

Визначення залишкового вмісту металаксилу в олійній сировині

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

В. Кіщенко, кандидат технічних наук, начальник науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень, ДП «Укрметртестстандарт»,

М. Осейко, доктор технічних наук, професор кафедри технології жирів та парфумерно-косметичних продуктів, Національний університет харчових технологій, м. Київ,

О. Литвиненко, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

Определение остаточного содержания металаксилла в масляном сырье

І. Левчук, кандидат технических наук, заместитель начальника научно-методической лаборатории хроматографических исследований, В. Кищенко, кандидат технических наук, начальник научно-методической лаборатории хроматографических исследований, ГП «Укрметртестстандарт»,

Н. Осейко, доктор технических наук, профессор кафедры технологии жиров и парфюмерно-косметических продуктов, Национальный университет пищевых технологий, г. Киев,

А. Литвиненко, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

Determination of Residual Metalaxyl in Oil Raw Material

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, «Ukrmetrtteststandart» State Enterprise,

M. Oseiko, Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technologies of Fats and of Perfumes and Cosmetic Products, National University of Food Technologies, Kyiv

O. Lytvynenko, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Department of Technologies of Fats and of Fermentation Products, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv

У статті висвітлено проблему досліджень пестицидів, точніше представників нового класу інсектицидів — феніламідів. Показано необхідність здійснення моніторингу їхнього вмісту в рослинних оліях та олієжировій сировині.



І. Левчук



В. Кіщенко



М. Осейко



О. Литвиненко

Повсюдне використання пестицидів пред'являє жорсткіші вимоги до еколого-аналітичного контролю щодо їх залишкового вмісту в харчових продуктах і сировині. Це пов'язано як з постійним розширенням числа токсикантів, так і з поглибленням уявлень щодо їхньої токсичної дії. Як наслі-

док, посилюються вимоги до гігієнічних нормативів присутності екотоксикантів у воді, ґрунті і харчових продуктах. Усе це призводить до невідповідності, що постійно зростає, між пробовідбором і фактичним отриманням інформації стосовно стану до- вкільля. Підвищується ризик надходження токсичних ▶

речовин у харчових продуктах та продовольчій сировині, ускладнюється оперативне управління екологічною ситуацією в цілому. Визначення залишкового вмісту пестицидів, розроблення нових і вдосконалення відомих методів аналізу у різних середовищах — складне завдання, пов'язане зі значними витратами коштів та часу. Продукти розпаду пестицидів забруднюють атмосферу, нагромаджуються у воді, ґрунті, накопичуються у харчових продуктах, а надходячи до організму тварин та людей, можуть спричинити гострі, хронічні та, що найважливіше, приховані форми інтоксикації, які в подальшому можуть впливати на генетичні властивості організму [1, 2].

Пестициди — це хімічні препарати, одним словом, це зброя людини для захисту урожаю від бур'янів, комах, патогенних грибів тощо. Залежно від того, проти кого або чого їх застосовують, пестициди поділяються на певні класи. Гербіциди — для знищення бур'янів, фунгіциди — для захисту рослин від грибкових захворювань тощо [3].

Фізіологічну активність технічного препарату пестициду визначає його діюча речовина. Відомо сотні діючих речовин, перелік яких безперервно поповнюється внаслідок удосконалення дії щодо підвищення виробничої ефективності та зменшення негативного впливу на біосферу. Слід зазначити, що діючі 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 [3, 5].

Тож, сьогодні питання продовольчої безпеки та якості сільськогосподарської продукції невід'ємно пов'язано з використанням засобів захисту рослин.

Постановка проблеми у загальному вигляді

Сучасне сільськогосподарське виробництво неможливе без застосування гербіцидів. Застосовували раніше гербіциди, як селективні, так і тотальної дії, вважалися порівняно дорогими та негативно впливали на довкілля, накопичуючись в ґрунті, ґрунтових водах і зростаючих рослинах. Синтезовано гербіциди нового покоління, значно ефективніші, застосовуються у дуже низьких концентраціях і швидко руйнуються ґрунтовими мікроорганізмами. Однак вони є неселективними та вповільнюють зростання як бур'янів, так і всіх культурних рослин.

