

периферийных формирующих отверстий.

Ещё больший эффект применения составных матриц будет при использовании их на ОАО «Минский комбинат хлебопродуктов», где на поточной линии для производства короткорезанных макаронных изделий используются 15 матриц итальянской фирмы «Nicolai» диаметром 600 мм.

На новые конструкции матриц получены патенты на изобретение РБ № 17855 и № 18195.

Литература

1. Назаров, Н.И. Технология макаронных изделий: Учебн. для вузов; 2-е изд, перераб. и доп. / Н.И. Назаров – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 286 с.
 2. Матрица для производства макаронных изделий : пат. № 17855 Респ. Беларусь: МПК A21C11/16 (2006.01)/ В.Я. Груданов, В.М. Поздняков, А.А. Бренч, П.В. Станкевич: дата публ. 30.12.2013.
 3. Матрица для производства макаронных изделий : пат. № 18195 Респ. Беларусь : МПК A21C11/16 (2006.01)/ В.Я. Груданов, В.М. Поздняков, А.А. Бренч, П.В. Станкевич: дата публ. 30.04.2014.
- УДК 637.1:339.137.2

УДК 543.054

МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДИК ПРОБОПОДГОТОВКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ

Заяц М.Ф.¹, канд. хим. наук, Заяц М.А.²

(¹РУП «Институт защиты растений» Национальной академии наук Беларуси, Минский район, а/г Прилуки, Беларусь; ²Белорусский государственный университет, Минск)

Одной из ключевых предпосылок получения высокого урожая сельскохозяйственной продукции является эффективная химическая защита растений от комплекса вредителей, болезней и сорняков. Хотя пестициды обычно разлагаются до момента уборки урожая, некоторые следовые их количества могут загрязнять конечную продукцию. Поэтому необходимо проводить контроль с/х продукции на содержание остаточных количеств пестицидов (ОКП), что регулируется установлением максимально допустимых уровней (МДУ).

Ассортимент применяемых пестицидов постоянно увеличивается. Ежегодно в Республике Беларусь регистрируется порядка 10 новых действующих веществ пестицидов и расширяется область применения уже известных пестицидов, за счет их использования на других с/х культурах. При этом одним из требований при регистрации пестицидов и установления МДУ является наличие методики определения остаточных количеств в с/х продукции.

Анализ с/х продукции при определении остаточных количеств пестицидов включает пробоотбор, транспортировку, хранение, пробоподготовку, инструментальный анализ и отчет. В данной работе основное внимание уделяется стадии пробоподготовки.

В настоящее время существует достаточно большое количество методик определения пестицидов. В то же время они не лишены недостатков.

Методики, позволяющие получить достаточно чистые образцы для возможности анализа на относительно дешевом и доступном оборудовании, обычно трудоемкие, длительные и дорогостоящие в пробоподготовке, а также распространяются на отдельные вещества в отдельных матрицах.

Относительно дешевые экспрессные методики часто не позволяют получить чистые образцы и предполагают использование дорогого оборудования (ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС).

Всё вышеперечисленное обуславливает актуальность разработки относительно простых, быстрых, дешевых, надежных и эффективных методик пробоподготовки для определения остаточных количеств пестицидов на доступном хроматографическом оборудовании.

Экстракция хорошо зарекомендовала себя как простой, надёжный и эффективный метод разделения, выделения и концентрирования веществ. Известно, что экстракция находит широкое применение для пробоподготовки различных объектов при их анализе.

Для пробоподготовки различных объектов может успешно использоваться молекулярная экстракция. Полученные нами результаты показывают, что в системах гексан – водно-органические смеси изменение состава водно-органической фазы вызывает резкое изменение констант распределения. При этом при переходе от воды к метанолу и ацетонитрилу в системах гексан – водно-органические смеси происходит уменьшение констант распределения вплоть до 9 порядков. Из данных по распределению соединений можно выбрать такой состав экстракционной системы, при котором определяемое вещество извлекается более 95 %.

Так для >95% извлечения гексаном путем однократной экстракции при равном соотношении объемов фаз константа распределения должна быть больше 19 ($\lg P > 1,28$).

При известных константах распределения определяемого вещества создание методики пробоподготовки обычно представляется достаточно простой задачей.

Зависимости логарифмов констант распределения тебуфенпирада от состава водно-органических смесей в системах гексан – ацетонитрил – вода и гексан – метанол – вода приведены на рис. 1 под цифрами 1 и 2 соответственно. При этом при переходе от воды к метанолу и ацетонитрилу в системах гексан – водно-органические смеси происходит уменьшение константы распределения тебуфенпирада более чем на 5 порядков. Методика пробоподготовки яблок в данном случае может представлять собой экстракцию 80% водным ацетонитрилом, разбавление экстракта в 4 раза водой и переэкстракцию в гексан. Далее гексан нужно упарить, сухой остаток растворить в подходящем растворителе и анализировать хроматографически [1].

