

- и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ-2001 : 4-я Международная науч.-практ. конф., 20-23 сентября 2011 г. : тезисы докладов – М.: МГАУ, 2011. – С. 316-323.
7. Потапов, В. А. Кинетика сушки: анализ и управление процессом: Монография / В.А. Потапов / Харк. гос. ун-т питания и торговли. – Харьков, 2009. - 250 с.
  8. Якушенко, Е. Н. Кинетика явлений переноса при сушке пищевого сырья [Текст] / Е. Н. Якушенко, В. А. Потапов // Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2011) : 2-я Международная науч.-практ. конф., 12-14 апреля 2011 г. : тезисы докладов – М.: МГОУ, 2011. – С. 198-203.
  9. Yakushenko, E. Effect of pre-heating of the material on the efficiency of the drying process [Текст] / E. Yakushenko, V. Potapov // The Second North and East European Congress on Food NEEFood – 2013; 26 – 29 May 2013, Kyiv, Ukraine. – С. 51.
  10. Yakushenko, E. Optimization of energy consumption for the drying process with pre-heating of the material [Текст] / E. Yakushenko, V. Potapov // Sixth Nordic Drying Conference; June 5 to 7, 2013 – Copenhagen, Denmark. С. 56.

*Стаття присвячена проблемі визначення і дослідження пестицидів. Показано необхідність здійснення моніторингу та оперативного реагування на критичні точки вмісту пестицидів в олійних культурах та продуктах їх переробки. Досліджено розподіл залишкових кількостей металаксилу, імідаклоприду та тіаклоприду в насінні соняшнику, олії пресовій нерафінованій, макусі, олії екстракційній та шроті*

*Ключові слова: пестициди, проблема, критичні точки, моніторинг, олійні культури, рослинні олії, макуха, шрот*

*Статья посвящена проблеме определения и исследования пестицидов. Показана необходимость осуществления мониторинга и оперативного реагирования на критические точки содержания пестицидов в масличных культурах и продуктах их переработки. Исследовано распределение остаточных количеств металаксилу, имидаклоприда и тиаклоприда в семенах подсолнечника, масле пресовом нерафинированном, жмыхе, масле экстракционном и шроте*

*Ключевые слова: пестициды, проблема, критические точки, мониторинг, масличные культуры, растительные масла, жмых, шрот*

УДК 664:665.1/7:539:542/543

## ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ І РОЗПОДІЛУ ПЕСТИЦИДІВ В ОЛІЯХ, МАКУСІ ТА ШРОТІ

**І. В. Левчук**

Кандидат технічних наук, заступник начальника науково-методичної лабораторії\*  
E-mail: iryna.levchuk.v@gmail.com

**М. І. Осейко**

Доктор технічних наук, професор,  
Кафедра технології жирів та парфумерно-косметичних продуктів  
Національний університет харчових технологій  
вул. Володимирська 68, м. Київ-33, Україна, 01601  
E-mail: nikios@ukr.net

**В. А. Кіщенко**

Кандидат технічних наук,  
начальник науково-методичної лабораторії\*  
E-mail: kishchenko.vl@gmail.com

**О. А. Литвиненко**

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
Кафедра технології жирів та продуктів бродіння  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»  
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: ealitivnenko@yandex.ua

\*Науково-методична лабораторія хроматографічних досліджень  
ДП «Укрметртестстандарт»  
вул. Метрологічна, 4, м. Київ, Україна, 03143

### 1. Вступ

Соняшник – основна олійна культура в Україні та друга за популярністю (після пшениці) культура, у вирощуванні якої зайнята найбільша кількість суб'єктів сільськогосподарської діяльності. По виробництву насіння соняшнику Україна займає третє місце у світі, поступаючись лише Аргентині та Росії. Останнім ча-

сом насіння соняшнику стало одним з високоліквідних товарів українського ринку, що суттєво впливає на рентабельність агропромислового комплексу [1]. Однак, враховуючи кількість хімічних препаратів, які застосовуються в нашій країні при вирощуванні насіння олійних культур, значний інтерес представляє дослідження вмісту пестицидів у готовій та побічній продукції олієжирової галузі [2 – 8]. Тому питання

безпеки насіння соняшнику та продуктів його переробки є актуальним на сьогоднішній день.

