

УДК 502:55:661.510  
PACS number(s): 82.80.Bg

## ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ВМІСТУ ПЕСТИЦИДІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Р. Сімонов<sup>1</sup>, М. Теслюк<sup>1</sup>, Ю. Климович<sup>1, 2</sup>, О. Кушнір<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівська обласна державна лабораторія ветеринарної медицини  
вул. Промислова, 7, Львів

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка  
вул. Тарнавського, 107, Львів

Удосконалено практичну методику газохроматографічного аналізу харчових продуктів за вмістом пестицидів. Визначено концентрацію низки пестицидів у зразках продуктів харчування (масла, м'яса та риби). Аналіз даних засвідчує відсутність перевищення допустимих норм для досліджених продуктів харчування.

*Ключові слова:* газохроматографія, пестициди, моніторинг.

Хроматографія – це широка галузь фізико-хімічних методів аналізу, пов'язана з розділенням складних за вмістом багатокомпонентних сумішей [1–3]. Висока роздільна здатність цих методів дає змогу розділяти речовини, близькі за природою, структурою та властивостями. Цим пояснюють широке застосування хроматографії у різних ділянках наукових досліджень, у лабораторній практиці, промисловості тощо. Тих високих розділів, які без застосування хроматографічних методів переважно були неможливі, сьогодні можна досягнути без особливих проблем. Це стосується, наприклад, розподілу сумішей амінокислот на індивідуальні компоненти, розподілу сумішей вуглеводів або рідкісноземельних елементів, виділення ферментів у чистому вигляді та багато інших завдань [3].

За допомогою хроматографічних методів можна зокрема вирішувати такі завдання, як розподіл багатокомпонентних за вмістом сумішей на складові, що за суттю є їхнім якісним і кількісним аналізом, а також визначення концентрації речовин у розбавлених розчинах. Наприклад, хроматографічні методи дають змогу зареєструвати уран, що міститься в природних рудах, у десятих або й сотих частках відсотка [1–3]. Завдяки хроматографії можна одержувати цінні метали (срібло, золото, платину) з розбавлених технологічних розчинів або виробничих стічних вод, очищати технічні продукти, доводити ці продукти до певного рівня хімічної чистоти, одержувати хімічно чисті реактиви, перевіряти речовини на однорідність і чистоту, ідентифікувати речовини, перевіряти, чи відповідають вони заданим хімічним формулам, контролювати виробництво тощо.

Мета цієї роботи – кількісний розрахунок концентрацій пестицидів у продуктах харчування на підставі даних, одержаних шляхом хроматографічного аналізу. Зокрема, ми досліджували зразки риби, м'яса та масла.

У цьому дослідженні ми використовували комплексну комп'ютеризовану методику та апаратуру для визначення пестицидів за методом газової хроматографії, розроблену у Львівській обласній державній лабораторії ветеринарної медицини. Аналіз проводять після екстракції пестицидів з проби за допомогою розчинника та очищення екстракту за допомогою хроматографічної колонки, заповненої сорбентом "Florasil". Відомо, що хроматограма – це залежність сигналу на детекторі  $U$  від так званого часу утримання  $t$  [3]. Час утримання – це час, протягом якого пік напруги, зафіксованої детектором (у нас – детектором електронного захоплення) досягає максимальної висоти. Ідентифікацію пестицидів проводять за самим часом утримання, а кількісне визначення пестицидів – за методом порівняння площ під піками  $S$  на залежностях сигналу детектора від часу утримання з відповідними стандартними даними для пестицидів [4–6]. Нижня межа застосування методу для хлорорганічних пестицидів у нас сягала 0,001 мг/кг, а для фосфорорганічних пестицидів і синтетичних піретроїдів – 0,01 мг/кг.

Усі реактиви та допоміжні речовини мають відповідати спеціальним вимогам до придатності для аналізу залишків пестицидів, зокрема мати найвищу чистоту. Досліджувані зразки (екстраговані розчини продуктів харчування в *n*-гексані) відбирають відповідно до вимог "Порядку відбору зразків продукції тваринного, рослинного і біотехнологічного походження для проведення досліджень". Умови відбору, транспортування, зберігання та підготовки проб повинні давати змогу якісно і кількісно зберігати склад продукту, що аналізується.