Аналіз технологічних процесів, що відбуваються під час вирощування та перероблення олійних культур свідчить, що інноваційні процеси оброблення олійнорослинної сировини мають широкі перспективи впровадження в олійножирову та суміжні галузі харчової промисловості. Так, при виро-

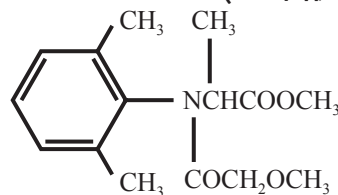


щуванні соняшника широко використовують пестициди як протруйники. Тому дослідження насіння соняшника на залишковий їх вміст є актуальним. Пестициди, як правило, мають властивості як гідрофобні, так і гідрофільні. Останні можуть під час зберігання рослинної олії нерафінованої накопичуватись у гідрофузі (фосфоліпідному осаді), тому виникає проблема відбору зразків для дослідження олій на вміст пестицидів при подальшому їх кількісному визначенні. Маса, яка утворюється в результаті відстоювання в баках для зберігання або транспортування рослинної олії є гідрофуз. Залежно від тривалості цієї операції гідрофуз утворюється більш або менш щільним, але навіть після тривалого відстоювання в ньому міститься значна кількість олії. Тому у процесі відбирання проб для дослідження виникає проблема при визначенні водорозчинних пестицидів, до яких саме і належить металаксил.

Формулювання мети та виклад основного матеріалу дослідження

На сьогодні в Україні широко використовують системний фунгіцид на основі металаксилу (діюча речовина), зокрема так звані алацид, апрон, ридоміл та інші.

МЕТАЛАКСИЛ (алацид, апрон, ридоміл)



C₁₅H₂₁NO₄ М.м. 279,3
 N-(2,6-кслид)-N-(2-метоксиацетил)-DL-аланина метиловий ефір (Ciba-Geigy)

Металаксил — системний фунгіцид, який належить до препаратів III класу токсичності, хімічної групи феноламідів. Він забезпечує надійний захист

рослин від зовнішньої інфекції, а також знищує інфекцію в рослині на ранніх етапах ураження.

Допустимі рівні металаксилу, що увійшли до нормативної документації (НД), установлює допустимі рівні вмісту металаксилу, як показника безпеки (табл. 1) [4, 6].

Для дослідження металаксилу використовують в основному газова і тонкошарова хроматографія. Хроматографічні методи є одними з найпоширеніших аналітичних методів, застосовуваних для визначення більшості груп пестицидів. Вони характеризуються високою чутливістю та селективністю [7].

З огляду на зазначене, виявлено проблематику щодо контролю залишкового вмісту пестицидів у харчових продуктах і продовольчій сировині. Виникла необхідність проаналізувати існуючі методики контролю та, за необхідності, удосконалити їх — МВВ № 081/12-0245-05 [9], розроблена в науково-методичній лабораторії хроматографічних досліджень науково-дослідного Центру випробувань продукції ДП «Укрметртестстандарт».

Мета статті — удосконалення методики визначення масової долі металаксилу в харчових продуктах і продовольчій сировині методом газової хроматографії з підтвердженням результатів методом газової хромато-мас-спектрометрії.

Сьогодні в Україні широко використовують інсектицидні та фунгіцидні препарати для забезпечення комплексного захисту насіння соняшника від шкідників та хвороб. Багато протруйників мають ростостимулювальний ефект, який сприяє інтенсивнішому розвитку кореневої системи та наземної вегетативної маси. Повсюдне використання гербіцидів широкого спектру дії та використання препаратів, які містять в собі декілька активних речовин, забезпечує безперервний і ефективний захист рослин

від широкого спектру бур'янів та хвороб. Своєчасно та якісно проведена **десікація** насіння олійних культур зменшує ризик захворювання та дозволяє оптимізувати строки врожаю.