## 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Соняшник в Україні традиційно вирощують та використовують як якість джерела олії. Процес переробки насіння соняшнику передбачає очищення від домішок, сушіння, шеретування, подрібнення ядра, волого-теплову обробку отриманої м'ятки, пресування мезги з відділенням олії пресовою, формування макухи і вигляді мушлі, екстрагування макухи з виділенням олії екстракційної, видалення екстрагенту, просмажування, сушіння і охолодження знежиреного шроту [9]. Отриманий шрот використовується у ветеринарії і тваринництві в складі комбікормів для всіх видів сільськогосподарських тварин як головне і найбільш дешеве джерело протеїну. Таке використання насіння соняшнику не можна назвати раціональним, оскільки знежирені шроти – потужний резерв для отримання харчових білків, які є одним із нових видів харчових добавок, що використовуються в якості білкових збагачувачів продуктів харчування [10]. Кінцева мета основного виробництва білкових продуктів із олійного насіння – забезпечення зростаючого попиту окремих галузей харчової промисловості у високоякісній з біологічної і технологічної точок зору сировині.

Виконуючи або покращуючи ті чи інші функціональні властивості, білкові продукти можуть бути використані у виробництві харчових виробів як розріджувачі (збагачувачі, замітники, покращувачі, наповнювачі) і як аналоги натуральних харчових продуктів. Білкові добавки рослинного походження знаходять застосування в м'ясопереробній, молочній, кондитерській, хлібопекарській, олієжировій галузях харчової промисловості, а також в галузях виробництва напоїв та дитячого харчування.

В роботі [11] показано можливість широкого використання макухи та шротів в технологіях виробництва харчових продуктів. Використання харчового шроту відомо в технології майонезу як замітника яєчного порошку [12], а також у виробництві хлібобулочних виробів [13] з метою поліпшення структурно-механічних, в'язкісних та адгезійних властивостей тіста.

Аналіз технологічних процесів, що відбуваються при вирощуванні та переробці насіння олійних культур показує, що інноваційні процеси обробки олієрослинної сировини мають широкі перспективи впровадження в олієжирову та суміжні галузі харчової промисловості.

Однак для захисту олійних культур від шкідників та хвороб використовуються пестициди різних хімічних класів. Аналіз насіння олійних культур (соняшника, кукурудзи, льону) на вміст в них фосфорорганічних пестицидів (ФОП) при видобутку олії виявив повне або часткове видалення таких пестицидів, як фосфамід, хлорофос, монокротофос, етїон та ін. Відмічається концентрація базудину, актеліку, карбофентіону. Така різниця обумовлена фізико-хімічними властивостями пестицидів: препарати першої групи піддаються температурному впливу та лужного гідролізу. Хлороорганічні пестициди (ХОП) мають ліпофільні властивості, можуть накопичуватись в насінні олійних

культур і тим самим забруднювати рослинні олії. В нерафінованій олії рівень ХОП може коливатися від сотих часток до одиниць мг/кг. В багатьох випадках ХОП виявляється і в рафінованих оліях, їх кількість коливається в межах десятих часток мг/кг. Останнім часом для захисту олійних культур в усьому світі широко використовуються синтетичні піретроїди. Синтетичні піретроїди характеризуються ліпофільними властивостями тому це обумовлює їх перехід в нерафіновану олію в кількостях відповідно вмісту їх в сировині [14 – 16]. Наприклад, початковий рівень вмісту перметрину, децісу, суміцидину, цимбуша в насінні олійних культур знаходиться в межах сотих – десятих мг/кг, але може сягати і 1 мг/кг (перметрин). Виражені ліпофільні властивості цих сполук обумовлюють їх перехід у нерафіновані олії в кількостях, близьких до виявлених в початковому матеріалі. Наприклад, при вмісті у насінні сої суміцидину в кількості 0,15 мг/кг в олії виявляли 0,16 мг/кг; масова частка перметрину в олії, одержаній з насіння соняшнику, яке містило цей пестицид у кількості 0,58 мг/кг, становила 0,41 мг/кг. При рафінації олії вміст децісу, суміцидину зменшується на порядок величин [14].