Перед початком досліджень ми проводили калібрування хроматографа [4, 5]. Для цього тричі аналізують кожен з градувальних (калібрувальних) розчинів і визначають площі під піками. Одержані результати опрацьовують за стандартним методом найменших квадратів, який дає змогу обчислити коефіцієнти  $a$  і  $b$  градувальної прямої  $y = a + bx$ :

$$a = \frac{(e \cdot y - b e x)}{m n}, \quad b = \frac{m n e x e y}{m n e x^2 - (e x)^2},$$

де  $x$  – концентрація речовини, що визначається в мкг/см<sup>3</sup>;  $y$  – відгук (площа піку) цієї речовини;  $m$  – кількість градувальних сумішей;  $n$  – кількість спостережень.

Під час проведення досліджень використовують процес верифікації – контролю калібрувальної кривої через кожні п'ять уколуювань. Потребу побудови градувального графіка визначають за результатами лабораторного контролю приладу. Критерієм є вихід середньоквадратичних відхилень  $R_s D$  за площею під піками і за часом утримання за допустимі межі (допускається  $R_s D$  за площею піків, не більше за 3%, а  $R_s D$  за часом утримання – не більше за 0,3%). Калібрування також застосовують для нових сполук після заміни деталей приладу або усунення його несправностей. Перед початком дослідження в газовий хроматограф вводять один з градувальних розчинів для перевірки роботи газової системи.

На рис. 1, наприклад, показано калібрувальні графіки для пестицидів гексахлорбензолу та альфа-ГХЦГ. Підсумкова похибка градування хроматографа тоді не вища, аніж 3%.

Зупинімося на важливому питанні підготовки зразків до вимірювань (див. також [4–6]). Пробу м'яса попередньо подрібнюють за допомогою гомогенізатора. Якщо продукт заморожений, то дефростуємо його. Щоразу під час дослідження готуємо додаткову пробу з домішкою або використовуємо внутрішній референтний матеріал. Для приготування проби з домішкою наважуємо відповідний матеріал, а до наважки домішуємо стандартний розчин з певною концентрацією пестициду. Паралельно постійно

проводимо контроль реактивів на кожен вид продукції, тобто досліджуємо так звану холосту пробу.

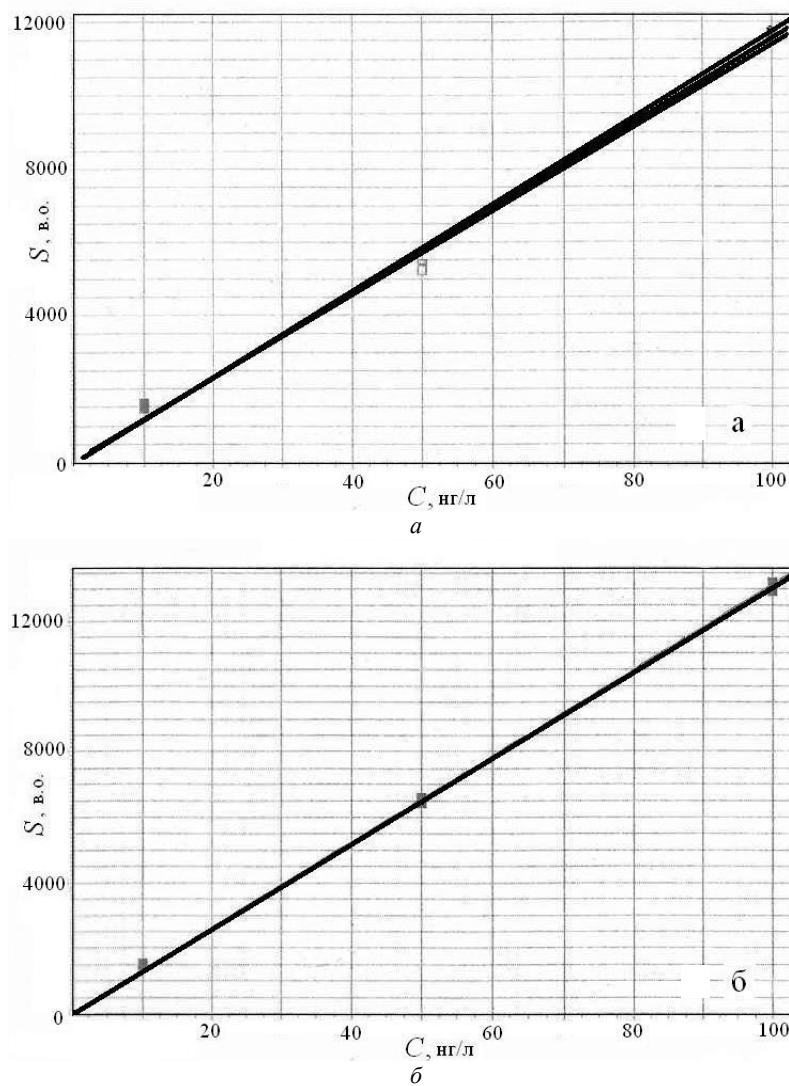


Рис. 1. Залежності площ під піками  $S$  від концентрації пестицидів  $C$  (калібрувальні графіки) для гексахлорбензолу (а) і альфа-ГХЦГ (б)

