама Д и 0,005 мг/дм ³ для цимата		

Как видно из данных таблицы 1, ни в одном из исследуемых образцов не обнаружен тиурам Д и цимат. Исследования проводились на уровне чувствительности на два порядка ниже регламентируемых значений.

Выводы. Разработанный способ с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяет с высокой чувствительностью выполнять количественное определение концентрации тиурама Д и цимата при совместном присутствии, используя одну водную вытяжку.

Литература

1. Технический Регламент Таможенного Союза 007/2011. О безопасности товаров, предназначенных для детей и подростков: утв. Решением Таможенного Союза от 23 сентября 2011 года № 798.

2. Методические указания по санитарно-химическому исследованию детских латексных сосок и баллончиков сосок-пустышек: утв. МЗ СССР 19.10.1990.

3. Технические спецификации (тиурам Д, цимат) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://binagroup.ru/catalog/list_by_alphabet. – Дата доступа: 13.03.2015.

4. Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения. – М., 1988.

5. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

6. Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей: инструкция по применению № 016-1211: утв. Гл.Сан.Врачом РБ 15.12.2011.