Основним гарантуванням безпеки олійних культур в Україні є контролювання в олійних культурах та продуктах їх переробки залишкової кількості екоотоксикантів, а саме пестицидів. Тож, сьогодні питання продовольчої безпеки та якості олійних культур і олієжировмісної продукції невід'ємно пов'язане з використанням засобів захисту рослин.

У зв'язку зі зміною форм власності, створенням невеликих приватних фермерських господарств та використанням сезонних працівників, власники не зацікавлені в оформленні випадків отруєнь. Порушення сільськогосподарських і гігієнічних регламентів застосування пестицидів (норм витрат, кратності обробки, очікування термінів після обробки тощо) ведуть до їх накопичення у доквіллі. Пестициди, які потрапили в землю і воду, розпадаються дуже повільно і завдають великої шкоди здоров'ю людини. Деякі види пестицидів використовуються лише для певного виду зернових та є специфічними проти конкретного виду шкідників та хвороб, тому залишковий рівень визначають лише для того виду зерна, при вирощуванні якого він застосовується.

Оскільки пестициди застосовуються шляхом внесення у ґрунт, при листяній обробці та для протруєння насіння олійних культур і характеризуються тривалим терміном зберігання активності, тому контроль їх залишкової кількості в насінні та продуктах переробки є актуальною задачею. Особливо слід звернути увагу на можливість концентрування пестицидів у побічному продукті шроті та макусі. Цей факт заслуговує особливої уваги у зв'язку з тим, що шрот та макуха можуть використовуватись як для харчування людини, так і використовуються в кормовиробництві, тобто в останньому випадку пестициди можуть слугувати джерелом забруднення продукції тваринництва.

## 3. Мета дослідження

Метою статті є аналіз впливу умов олієдобування на залишкову кількість пестицидів в межах хімічного

класу деяких пестицидів, які найчастіше використовуються при вирощуванні олійних культур, з урахуванням властивостей конкретного препарату та технології видобутку олії.

#### 4. Хроматографічні методи дослідження пестицидів

Відповідно до регламентуючих документів, щодо вмісту залишкової кількості пестицидів у насінні соняшника та продуктах його переробки згідно з ДСан Пін 8.8.1.2.34-000-2001 вміст більшості пестицидів не допускається.

Зазначене вище робить необхідним пошук нових рішень щодо підготовки зразків до досліджень та застосування хроматографічних методів, які є одними з найпоширеніших аналітичних методів, що застосовуються для визначення більшості груп пестицидів. Моніторинг пестицидів повинен включати декілька етапів, а саме аналіз суміші відомого походження, відомого складу та невідомого складу і походження. Якщо при дослідженні суміші відомого походження достатньо правильно вибрати умови визначення, то набагато складніше ідентифікувати якісний та кількісний вміст пестицидів у сумішах незнайомого складу та походження, тобто виконати системний аналіз пестицидів. Основні труднощі полягають у відокремленні пестицидів від суміші поліхлорованих органічних речовин та ін. Для здійснення моніторингу пестицидів нами застосовується комплексне визначення хлорорганічних, фосфорорганічних пестицидів, синтетичних піретроїдів, симтриазинів та пестицидів інших груп. Для визначення наявності або відсутності пестицидів методом скринінгу використовується газовий хроматомас-спектрометр та бібліотека пестицидів (понад 900 компонентів), а для кількісного їх визначення – високоефективний рідинний хроматограф та газорідинний хроматограф з селективним детектором (термоіонний).