Додатково контролюємо точність вимірювань, що охоплює оперативний контроль збігу та відтворення даних, а також контроль меж відносної похибки. Розраховуємо шукану концентрацію пестициду  $X$  за формулою [3]

$$X = \frac{CVV_2}{V_1m}$$

де  $C$  – концентрація за калібрувальним графіком;  $V$  – об'єм одержаного екстракту (в мл);  $V_1$  – об'єм стандартного розчину, введеного в хроматограф (у мкл);  $V_2$  – об'єм екстракту проби, уведеної в хроматограф (у мкл);  $m$  – маса проби, узятій для дослідження (у г).

Для екстрагування та очищення екстрактів готуємо робоче місце (посуд та розчини). Після подрібнення зразка продукту тваринного походження проводимо його екстрагування, а також розділяємо його на рідкі фази, вилучаючи непотрібні фази та очищуючи потрібні. Якщо у пробі є багато жиру, то додатково проводять ацетонітрильне очищення екстракту, рідкофазну, а далі – твердофазну екстракцію. Одержаний екстракт вносять у хроматографічну колонку.

Розраховують кінцеві концентрації пестицидів за допомогою комп'ютера на підставі обчислень площ під піками на хроматограмі, які відповідають концентрації того чи іншого пестициду. Наприклад на рис. 2 ці дані наведено для однієї з проб масла. На підставі цих результатів і даних калібрувального графіка комп'ютер розраховує концентрації пестицидів у відповідних пробах.

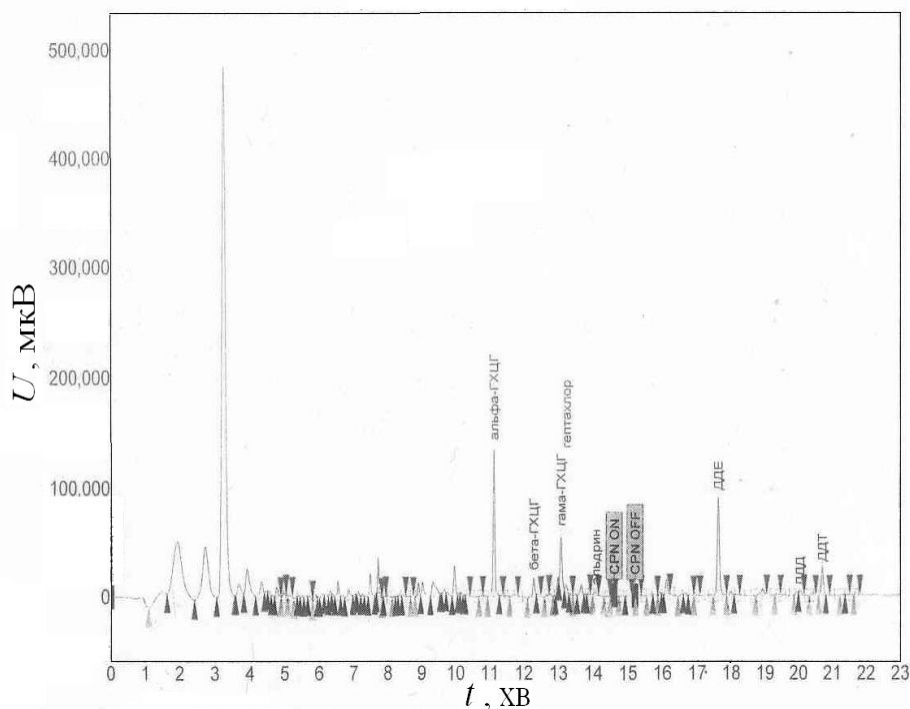


Рис. 2. Залежність напруги на детекторі  $U$  від часу утримання  $t$  (хроматограма) для зразка масла

У табл. 1 наведено результати, що стосуються розрахунку концентрацій пестицидів у пробі масла. Вони одержані комп'ютерною обробкою хроматограми для цієї проби (див. рис. 2). У табл. 2 для порівняння наведено дані про допустимі кількості залишкових концентрацій (залишків) деяких пестицидів, які свого часу найчастіше використовували на території України (див. також [7]). На підставі порівняння наших експериментальних даних і даних табл. 2 можна констатувати, що кінцеві залишки пестицидів у всіх досліджених нами пробах м'яса, риби та масла не перевищують допустимих норм.

