

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени «доктор философии» (PhD)
по специальности «8D07502- Стандартизация и сертификация (по отраслям)»

Мамедова Мадина Русланқызы

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

Общая характеристика работы

В диссертационной работе представлены результаты разработки методик экспрессного определения эндокринных деструкторов в питьевой воде и методики определения биомаркеров в меде.

Актуальность темы исследования

Развитие метрологии, стандартизации и сертификации в Казахстане необходимо для соответствия мировым стандартам, повышения доверия к продукции и услугам страны, а также для обеспечения международной интеграции. Казахстан активно участвует в международных организациях по метрологии, что способствует взаимному признанию результатов измерений. Современные методы и средства измерений, улучшенное оборудование и подготовка специалистов в области метрологии, стандартизации и сертификации обеспечивают точность и надежность измерений в различных областях. С увеличением сложности измерений следует говорить о измерительных технологиях, как о последовательности действий для получения качественной измерительной информации.

Согласно Постановлению от 2 июля 2001 года N 903 «О проекте Указа Президента РК "О Государственной программе Республики Казахстан "Питьевые воды" на 2001-2030 годы" а также Постановлением Правительства РК от 31 марта 2022 года № 178, утвержден "План обеспечения продовольственной безопасности на 2022–2024 годы", задачами которых является улучшение качества воды и обеспечения безопасности продовольственной продукции и совершенствование нормативно-правовой базы. Для решения поставленных задач по обеспечению безопасности пищевых продуктов, улучшению качества используемой воды в данной диссертационной работе были проведены исследования в расширенном диапазоне определяемых показателей качества продукции, таких как эндокринные деструкторы, характеризующие качество питьевой воды, и биомаркеры меда. В большинстве случаев для анализа продуктов питания используются универсальные хроматографические методы, которые обеспечивают надежную идентификацию компонентов, позволяют собирать большие объемы данных без калибровки по времени удерживания и с их помощью можно определять летучие и нелетучие компоненты, включая основные ингредиенты, примеси и их остаточные количества.

В последние два десятилетия органические соединения стали широко применяться в различных областях, и как подтверждается последними научными публикациями в области экологии это приводит к серьезному загрязнению окружающей среды. В связи с появлением новых веществ и стойких органических загрязнителей возникает необходимость обновления методик анализа. Особую тревогу вызывает загрязнение водных ресурсов стероидными гормонами и алкилфенолами, губительно воздействующими на эндокринную систему живых организмов. В связи с этим разработана экологически безопасная методика анализа эндокринных деструкторов в воде на основе современного метода твердофазной микроэкстракции является актуальной во всем мире для обеспечения безопасного водоснабжения и охраны окружающей среды.

Казахстан является крупным производителем меда и активно экспортирует свою продукцию. Однако, фальсификация меда может подрывать репутацию страны на мировом рынке и ущемлять интересы честных производителей. Для решения этой проблемы необходимо ужесточить контроль за производством и качеством меда, а также разработать и внедрить методику анализа медовой продукции высокочувствительным экспрессным методом твердофазной микроэкстракции.

В данной работе разработаны две экспрессные и чувствительные методики анализа наиболее часто употребляемых продуктов питания. Проведена миниатюризация твердофазной микроэкстракции с предварительной концентрацией аналитов через адсорбционно-десорбционные эксперименты и с существенным уменьшением количества анализируемых объектов.

Связь темы с государственными инициативами и планами научных исследований

Исследования выполнялись в соответствии с утвержденным планом исследования, МНВО РК и в рамках проектов грантового финансирования научных исследований: «Усовершенствование и разработка высокочувствительных методик по обеспечению безопасности продуктов питания Казахстана (2020-2022гг., шифр AP08857501, № госрегистрации 0120PK00611) и «Эффективная разработка высокочувствительных методик анализа продуктов питания на основе миниатюризированной твердофазной микроэкстракции» (2021-2023гг., шифр AP09058561, № госрегистрации 0121PK00061).

Целью диссертационной работы является разработка методики эффективного определения эндокринных деструкторов в питьевой воде и методики определения биомаркеров в меде. В соответствии с целью поставлены следующие основные задачи:

1. Оптимизировать физические параметры определения эндокринных деструкторов в питьевой воде методикой мини-ТФМЭ/ГХ-МС: выбор оптимального экстракционного покрытия, оптимальных параметров экстракции температуры, времени экстракции и времени преинкубации.