#### 5. Дослідження розподілу пестицидів в продуктах олієдобування

Для захисту від шкідників та хвороб олійних культур (соняшнику, кукурудзи, ріпаку, сої та ін.) використовуються пестициди різноманітних хімічних класів. Під час проведення досліджень було опрацьовано перелік пестицидів, які дозволені до використання на зернових та кормових культурах і належать до наступних класів: інсектициди, акарициди, гербіциди, фунгіциди, препарати для протруєння насіння.

Для захисту рослин від шкідливих комах призначені інсектициди. Контролюючи чисельність шкідників, інсектициди допомагають запобігти втратам урожаю та покращити його якість. В структурі інсектицидів, які використовуються в Україні, значне місце займають представники фосфорорганічних сполук (ФОС) та синтетичні піретроїди. Але висока токсичність ФОС та набута резистентність шкідників до синтетичних піретроїдів обумовили необхідність розробки та впровадження представників нового класу інсектицидів – неонікотиноїдів. Представниками цього класу є діючі речовини імідаклоприд, ацетаміприд, тіаклоприд та інші.

На основі імідаклоприду фірмою Байєр Кроп Сайєнс (Германія) виготовляються препаративні форми Конфідор, 20 %, Конфідор Максі, 70 %, Гаучо, 70 %, сумішеві препарати Престиж, 29 %, Чінук, 20 %, на основі тіаклоприду – Каліпсо, 48 %; фірмою Ніппон Сода (Японія) на основі ацетаміприду виготовляється препарат Моспілан, 20 %. Ці препаративні форми рекомендовані для використання в Україні на садових (яблуня, слива) і польових культурах (картопля, кукурудза, томати, огірки, цукровий буряк, соняшник) для обробки вегетуючих культур і в якості протруйників [14 – 17].

Крім цього, багато культур чутливі до захворювань, що спричинені грибними патогенами, які перешкоджають нормальному росту рослини або негативно впливають на якість урожаю, завдаючи цим великих втрат сільському господарству. Основою захисту врожаю від грибних патогенів являються фунгіциди. Представником цього класу є діюча речовина металаксил. Металаксил – системний фунгіцид, який відносять до препаратів III класу токсичності, хімічної групи – феніламідів, забезпечує надійний захист рослин від зовнішньої інфекції, а також знищує інфекцію в рослині на ранніх етапах ураження. На сьогоднішній день в Україні широко використовуються препарати цього класу на основі діючої речовини металаксилу, зокрема так звані Алацид, Апрон, Рідоміл та інші.

Оскільки для протруєння насіння, боротьби зі шкідниками та хворобами використовуються пестициди різних хімічних класів, нами проведено дослідження розподілу залишкових кількостей металаксилу, імідаклоприду та тіаклоприду в насінні соняшнику та продуктах його переробки – олії пресовій нерафінованій, макусі, олії екстракційній та шроті.

На рис. 1 – 3 представлено розподіл пестицидів в макусі, шроті, олії пресовій та екстракційній по відношенню до насіння соняшника у відсотках та показано залежність «поведінки» пестицидів від їх полярності в межах одного класу (нікотиноїди) та іншої хімічної групи (феніламіді).

