

Визначення імідаклоприду в оліях та олієжировмісних продуктах та сировині

І. Левчук, кандидат технічних наук, заступник начальника науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень,

В. Кіщенко, кандидат технічних наук, начальник науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень,

В. Семенович, начальник науково-дослідного центру випробувань продукції,

І. Різник, інженер,

ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ

Определение имидаклоприда в маслах и масложиродержащих продуктах и сырье

И. Левчук, кандидат технических наук, заместитель начальника научно-методической лаборатории хроматографических исследований,

В. Кіщенко, кандидат технических наук, начальник научно-методической лаборатории хроматографических исследований,

В. Семенович, начальник научно-исследовательского центра испытаний продукции,

И. Резник, инженер,

ГП «Укрметртестстандарт», г. Киев

Determination of Imidacloprid in Oils, in Products Containing Oils and Fats, and in Raw Materials

I. Levchuk, Candidate of Technical Sciences, Deputy Chief of the Scientific and Methodological Laboratory for Chromatographic Studies,

V. Kishchenko, Candidate of Technical Sciences, Chief of the Scientific and Methodological Laboratory for Chromatographic Studies,

V. Semenovych, Head of Research Products Testing Center,

I. Riznyk, Engineer,

«Ukrmetrteststandart» State Enterprise, Kyiv

У статті розглянуто проблему досліджень пестицидів, представників нового класу інсектицидів — неонікотиноїдів, та необхідність здійснення моніторингу за їх вмістом в оліях та олієжировій сировині.

Збільшення кількості забруднювальних речовин, що надходять у навколишнє середовище, спричиняє необхідність уведення все більш жорстких вимог до еколого-аналітичного контролю їх залишкових кількостей. Це пов'язано як із постійним розширенням числа токсикантів, так і з поглибленням уявлень стосовно токсичної дії забруднювальних речовин [1]. Згідно із Законом України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» [2] *безпечний харчовий продукт* — це «харчовий продукт, який не створює шкідливого впливу на здоров'я людини безпосередньо чи опосередковано за умов його виробництва та обігу з дотриманням вимог санітарних заходів та споживання (використання) за призначенням» [3].

Пестициди — це хімічні препарати, що мають токсичні (біоцидні) властивості. У перекладі з латини *pest* — зараза, *cido* — вбиваю. Це речовина (суміш речовин) хімічного чи біологічного походження, що використовується для боротьби з організмами, які шкодять оброблюваним сільськогосподарським культурам і (або) запасам сільськогосподарських продуктів, для знищення небажаної рослинності, збудників хвороб і переносників захворювань тварин і рослин, а також для регулювання розвитку організмів. Залежно від того, про-

ти кого або чого вони застосовуються, пестициди поділяються на певні класи: інсектициди — препарати для знищення комах, гербіциди — для знищення бур'янів, фунгіциди — для захисту рослин від грибкових захворювань і так далі. Багато препаратів мають комбінований ефект, тобто діють водночас як інсектициди і фунгіциди, як інсектициди й акарициди тощо [4].

Україна є експортером рослинних олій, олійних культур та олієжировмісних продуктів і як член Світової організації торгівлі (СОТ) має забезпечувати контроль за показниками безпечності продукції, яку поставляє на світовий ринок. Ця умова може бути виконана у разі наявності створеної системи контролю вмісту шкідливих речовин не лише в сировині та готовій продукції, а й на всіх стадіях виробництва олій та олієжировмісних продуктів.

Аналіз ліпідів і продуктів їхніх перетворень є складним завданням, що вимагає застосування поряд із класичними методами сучасних фізико-хімічних методів дослідження (хроматографія, спектроскопія, хромато-мас-спектрометрія тощо) [5].

Фізіологічну активність технічного препарату пестициду визначає його дієва речовина. Відомо сотні дієвих речовин, перелік яких безперервно поповнюється ►

внаслідок удосконалення дії для підвищення виробничої ефективності та зменшення негативного впливу на біосферу. Їхні активність, вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини залежать від хімічної будови, реакційної здатності, фізико-хімічних властивостей. Слід зазначити, що дієві речовини пестицидів належать до різних класів органічних сполук. Хімічна будова, властивості, а також параметри фізіологічної активності пестицидів визначають способи аналітичної ідентифікації та кількісного визначення мікрокількостей препаратів [5].

