

Л.М. ЧЕРВ'ЯКОВА, кандидат сільськогосподарських наук
Т.П. ПАНЧЕНКО, кандидат сільськогосподарських наук
Н.М. АДАМЕНКО, науковий співробітник
Інститут захисту рослин НААН

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ (ЗЕРНА КУКУРУДЗИ ТА НАСІННЯ СОНЯШНИКУ) ЗА КРИТЕРІЄМ ВМІСТУ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ

Розроблено методику визначення фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію фотометричним методом, яка забезпечує виконання вимірювань масової частки діючих речовин в зерні кукурудзи та насінні соняшнику і дозволяє контролювати їх вміст на рівні гігієнічних норм.

зерно кукурудзи, насіння соняшнику, фунгіцид, фотометричний метод, залишкові кількості

За останні роки на світовому ринку продовольства значно збільшилися попит та обсяги виробництва зернових та олійних культур, а саме кукурудзи та соняшнику, що зумовлено особливостями їх використання як харчових продуктів та сировини олійно-жирової галузі України [2, 3, 6]. Важливим резервом забезпечення високих врожаїв цих культур є використання хімічних засобів захисту рослин. Значну частку становлять фунгіциди, оскільки хвороби у епіфітотійні роки можуть бути причиною повної втрати урожаю. Концепція хімічного захисту рослин від хвороб тривалий час базувалась на використанні неорганічних сполук, які використовуються і дотепер. Одними з них є суміш фосфористої кислоти 80 г/кг та фосфіту алюмінію 570 г/кг, які є діючими речовинами препарату Фитал, 65% в.р.к. Препарат рекомендовано до застосування на кукурудзі та соняшнику з відповідними нормами витрати.

Фосфіт алюмінію — системний фунгіцид, який, як і всі системні сполуки, проникає в рослину і рухається трансламінарно (з обробленої поверхні через мезофіл до необробленої протилежної поверхні за рахунок газової дифузії) та акропетально (по судинній системі рослини). Але лише цій діючій речовині властивий базипетальний рух. Препарат проникає в рослину вже через 30 хвилин після обприскування. Навіть невелика кількість фосфіту алюмінію внаслідок порушен-

ня цілісності та проникності клітинних мембран патогена повністю блокує проростання спор на поверхні листка та гальмує проростання гіф і розвиток міцелію (лікувальна та профілактична дія). Крім того, похідні фосфористої кислоти значно активують власну імунну систему рослини, тобто викликає індуковану стійкість рослин, суть якої полягає у реалізації генетичного потенціалу стійкості, посиленні синтезу окисно-відновних ферментів, зокрема пероксидази, що забезпечують протистояння інфекції.

Фосфіт алюмінію — сіль, малорозчинна у воді і в органічних розчинниках, однак добре розчиняється у водних розчинах фосфористої кислоти. Фосфіт алюмінію в рослинному організмі дуже швидко гідролізується до гідроксиду алюмінію та фосфористої кислоти, яка в свою чергу окиснюється до фосфорної кислоти, що є джерелом фосфору в легкодоступній водорозчинній формі (вміст загального фосфору в препараті сталий і становить 23%).

Тому, незважаючи на «позитивну» токсиколого-гігієнічну (ЛД₅₀ препарату оральна для щурів 4800 мг/кг) і екотоксикологічну характеристику діючих речовин слід нормувати їх вміст в зерні кукурудзи та насінні соняшнику [9]. Для контролю залишків фунгіциду на рівні гігієнічних норм (МДР по суміші компонентів (фосфіт алюмінію + фосфориста кислота) в зерні кукурудзи, насінні соняшника — встановлюються) необхідними є високочутливі фізико-хімічні методи аналізу. Однак для аналізу неорганічних і металовмісних сполук не завжди прийнятними є методи тонкошарової (ТШХ) та газорідинної (ГРХ) хроматографії, які широко застосовуються в аналізі органічних пестицидів, оскільки вибір методу аналізу лімітується насамперед природою речовини та її фізико-хімічними властивостями. В практиці аналізу неорганічних сполук часто застосовують фотометричний метод.