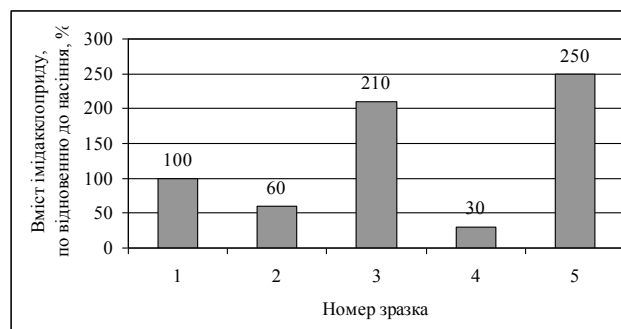


Рис. 1. Залишкова кількість імідаклоприду в продуктах олієдобування у відсотках по відношенню до насіння: 1 – насіння соняшнику; 2 – олія пресова; 3 – макуха; 4 – олія екстракційна; 5 – шрот

В ході досліджень експериментально підтверджено, що неполярні пестициди погано розчиняються у воді, мають слабку іонізаційну властивість, в основному мало леткі, високоліпофільні, не мають активних хімічних груп. Полярні пестициди добре розчинні у воді, мають високу іонізаційну здатність, низьколіпофільні, мають активні хімічні групи. Малополярні

пестициди займають проміжне місце. Ця залежність чітко прослідковується в дослідях з різнополярними пестицидами в одних і тих же умовах при олієдобуванні (рис. 1 – 3). Суттєвим фактором, що визначає ступінь забруднення олій є олійність сировини. Це повинно враховуватись при вирішуванні питання реалізації сировини – на технічні або харчові цілі, для виробництва продуктів дитячого харчування, дієтичних продуктів, а також при встановленні гігієнічних нормативів для конкретного продукту. Але треба враховувати, що отримані результати в даному випадку відносяться до конкретної сировини.

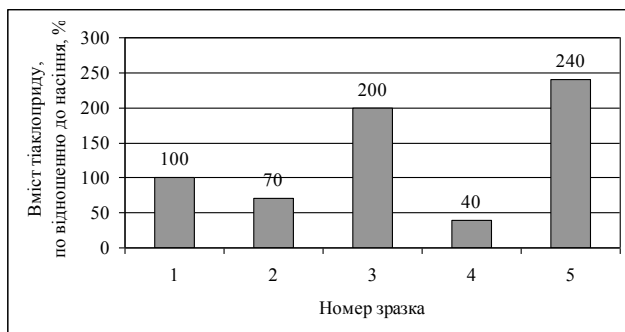


Рис. 2. Залишкова кількість тіаклоприду в продуктах олієдобування у відсотках по відношенню до насіння: 1 – насіння соняшнику; 2 – олія пресова; 3 – макуха; 4 – олія екстракційна; 5 – шрот

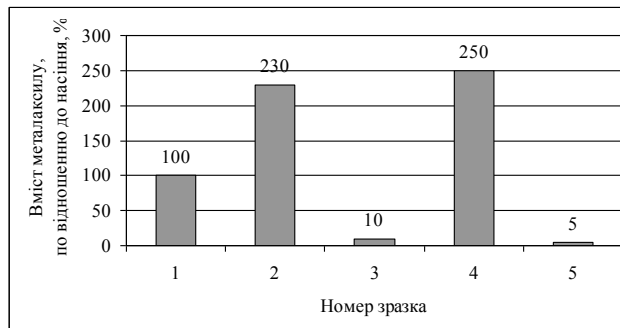


Рис. 3. Залишкова кількість металаксилу в продуктах олієдобування у відсотках по відношенню до насіння: 1 – насіння соняшнику; 2 – олія пресова; 3 – макуха; 4 – олія екстракційна; 5 – шрот

## 6. Висновки

Враховуючи кількість хімічних препаратів, які застосовуються при вирощуванні та переробці насіння олійних культур в Україні, можливе потрапляння їх у готову та побічну продукцію олієжирової галузі, тому моніторинг основних показників безпеки сировини та продуктів переробки і оперативне реагування на критичні показники є необхідною складовою системи безпеки продукції олієжирової галузі.