Під час вибору методів визначення залишкових кількостей пестицидів необхідно враховувати їхні фізико-хімічні властивості — розчинність, стабільність за різних значень рН середовища, різних температурах і фотолізі, 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 й тиску пари — вибір умов відбору, зберігання проб, вилучення з них пестициду та хроматографування. Реакційна здатність молекул пестицидів визначає вибір методу їх кількісного визначення.

Одним із показників, які характеризують властивості пестицидів, є коефіцієнт розподілу в системах різних розчинників. Коефіцієнт розподілу пестицидів у середовищі розчинів, які не змішуються, відіграє визначальну роль для вибору оптимальних умов екстракції пестицидів. Полярність молекул пестицидів, що характеризується величиною дипольного моменту, є одним із факторів, які визначають хроматографічні параметри.

Отже, фізико-хімічні властивості пестицидів — леткість, розчинність у воді та органічних розчинниках і жирах, коефіцієнт розподілу в системі органічний розчинник/вода, стійкість до УФ променів та інші — значною мірою дозволяють прогнозувати накопичення та розподіл препаратів в окремих об'єктах.

Використання фермерами системного фунгіциду-металаксилу в технології вирощування олійних

Таблиця 1. Нормативи вмісту металаксилу в олійних культурах згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.3.4.000-2001

Назва пестициду	Сільськогосподарська сировина	Максимально допустимий рівень, мг/кг
Металаксил	Кукурудза	Не допустимо
	Насіння соняшника	0,1

Таблиця 2. Режим роботи термостата колонок

Швидкість (С /хв.)	Температура, °С	Час, (хв.)
початкова	80	1,00
50,0	150	0,00
2,0	195	0,00
30,0	260	6,00

Примітка. Тривалість аналізу 33 хв.

Таблиця 3. Нормативи оперативного контролю

Назва пестициду	Збіжність RSD,% (n = 12)	Відтворюваність RSD,% (n = 27)
Металаксил	7	10

культур потребує контролю його залишкових кількостей в оліях та олійній сировині.

Розроблена в науково-методичній лабораторії хроматографічних досліджень методика визначення залишкових кількостей пестицидів не передбачала вимірювання металаксилу, тому виникла необхідність удосконалення МВВ № 081/12-0245-05 [9]. Метод базується на вилученні металаксилу з харчових продуктів та продовольчої сировини ацетоном, очищенні екстракту на колонці з силікагелем і визначенні методом газорідної хроматографії.

Встановлено, що для визначення металаксилу основним методом є *метод газорідної хроматографії* (ГРХ). Селективним до металаксилу є тільки термоіонний детектор, причому за умови використання колонки з нерухою фазою — 5 % фенілдиметилполісилоксану (СР — SIL 8 СВ) визначенню металаксилу не заважають фосфорорганічні пестициди та гербіциди групи сим-триазинів, що дуже важливо під час сумісного визначення.

Для хроматографічного розділення використовували газовий хроматограф CP 3800 (Varian) з термоіонним детектором, капілярною колонкою «CP-SIL 8 СВ» (Varian), довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 0,32 мм і товщиною плівки фази 0,25 мкм. Газ-носієй гелій, спосіб введення зразка — без поділу потоку (сплітлес), об'єм введення 1,0 мм³. Температура інжектора 220 °С, температура детектора 280 °С, програма термостата колонки від 80 °С до 260 °С.

Наступним етапом було розроблення методів підготовки проб до хроматографічного аналізу. Нами проведена серія дослідів, яка включала в себе різні схеми вилучення металаксилу з досліджуваного об'єкта, розроблені схеми покладено в основу методики виконання вимірювань МВВ № 081/12-0245-05 [9].

У разі перевищення гранично допустимих кількостей пестицидів для підтвердження отриманих результатів щодо ідентифікації виявлених сполук використовували метод мас-спектрометрії.

Межа виявлення методу (LOD) становить 0,005 мг/кг, межа кількісного визначення (LOQ) — 0,01 мг/кг. Коефіцієнт повернення (Recovery) від 87 % до 120 % (рис. 1).