2. Разработать методику определения эндокринных деструкторов в питьевой воде, установить метрологические характеристики разработанных методик, включая точность, линейность, предел обнаружения.

3. Оптимизировать физические параметры определения биомаркеров меда методикой вакуумной-ТФМЭ/ГХ-МС: выбор оптимального экстракционного покрытия, оптимальной температуры, времени экстракции и времени преинкубации.

4. Стандартизировать методику определения биомаркеров меда и установить географическое происхождение образцов меда статистическими методами.

Объекты исследования - питьевая вода и образцы меда.

Предмет исследования - выбор оптимальных физических параметров мини-ТФМЭ эндокринных деструкторов в воде и выбор оптимальных физических параметров вакуум-ТФМЭ биомаркеров меда.

Методы исследования

В ходе выполнения диссертационной работы были использованы научный и физико-химические методы анализа. Исследование объектов осуществлено методом твердофазной микроэкстракцией в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.

Научная новизна заключается в том, что

Впервые установлены оптимальные физические параметры мини-ТФМЭ для определения эндокринных деструкторов в питьевой воде. Методика мини-ТФМЭ/ГХ-МС показала, что использование волокна на основе дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксана (ДВБ/КАР/ПДМС) обеспечивает наилучшие результаты экстракции целевых аналитов, при следующих оптимальных параметрах: температура экстракции 80°C, время экстракции 60 минут для стероидных гормонов и 30 минут для алкилфенолов, время преинкубации 20 минут и 5 минут для алкилфенолов.

Впервые, на основе метода вакуум-ТФМЭ ГХ/МС стандартизирована методика установления подлинности меда. Определены оптимальные физические параметры определения биомаркеров меда методом вакуумной твердофазной микроэкстракцией в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией (вакуум-ТФМЭ ГХ/МС). Установлено, что время экстракции 30 мин, 60 °С температура экстракции и 30 мин время инкубации являются оптимальными для анализа биомаркеров меда. Определено географическое происхождение образцов меда методом главных компонент, иерархическим кластерным анализом. Выявлено, что образцы степного меда содержат от 28,0-72,2% альдегидов, образцы горного меда содержат от 1,4-20,4 %. Низкое содержание альдегидов в горных образцах меда обусловлено тем, что в горной местности среднегодовая температура воздуха не превышает 30°C.

Положения, выносимые на защиту:

1) Следующие физические параметры разработанной методики определения эндокринных деструкторов в питьевой воде методом миниатюризированной твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой

хромато-масс-спектрометрией: температура 80 °С, время экстракции 60 минут, время пре-инкубации 20 минут, экстракционное покрытие на основе дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксана являются оптимальными.

2) Линейный диапазон определения эндокринных деструкторов в питьевой воде составил 10,0–1000 мкг/мл. Предел обнаружения для стероидных гормонов лежит от 0,02 до 0,08 мкг/мл, для алкилфенолов от 0,02 до 0,08 мкг/мл. Функция линейности составила для стероидных гормонов $R^2=0.96-0.994$, для алкилфенолов $R^2=0.96-0.994$.

3) Следующие физические параметры разработанной методики определения биомаркеров меда методом вакуумной твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией: время экстракции 30 минут, температура экстракции 60 °С, время преинкубации 30 минут являются оптимальными.

4) Стандартизированная методика идентификации биомаркеров меда позволяет определить географическое происхождение меда. Содержание альдегидов в степном меде составило от 28,0 – 72,2%, в образцах горного меда – от 1,4 – 20,4%.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты могут найти применение, как в теоретической, так и в практической, и законодательной метрологии, так как представляют собой комплекс взаимосвязанных и взаимообусловленных общих правил, подходов, требований и норм, направленных на обеспечение единства измерений и единообразия средств измерений. Результаты работы могут найти применение в области обеспечения качества пищевой продукции и являются основой для аттестации методик в РГП «КазСтандарт» и внедрения разработанных методик в дополнительный пункт ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» и ТР ЕАЭС 044/2017 «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду».