## Література

1. Листопад, В. Л. Прогноз розвитку мирового рынка масличного сырья и продуктов переработки в 2010/11 МГ и особенности ценообразования [Текст] / В. Л. Листопад // Масложировой комплекс. – Днепропетровск: ИА «Эксперт-Агро», 2010. – №2 (29). – С. 21 – 26.
2. Albaseer, S. S. An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil [Текст] / S. S. Albaseer, R. Nageswara Rao, Y. V. Swamy [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217 (35). – P. 5537 – 5554.
3. Nardelli, V. Multi-residue method for the determination of organochlorine pesticides in fish feed based on a cleanup approach followed by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [Текст] / V. Nardelli, D. dell'Oro, C. Palermo [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217 (30). – P. 4996 – 5003.
4. Niessen, W. M. A. Group-specific fragmentation of pesticides and related compounds in liquid chromatography-tandem mass spectrometry [Текст] / W. M. A. Niessen // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217 (25). – P.4061 – 4070.
5. Quintanilla-López, J. E. Comparative study of clean-up and fractionation methods for the determination of organochlorine pesticides in lipids by gas chromatography [Текст] / J. E. Quintanilla-López, R. Lebrón-Aguilar, L. M. Polo-Diez // Journal of Chromatography A. – 1992. – Vol. 591 (1 – 2). – P. 303 – 311.
6. Yakes, B. J. Electrochemically modulated liquid chromatographic separation of triazines and the effect of pH on retention [Текст] / B. J. Yakes, D. W. Keller, M. D. Porter // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217 (26). – P. 4395 – 4401.
7. Becker, G. Organohalogen, organophosphorus and triazine compounds. In DFG Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Weinheim: Method S 8. [Текст] / Becker G. – 1992. – Vol. 2. – P. 313.
8. Helrich, K. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues, Method 970. 52. [Текст] / K. Helrich // Official Methods of Analysis. – 1990. – 12 p.
9. Технологія виробництва растительных масел [Текст] / [В. М. Копейковский, С. И. Данильчук, Г. И. Гарбузова и др.]; под ред. В. М. Копейковского. – М: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 416 с.
10. Ихно, Н. П. О рентабельности глубокой переработки семян подсолнечника [Текст] / Н. П. Ихно // Олійно-жировий комплекс. – Дніпропетровськ: ІА «Експерт-Агро», 2005. – №2. – С. 48 – 49.
11. Осейко, М. І. Технологія рослинних олій [Текст] / М. І. Осейко. – К.: ВВ «Варта», 2006. – 280 с.
12. Литвиненко, О. А. Технологія харчового шроту з безлушпинного ядра насіння соняшнику [Текст]: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 «Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів» / О. А. Литвиненко. – Харків, 2010. – 21 с.

13. Гладкий, Ф. Ф. Использование пищевого шрота в технологии хлебобулочных изделий [Текст] / Ф. Ф. Гладкий, Е. А. Литвиненко, Т. И. Зекунова, Н. В. Глущенко // Материалы V Международной научно-технической конференции ["Химия и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли"], 23-24 мая 2012 г., Алушта. – Харьков: УНИИМЖ УААН, 2012. – С. 63.
14. Антонович, Е. А. Качество продуктов питания в условиях химизации сельского хозяйства [Текст] / Е. А. Антонович, Л. К. Седокур. – К.: Видавництво «Книга», 1990. – 44 с.
15. Левчук, І. В. Визначення імідоклоприду в оліях, олієжировмісних продуктах та сировині [Текст] / І. В. Левчук, В. А. Кіщенко, М. І. Осейко, В. К. Семенович, І. О. Різник / Стандартизація. Сертифікація. Якість. – Харків: ДП «УкрНДНЦ», 2012. – № 2. – С. 52.
16. Левчук, І. В. Визначення залишкового вмісту металаксилу в олійній сировині [Текст] / І. В. Левчук, В. А. Кіщенко, М. І. Осейко, О. А. Литвиненко / Стандартизація. Сертифікація. Якість. – Харків: ДП «УкрНДНЦ», 2013. – № 2. – С. 53 – 57.
17. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні [Текст]. – Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2001. – С. 31 – 50.