Ідентифікацію металаксилу здійснюють за часом утримання (рис. 2). Кількісне визначення проводять *методом зовнішніх стандартів*. Робочий лінійний діапазон концентрацій металаксилу — від 0,5 до 5,0 мкг/см³.

Обов'язковою умовою під час проведення визначення пестицидів за даним методом є перевірка кожної партії реактивів на чистоту способом готування «холостої проби». Реактиви з недостатнім ступенем чистоти можуть суттєво вплинути на результат аналізу. Для оцінювання точності отриманих результатів нами використано проби з добавками пестицидів та внутрішньолабораторні контрольні зразки з відомою масовою часткою пестицидів на рівні

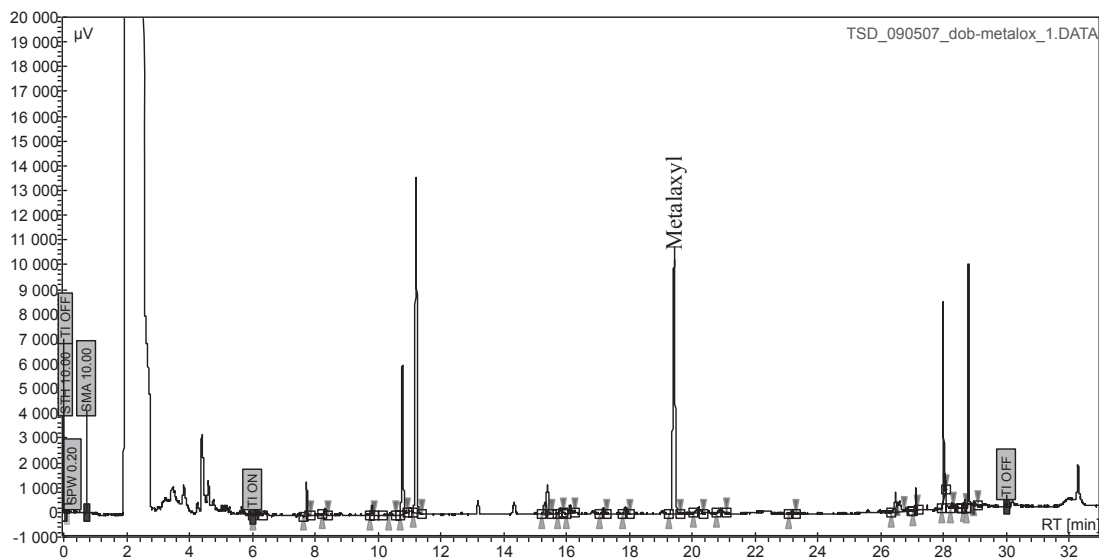


Рис. 1. Хроматограма екстракту насіння соняшника з добавкою металаксилу

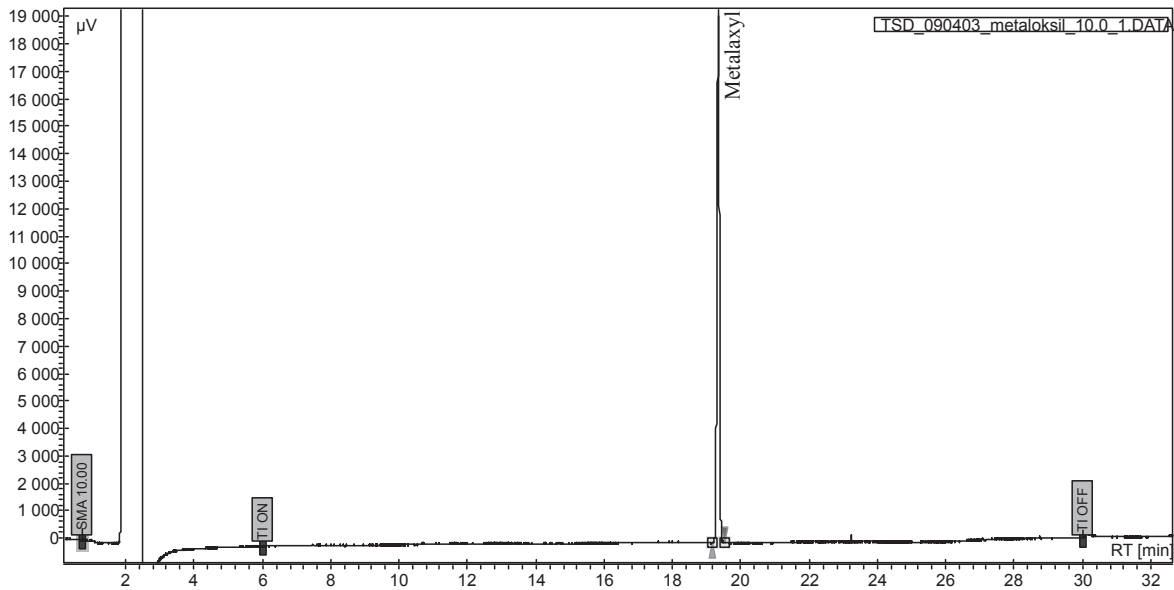


Рис. 2. Хроматограма стандарту металаксилу 10 мкг/мл

максимально допустимих рівнів. Значення нормативів оперативного контролю наведено у табл. 3.

Результати проведених випробувань свідчать, що сьогодні на ринку України присутні харчові продукти та продовольча сировина з вмістом металаксилу. Зокрема, нами виявлено зразки насіння соняшника, у яких масова частка металаксилу становила від 4,0 до 0,15 мг/кг. Найбільше металаксилу було вилучено із зразків насіння олійних культур завдяки використанню силікагелю 2 % активності, 0,005 М хлорводневої кислоти і становила 98 %.

Проведені експериментальні дослідження дозволили нам удосконалити методику для здійснення контролю за вмістом металаксилу в харчових продуктах та продовольчій сировині. Отримано нові та підтверджено існуючі дані щодо хроматографічного визначення металаксилу (градієнт температури, нерухома рідка фаза, швидкість газових потоків, температура водяної бані ротаційного випарника тощо).

ВИСНОВКИ