Постановка проблеми у загальному вигляді

В Україні щорічні втрати врожаю основних сільськогосподарських культур, а саме соняшника, кукурудзи, ріпаку із-за шкідників, хвороб та бур'янів складають 30—35 % [6]. Основою захисту врожаю від шкідників є інсектициди. У структурі інсектицидів, які використовуються в Україні, значне місце належить представникам фосфорорганічних сполук (ФОС) та синтетичним піретроїдам. Але висока токсичність ФОС та набута резистентність шкідників до синтетичних піретроїдів обумовили необхідність розроблення й упровадження представників нового класу інсектицидів — неонікотиноїдів.

Представниками цього класу є дієві речовини імідаклоприд, ацетаміприд, тіаклоприд тощо. На основі імідаклоприду фірма Bayer CropScience (Німеччина) виготовляє препаративні форми Конфідор, 20 %, Конфідор Максі, 70 %, Гаучо, 70 %, сумішеві препарати Престиж, 29 %, Чінук, 20 %, на основі тіаклоприду — Каліпсо, 48 %; фірма Nippon Soda (Японія) на основі ацетаміприду виготовляє препарат Моспілан, 20 %. Ці препаративні форми рекомендовано для використання в Україні на садових (яблуна, слива) і польових культурах (картопля, кукурудза, томати, огірки, цукровий буряк, соняшник) для оброблення вегетуючих культур і як протруйники [7].

Відповідно до регламентуючих документів вміст імідаклоприду в харчових продуктах та сировині щодо гранично допустимих концентрацій у насінні соняшнику, кукурудзи та олії в Україні не допускається згідно з ДСан Пін 8.8.1.2.34-000-2001 [8], тому удосконалення існуючих методик визначення та здійснення моніторингу є актуальним.

Формулювання цілей статті

та виклад основного матеріалу дослідження

У зв'язку з поширеним застосуванням пестицидів зрозумілою є потреба у швидких і надійних методах аналізу різних об'єктів дослідження для визначення їх залишкових кількостей. Ураховуючи кількість хімічних препаратів, які застосовуються під час виробництва насіння олійних культур в Україні, можливе потрапляння їх у готову та побічну продукцію олієжи-

рової галузі. Для забезпечення олій, олієжировмісних продуктів необхідно проаналізувати вплив технології переробки насіння на залишковий вміст імідаклоприду в олії, олієжировмісних продуктах та сировині з урахуванням властивостей конкретного препарату. Визначення та ідентифікація залишкових кількостей імідаклоприду — складне аналітичне завдання.

Для захисту від шкідників та хвороб олійних культур (соняшнику, кукурудзи, ріпаку, сої тощо) використовують пестициди різноманітних хімічних класів, зокрема, препарати «Престиж», «Прем'єр», «Конфідор» тощо, до складу яких входить дієва речовина імідаклоприд (рисунок).

Імідаклоприд — системний інсектицид для боротьби з комахами. Застосовується шляхом внесення у ґрунт, при листяному обробленні та, зокрема, для оброблення насіння (протруєння) олійних культур. Характеризується тривалим терміном зберігання активності, тому актуальний контроль його залишкової кількості.

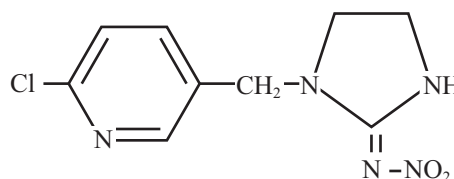
Хроматографічні методи є одними з найпоширеніших аналітичних методів, що застосовуються для визначення більшості груп пестицидів. Вони характеризуються високою чутливістю та селективністю, а для аналізу нелетких сполук логічним є застосування високоєфективної рідинної хроматографії.

Зазначене вище робить необхідним розроблення нових методик та пошук нових рішень щодо прободготування зразків до досліджень.

Під час вибору методів визначення залишкових кількостей пестицидів необхідно враховувати їхні фізико-хімічні властивості, а саме: розчинність, стабільність за різних значень рН середовища і температурах, схильність до фотолізу, полярність молекул, тиск насиченої пари, леткість і реакційну здатність.

Від розчинності досліджуваних речовин та їхніх домішок у тому чи іншому розчиннику залежить вибір найефективнішого екстрагенту при вилученні пестициду з проби, а від стабільності і тиску пари — вибір умов відбору, зберігання проб, вилучення з них пестициду та хроматографування. Реакційна здатність молекул пестицидів визначає вибір методу їхнього кількісного визначення. Нами проаналізовано існуючі методики та методи визначення пестицидів.

З огляду на сказане вище, існує необхідність удосконалення існуючих методик визначення імідаклоприду, за допомогою яких здійснюють контроль його залишків у оліях та олієжирових продуктах.