Фотометричний аналіз (званий також абсорбціометрією, а у видимій області спектра 400—750 нм — колориметрією), метод якісного і кількісного аналізу, що базується на вибіркового поглинанні ультрафіолетового, видимого або інфрачервоного випромінювання певним компонентом розчину або його сполукою з відповідним реагентом. Суть методу полягає у визначенні абсорбції монохроматичного світла і кількісному визначенні різниці в поглинанні світла між досліджуваним зразком і стандартом. Для утворення світлопоглинальних сполук використовуються реакції: комплексоутворення; синтезу; окислювання-відновлення. Колориметрія — найпоширеніший метод, що дозволяє визначити концентрацію компонентів в межах 10^{-3} — $10^{-4}\%$ до 20—30% [1, 4].

За спрямованості України на європейську інтеграцію та активну співпрацю в Світовій Організації Торгівлі (СОТ) набуває значення

оцінка і контроль якості та безпеки сільськогосподарської продукції за вмістом залишкових кількостей пестицидів [7]. Враховуючи все вище сказане, актуальним та важливим завданням є розробка методики визначення діючих речовин в зерні кукурудзи та насінні сояшнику, яка дозволить контролювати їх вміст на рівні гігієнічних нормативів, що і було *метою досліджень*.

Принцип методу. Метод базується на вилученні суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію з проби дистильованою водою, підкисленою сірчаною кислотою до рН 1–2, окисненні суміші фосфітів персульфатом амонію до фосфатів з подальшим визначенням фосфатів у вигляді фосфорно-молібденового гетерополікомплексу фотометричним методом (довжина хвилі $\lambda = 750$ нм).

Результати досліджень. Визначення неорганічних пестицидів включає такі ж етапи, як і визначення органічних сполук: відбір та зберігання проб, вилучення пестицидів з аналізованої проби, очищення та концентрування, якісне та кількісне визначення. Однак деякі з цих етапів відрізняються інструментальним способом проведення. Оптимальні умови визначення обирали, керуючись розробленим в лабораторії аналітичної хімії алгоритмом визначення різнополярних пестицидів в сільськогосподарській продукції, суть і структура якого висвітлена в ряді наукових публікацій [5, 8].

Відповідно до першого блоку (класифікація за полярністю) досліджувані діючі речовини належать до класу полярних сполук, до яких віднесено неорганічні та металовмісні пестициди за розчинністю та способом екстракції. Тому екстрагують суміш фосфіту алюмінію та фосфористої кислоти (відповідно до другого блоку) розчином сірчаної кислоти. Ідентифікацію суміші фосфітів проводять після виконання якісної реакції і утворення забарвленого гетерополікомплексу. Цю реакцію здійснюють у сконцентрованій водній фазі, на відміну від ТШХ і ГРХ, де відповідні реакції відбуваються в тонкому шарі адсорбента, який нанесено на пластинку, або в хроматографічну колонку приладу. Кількісне визначення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі визначають за градуальною залежністю оптичної густини одержаного розчину фосфорно-молібденового гетерополікомплексу від масової концентрації суміші фосфітів в екстракті. Ця залежність є лінійною в діапазоні концентрацій 0,25–5,00 мкг/мл і описується рівнянням регресії $y = 0,0373x + 0,0133$. Метрологічні параметри методики визначали способом «внесено — виявлено». Для цього аналізували модельовані проби, в які вносили певну кількість діючої речовини (в межах діапазону концентрацій визначення 0,3–3,0 мг/кг). Метрологічні параметри визначення наведено в таблиці. Сумарна відносна похибка δ ($P=0,95$) становить 18–20%, що не перевищує норми, регламентовані Постановою МОЗ України від 20 квіт-

ня 1999 р. №20, Київ, затверджено Головним державним санітарним лікарем України.