1. Комплексно проаналізовано сучасні методи якісного та кількісного визначення металаксилу.

2. Удосконалено методику виконання вимірювань МВВ № 081/12-0245-05 [9].

3. Експериментально встановлено та підтверджено технологічні умови хроматографічного розділення металаксилу:

- закономірності екстракції в системі рідина — рідина;
- закономірності твердофазної екстракції;
- оптимізовано газохроматографічні параметри (градієнт температури, нерухома рідка фаза, швидкість газових потоків).

ЛІТЕРАТУРА

1. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів / [М.А. Клісенко, Л.Г. Александрова, В.Ф. Демченко, Т.Л. Макарич]. — К.: Інститут екології та токсикології ім. Медведя Л.І., 1999. — 240 с.
2. Закон України «Про пестициди і агрохімікати» від 02.03.1995 № 86/95. — К.: Вид-во ВР, 1995.
3. Мельников Н.Н. Пестициды и регуляторы роста [Справочник] / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан. — М.: Химия, 1995. — 576 с.
4. Методы определения микроколичеств пестицидов / [Под ред. М.А. Клісенко]. — М.: Медицина, 1984. — 286 с.
5. Коган Ю.С. Общая токсикология пестицидов / Ю.С. Коган. — К.: Здоров'я, 1981. — 176 с.
6. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / [Под ред. Клісенко М.А.]. — М.: Колос, 1977. — 368 с.
7. Чмиль В.Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине / Современные проблемы токсикологии № 2 / Чмиль В.Д. — М., 2002. — С. 57—61.
8. Державні санітарні норми та правила. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4.000-2001. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті.
9. МВВ № 081/12-0245-05. Уніфікована методика виконання вимірювань масової долі хлорорганічних, фосфорорганічних пестицидів, синтетичних піретроїдів, сим-триазинів, феніламідів в харчових продуктах та продовольчій сировині. ■