На основании аналогичных зависимостей были разработаны методики пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения остаточных количеств абамектина [2].

Для соединений, проявляющих кислотно-основные свойства успешно может применяться диссоциативная экстракция. На рис. 2 изображены зависимости коэффициентов распределения тиенкарбазон-метила (1) и ципросульфамида (2), действующих веществ препарата аденго, в системе хлороформ – буферные растворы от pH водной среды. Из графика видно, что при изменении pH от 3 до 12

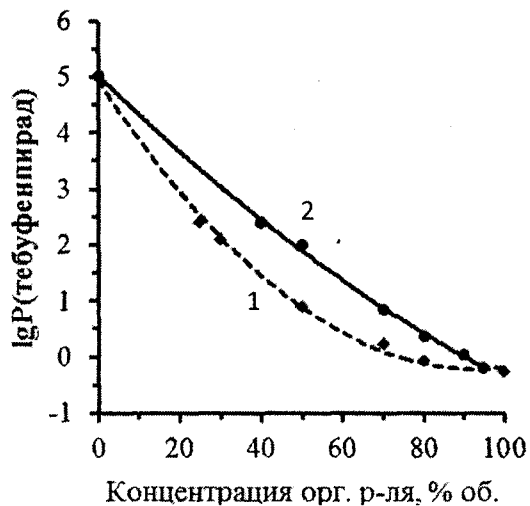


Рисунок 1 – Зависимость логарифмов констант распределения тебуфенпирада от состава водно-органических смесей

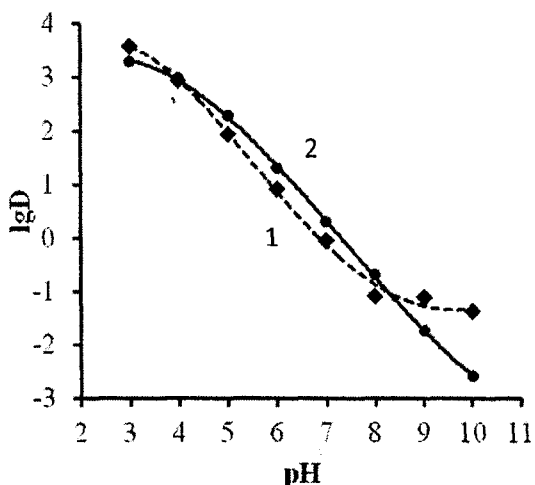


Рисунок 2 – Зависимость логарифмов коэффициентов распределения тиенкарбазон-метила (1) и ципросульфамида (2) от pH водной среды

разница в $\lg P$ достигает 7 единиц. Данная зависимость была использована в разработке методики пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для одновременного определения этих веществ [3].

Методика заключается в экстракции 80% водным ацетонитрилом, концентрировании экстрактов упариванием и очистке экстрактов в системах хлороформ – фосфатный буфер с pH 4 и хлороформ – фосфатный буфер с pH 9.

Для эффективного извлечения гидрофобных пестицидов, проявляющих слабые основные свойства, из растительных масел может быть использована экстракция растворами сильных неорганических кислот в безводном ацетонитриле.

Так для модельной системы гексан – ацетонитрил подкисление ацетонитрила вызывает падение коэффициентов распределения пестицидов класса 1,2,4-триазолов и 1,3-имидазолов в среднем на 2,2-3,4 порядка. Это вызвано высокой активностью ионов водорода в безводном ацетонитриле. Уже небольшие добавки воды заметно снижают этот эффект.

Переход от гексана к рапсовому маслу и растворам масла в гексане увеличивает коэффициенты распределения на 1-2 порядка в зависимости от вещества за счет сольватации молекул пестицидов сложными группировками масла. Несмотря на это, растворы хлорной кислоты в безводном ацетонитриле, сохраняют высокую эффективность извлечения пестицидов из рапсового масла и его растворов в гексане, позволяя в теории проводить при однократной экстракции в некоторых случаях 100-кратное концентрирование пестицидов.

В то же время на практике возникают определенные трудности, связанные с частичной растворимостью ацетонитрила в масле и медленным разделением фаз ацетонитрила и масла. Однако их легко можно преодолеть, используя больший объем ацетонитрила для экстракции (2-3 мл на 5 мл масла) и разбавив масло в 3-4 раза гексаном (плотность раствора масла в гексане должна быть меньше плотности ацетонитрила).