Таблиця 1

Результати обробки хроматограми для масла на вміст пестицидів

Пестицид	Час утримання $t$ , хв	Площа $S$ під піком, мкВ · хв	Остаточна концентрація $C$ , мг/кг
альфа-ГХЦГ	11,12	7816,8	0,0172
бета-ГХЦГ	12,29	1251,0	0,0032
гамма-ГХЦГ	13,07	4206,8	0,0241
гептахлор	13,22	830,2	0,0023
альдрин	14,06	195,4	0,0006
ДДЕ	17,62	6821,6	0,0280
ДДД	20,04	351,1	0,0021
ДДТ	20,70	1906,5	0,0152

Таблиця 2

Допустимі залишки деяких найбільш розповсюджених пестицидів у продуктах харчування та кормах

Назва продукту (корму)	Назва пестициду							
	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -ГХЦГ	ДДТ	Альдрин	Гептахлор	Метафос	Карбофос	Хлорофос	ДДЕ
М'ясо	0,1	0,1	–	–	недоп.	недоп.	недоп.	недоп.
Жир-сирець, шпик	0,2	1,0	–	–	–	–	–	–
Яйця	–	0,1	–	–	недоп.	недоп.	недоп.	–
Жири тваринні	0,2	–	недоп.	недоп.	недоп.	–	недоп.	–
Комбікорм	0,5	0,05	–	–	недоп.	2,0	–	0,3
Рибне борошно	0,2	0,05	–	–	–	–	–	–
Макуха	0,5	0,125	–	–	–	–	–	–

Унаслідок кількісного аналізу результатів проведених експериментів з'ясовано, що концентрації пестицидів у пробах риби найменші. Це може бути наслідком того, що пестициди застосовували переважно на суходолі, а шлях їхньої природної міграції до організму риб дещо ускладнений. Що ж стосується досліджених проб м'яса та масла, то за нашими результатами доходимо висновків (див. також табл. 1), що в маслі наявні альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, ДДЕ та ДДТ, тоді як у м'ясі – лише альфа-ГХЦГ (0,0112 мг/кг).

Отже, на підставі результатів, наведених вище, і їхнього порівняння з даними табл. 2, ми робимо висновок про те, що усі продукти придатні для споживання.

1. Митрука Б. М. Применение газовой хроматографии в микробиологии и медицине. М.: Медицина, 1978. 608 с.
2. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
3. Винарский В. А. Хроматография: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. М.: Научно-методический центр "Электронная книга БГУ", 2003. 169 с.
4. Клисенко М. А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1977. 368 с.
5. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 222 с.
6. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. А. А. Жуховицкого. М.: Мир, 1989. 503 с.
7. Хроматографический анализ окружающей среды / Под ред. В. Г. Березкина. М.: Химия, 1979. 608 с.

#### **GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF PESTICIDES CONTENTS IN FOODSTUFF**

**R. Simonov<sup>1</sup>, M. Teslyuk<sup>1</sup>, Yu. Klymovych<sup>1,2</sup>, O. Kushnir<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Lviv State Regional Laboratory of Veterinary Medicine  
7 Promyslova Str., Lviv, Ukraine*

*<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University  
107 Tarnavsky Str., Lviv, Ukraine*

Practical techniques for the gas chromatographic analysis of foodstuff for the purpose of pesticides are improved. Concentrations of a number of pesticides are determined for the foodstuff such as vegetable oil, meat and fish. The data analysis testifies that the maximum allowable standards are exceeded for none of the foodstuff under test.

*Key words:* gas chromatography, pesticides, monitoring.

#### **ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ**

**Р. Симонов<sup>1</sup>, М. Теслюк<sup>1</sup>, Ю. Климович<sup>1,2</sup>, О. Кушнір<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Львовская областная государственная лаборатория ветеринарной медицины  
ул. Промыслова, 7, Львов*

*<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко  
ул. Тарнавского, 107, Львов*

Усовершенствована практическая методика газохроматографического анализа пищевых продуктов по содержанию пестицидов. Определена концентрация ряда пестицидов в образцах продуктов питания (масла, мяса и рыбы). Анализ данных свидетельствует об отсутствии превышения допустимых норм для исследованных продуктов питания.

*Ключевые слова:* газохроматография, пестициды, мониторинг.

Стаття надійшла до редколегії 15.02.2008

Прийнята до друку 20.07.2009