В ходе выполнения диссертационной работы разработаны «Методика определения эндокринных деструкторов в питьевой воде методом мини-ТФМЭ-ГХ/МС» и «Методика идентификации фальсифицированной медовой продукции методом вакуум-ТФМЭ-ГХ/МС».

Результат разработки методики определения эндокринных деструкторов в питьевой воде был внедрен в деятельность ТОО «Институт гидрогеологии и геоэкологии имени У.М. Ахмедсафина» в лабораторию химико-аналитических исследований. Получен акт внедрения. Результат разработки методики определения биомаркеров был внедрен в деятельность НИИ «Пищевая безопасность» при АО «Алматинский Технологический Университет» получен акт внедрения (Приложение Р).

Обоснованность и достоверности полученного результата в исследовании, подкреплена применением селективных, точных и современных методов анализа, а также научного метода. Для гарантирования надежности и возможности повторения, все эксперименты были проведены в нескольких идентичных параллелях.

Апробация практических результатов работы

Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались: на Международной научной конференции International conference Food BioTech, Санкт-Петербург, Россия, 23-24 августа 2021 г.; на Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі», Алматы, Казахстан, 06-08 апреля 2022 г.; на Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі», Алматы, Казахстан, 06-07 апреля 2023 г.; на Международной научной конференции 25th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, ExTech, Тенерифе, Испания 18-21 июля 2023 г.

Список опубликованных работ. Результаты исследований отражены в следующих научных работах, в том числе:

Научные публикации с высоким импакт-фактором, входящих в международную базу данных Scopus и Web of Science

1. Alimzhanova M., Mamedova M., Ashimuly K., Alipuly A., Adilbekov Y. Miniaturized solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of endocrine disruptors in drinking water. Food Chemistry: X, 14, 100345. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100345>. (Q1 Web of Science и 78% Scopus).

2. Mamedova M., Alimzhanova M.B. Determination of Biomarkers in Multifloral Honey by Vacuum-Assisted Headspace Solid-Phase Microextraction. Food Anal. Methods 16, 1180–1190 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12161-023-02499-0>. (Q2 Web of Science и 92% Scopus).

Научные публикации, рекомендованные КОКСНВО МНВО РК для публикации основных результатов научной деятельности

1. Мамедова М.Р., Орынбасар А.Б., Алимжанова М.Б. Определение биомаркеров гречишного меда методом твердофазной микроэкстракции с целью установления подлинности // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2022. – Т. 19. – С. 23-32. <https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-23-32>.

2. Ibraimov A.B., Mamedova M.R., Ashimuly K., Yegemova S.S., Alimzhanova M.B. Validation of the methodology for the analysis of endocrine disruptors // Научный журнал «Доклады НАН РК». – 2023. – Т. 345 (1). – С. 265-281. <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.200>.

Публикации в сборниках тезисов докладов по результатам Международных научных конференции

1. Alimzhanova M.B., Mamedova M.R. Determination of biomarkers in multifloral honey by vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction”. «Качество продуктов питания, безопасность и общество» // International conference Food BioTech, 2021. С. 4.

2. Орынбасар А., Мамедова М.Р. Хромато-масс-спектрометриялық тәсілмен балды талдау әдістемесінің валидациясы// Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі», 2022. – С. 328.

3. Муса А.Қ., Мамедова М.Р. Определение качества меда методом вакуумной твердофазной микроэкстракции // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Элемі», 2023. – С. 275.

4. Mamedova M.R., Alimzhanova M. B., Syrgabek E.A. Monofloral honey analysis using vacuum assisted HS-SPME // 25th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 2023. – P. 292. - ISBN 978-84-09-52974-2.

Личный вклад автора заключается в самостоятельном планировании и выполнении экспериментальной части исследования, а также интерпретации и обработке полученных данных, разработке окончательных методик для определения эндокринных деструкторов в питьевой воде и биомаркеров меда, установлении географического происхождения статистическими методами современных программных обеспечений и в расчете метрологических характеристик. Автор также работал совместно с научными консультантами над постановкой задач и обсуждением результатов исследования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 133 страницы и введения, 6 разделов, заключения, списка использованных источников (152 наименований) и 14 приложений. В работе приведены 19 таблиц и 41 рисунков.