Структурна формула імідаклоприду

Об'єкт дослідження	Межа виявлення, мг/кг	Діапазон концентрацій імідаклоприду, що визначається, мг/кг	Границі сумарної відносної похибки вимірювання, $\pm \delta$, %	Норматив оперативного контролю відтворності, D , %	Норматив оперативного контролю збіжності, d , %
Насіння сояшника (олія)	0,01	0,01—0,10	10	5,0	4,5

Методика основана на визначенні імідаклоприду методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з використанням УФ-детектора після його вилучення із зразків органічним розчинником шляхом подальшої очистки та перерозподілу між двома розчинниками, які не змішуються і твердофазною очисткою на колонці з сілікагелем.

Після екстракції препарату з проби та очищення екстракту дослідження здійснено методом ВЕРХ.

Для хроматографічного розділення та ідентифікації використано вискоєфективний рідинний хроматограф Agilent Technologies 1200 з діодноматричним детектором, оснащений:

- 4-канальною системою подавання елюентів і можливістю роботи насоса в градієнтному режимі;
- автоінжектором, що дозволяє вводити різні об'єми проби;
- термостатом колонок;
- діодно-матричним детектором;
- комп'ютерною системою із спеціальним програмним забезпеченням ChemStation для автоматичного інтегрування, а також ідентифікації речовин за допомогою бібліотеки спектрів.

Усі використовувані розчинники мали кваліфікацію «HPLC grade». Стандартний зразок (СЗ) — індивідуальна сполука діючої речовини пестициду конфідору (імідаклоприду). Призначений для градуювання хроматографів, спектрофотометрів та інших засобів вимірювальної техніки, ідентифікації і контролю точності вимірювань. Атестоване значення СЗ 99,7 %, границі допустимого значення абсолютної похибки за $P = 0,95 \pm 0,4$ %. Розробник СЗ — спеціальне конструкторсько-технічне бюро з дослідним виробництвом Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАНУ (м. Одеса). Реактиви виробництва фірм Aldrich, Fluka тощо.

Проведення хроматографічного розділення імідаклоприду здійснено в градієнтному режимі з метою підвищення ефективності розділення. Використано специфічну аналітичну колонку Zorbax SB-Aq. Реєстрацію імідаклоприду здійснювали на довжині хвилі 265 нм. Метрологічні характеристики методики наведено в таблиці. Вибірковість методу визначення імідаклоприду досягається умовами підготовки проб та хроматографічним аналізом.

Межа виявлення імідаклоприду в насінні сояшнику становить 5,0 мг/кг, нижня межа визначення — 0,01 мг/кг, що забезпечує можливість здійс-

нення контролю імідаклоприду відповідно до вимог чинних нормативних документів. Дослідження у даному напрямку тривають.

ВИСНОВКИ

1. Актуальність удосконалення методів, розроблення та запровадження сучасних методик визначення показників безпеки в оліях, олієжировмісних продуктах та насінні олійних культур є необхідністю для здійснення контролю забруднення харчових продуктів.
2. Очевидною є потреба у наявності ефективних і точних методів і методик визначення вмісту залишкових кількостей забруднювальних речовин у рослинних оліях та олієжировмісних продуктах.
3. Здійснення моніторингу основних показників безпеки (кількісних і якісних) та оперативне реагування на критичні показники має стати складовою системи безпеки в олієжировій галузі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Отто М. Современные методы аналитической химии: [в 2 т.] / М. Отто. — М.: Техносфера, 2004. — Т. 2. — 2004. — 288 с.
2. Закон України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» від 23.12.1997 № 771/97 (із змінами, внесеними згідно із Законом № 2681-III від 13.09.2001).
3. Антонович Е. А. Качество продуктов питания в условиях химизации сельского хозяйства / Е. А. Антонович, Л. К. Седокур // Книга. — К.: Видавництво, 1990. — 44 с.
4. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів / [М. А. Клишенко, Л. Г. Александрова, В. Ф. Демченко, Т. Л. Макарик]. — К.: Інститут екології та токсикології ім. Медведя Л. І., 1999. — 5-240 с.
5. Мельников Н. Н. Справочник по пестицидам / Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. — М.: Химия, 1985. — 352 с.
6. Михайлов Ю. Ринок засобів захисту рослин. — Пропозиція. — 2001. — № 3. — С. 107—111.
7. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. — Київ, 2001. — С. 31—50.
8. Державні санітарні правила та норми: ДСанПін 8.8.1.2.3.4-000-2001. — [Чинний від 2001-01-01]. — К.: Видавництво. — 2001. — 181 с. ■