Получаемые при таком извлечении пестицидов ацетонитрильные экстракты довольно грязные для использования в рутинном анализе, и их необходимо очистить от гидрофобных матричных компонентов промывкой гексаном.

Для удаления большинства пигментов и остаточных гидрофобных матричных компонентов экстракт можно разбавить в 2 раза 1 М водным раствором соляной кислоты и промыть небольшим количеством гексана (1/3 от объема разбавленного экстракта). В этой системе для всех исследованных пестицидов $\lg D < -0,5$, при этом их потери на данной стадии менее 10 %.

Затем экстракт можно нейтрализовать до pH=7-8 10%-ным раствором гидрофосфата калия (K_2HPO_4) и извлечь в дихлорметан ($P > 500$). На этой стадии происходит очистка экстракта от гидрофильных компонентов матрицы и оставшихся высших карбоновых кислот.

После этого дихлорметановый экстракт упаривают досуха и растворяют в подходящем растворителе для последующего хроматографического анализа.

Данная методика успешно применяется для одновременного определения остаточных количеств коназолов в рапсовом масле [4].

Таким образом, в данной работе на наглядных примерах показаны некоторые подходы при разработке экстракционных методик пробоподготовки различных по составу матриц сельскохозяйственной продукции для определения остаточных количеств пестицидов. Ключевыми моментами при разработке методик экстракционной пробоподготовки являются: 1) выбор экстрагента, наиболее полно извлекающего определяемые компоненты из анализируемой матрицы, и 2) выбор экстракционных систем, позволяющих селективно очистить образцы от компонентов матриц, мешающих последующему хроматографическому анализу.

Литература

1. Экстракционная пробоподготовка яблок для газохроматографического определения остаточных количеств тебуфенпирада / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, М.А. Заяц // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 3. С. 42-48.

2. Экстракционная методика пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для последующего определения остаточных количеств абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, М.А. Заяц // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2010. – № 3. – С. 33–38.
3. Определение остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфида в зерне и зеленой массе кукурузы / М.Ф. Заяц, М.А. Заяц, С.М. Лещев, Н.В. Петрашкевич // Защита растений: сб. науч. тр. / РУП “Институт защиты растений”; редкол.: Л.И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2010. – Вып. 34. – С. 239–250.
4. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / Zayats M.F., Leschev S.M., Zayats M.A. // Analytical Chemistry Research. 2015. Vol. 3. P. 37-45.

УДК 631.15: 004.9

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БАЛАНСИРОВАНИЯ РАЦИОНОВ КОРМЛЕНИЯ

Галушко Е.В.¹, канд. техн. наук, доцент, **Сеньков А.Г.¹**, канд. техн. наук, **Карпович А.М.¹**,

Шестаков К.М.², канд. техн. наук, доцент

(¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск;

²Белорусский государственный университет, Минск)

Введение

Качественное кормление является важным условием высокой продуктивности животноводства. Поэтому составление сбалансированного по питательности рациона – это практическая задача, с которой постоянно приходится иметь дело специалисту-зоотехнику. Традиционно суть задачи оптимизации рациона кормления заключается в нахождении рациона с минимальной стоимостью при гарантированном обеспечении потребности животного во всех питательных компонентах. Кроме того, большое практическое значение имеет возможность задания в качестве исходных данных структуры рациона, т.е. планируемого процентного содержания того или иного из выбранных для составления рациона кормов.

Математическая модель рациона кормления, сбалансированного по питательности и стоимости

Исходными данными для расчета рациона молочной коровы, в соответствии с методиками, принятыми в Республике Беларусь, являются масса животного и удой: суточный удой – для лактирующих коров либо прогнозируемый удой за лактацию – для сухостойных коров [1]. Считается, что от значений этих двух величин, в основном, зависит норма суточного потребления коровой основных питательных компонентов (сухое вещество, обменная энергия, протеин, жир, клетчатка и т.д.). Обозначим как вектор $\vec{D} = (D_1, \dots, D_M) = \{D_j\}_{j=1, \dots, M}$ – требуемую норму суточного потребления коровой j -го питательного компонента, где M – количество учитываемых при оптимизации рациона питательных компонентов.

Пусть специалистом-зоотехником выбрано N из имеющихся в хозяйстве кормов. Из выбранных N кормов необходимо составить такой рацион кормления, который должен удовлетворить потребности животного в M питательных компонентах в соответствии с требуемыми нормами.

Для математической формализации описанных требований для каждого из включенных в рацион кормов введем следующие обозначения:

a_{ij} – содержание j -го питательного компонента в 1 кг i -го корма ($i = 1, \dots, N$);

c_i – стоимость 1 кг i -го корма;

x_i – искомое суточное потребление i -го корма, кг.