Для аналізу беруть дві паралельні проби. Наважку ($10,0 \pm 0,1$ г) крупно подрібненої проби зерна кукурудзи чи насіння соняшнику вмщують у конічну колбу, додають 30—40 мл дистильованої води, яка підкислена 10 М розчином сірчаної кислоти до рН 1—2, і струшують на апараті для струшування протягом 60 хвилин. Розчин фільтрують крізь фільтр «синя стрічка» у грушоподібну колбу для відгону розчинників, а пробу заливають новою порцією (30—40 мл) підкисленої води і струшують на апараті для струшування ще раз протягом 30 хвилин, після чого фільтрують крізь той же фільтр. Колбу та фільтр промивають 10—15 мл дистильованої води. Фільтрат концентрують на ротаційному випарнику при температурі, яка не перевищує 80°C , до об'єму 10 мл. До сконцентрованого екстракту у грушоподібній колбі додають 2 мл 0,5 М розчину персульфату амонію і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 30 хвилин. Після швидкого охолодження до розчину додають 2 мл 3% розчину сечовини, перемішують і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 5 хвилин. Після охолодження до розчину додають 1 мл 2,5% розчину молібденовокислого амонію, перемішують, додають 1 мл 4% розчину аскорбінової кислоти і після перемішування нагрівають на киплячій водяній бані протягом 2 хвилин, після чого охолоджують. Одержаний розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 25 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Визначенню можуть заважати природні фосфати, які утворюють фосфорно-молібденовий гетерополікомплекс. Для цього, як розчин порівняння, використовують розчин, отриманий в результаті проведення підготовки проби зерна кукурудзи та насіння соняшнику, що не містять суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію (контрольний розчин). У фотометричну кювету, яка призначена для розчину порівняння, вносять контрольний розчин; у другу фотометричну кювету вносять розчин, приготований з відповідної проби зерна кукурудзи та насіння соняшнику і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 750 нм. Довжина оптичного шляху кювет — 5—10 мм. Кількість вимірювань — не менше трьох.

Масову частку (ω_n , мг/кг) суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в кожній з паралельних проб обчислюють за формулою:

$$\omega_n = \frac{(1/3 \Sigma \check{D} - 0,0091) \cdot V}{0,0450 \cdot m},$$

де \check{D} — оптична густина кожного з трьох вимірювань проби; V — об'єм екстракту проби, мл; m — наважка проби, г; n — номер паралельної проби ($n = 1, 2$).

За результат вимірювання масової частки суміші фосфористої кис-

лоти і фосфіту алюмінію в пробі (ω , мг/кг) беруть середнє значення двох паралельних визначень при довірчій ймовірності $P = 0,95$, яке обчислюють за формулою:

$$\omega = (\omega_1 + \omega_2) 100 / 2R,$$

де ω_1 та ω_2 — значення паралельних визначень масової частки суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі, мг/кг; R — відсоток вилучення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію (табл.).

Метрологічна характеристика визначення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в зерні кукурудзи та насінні соняшнику

Об'єкт, що аналізується	Відсоток вилучення діючих речовин (середнє значення визначення), R %	Стандартне відхилення, %	Довірчий інтервал ($P=0,95$; $n=15$) \pm %
Зерно кукурудзи	86,4	4,2	2,1
Насіння соняшнику	87,2	4,2	2,1

ВИСНОВКИ

Розроблена методика визначення фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію забезпечує виконання вимірювань масової частки діючих речовин в зерні кукурудзи та насінні соняшнику в діапазоні концентрацій від 0,30 до 3,00 мг/кг і дозволяє контролювати вміст діючих речовин на рівні гігієнічних нормативів. Методичні вказівки затверджені і можуть бути використані для контролю якості та безпеки сільськогосподарської продукції.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. *Агрохімічний аналіз: підручник* / [М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін та ін.]; за ред. М.М. Городнього. — К.: Арістей, 2005. — 468 с.
2. *Виробництво зернових та олійних культур в Україні: проблеми та перспективи в умовах світової продовольчої кризи* / За ред. В. Артюшина. — К.: Аналітично-дорадчий центр Блакитної стрічки ПРООН, 2008. — 44 с.
3. *Діброва А.Д.* Державне регулювання сільськогосподарського виробництва: теорія, методологія, практика. Монографія / А.Д. Діброва. — К.: Формат, 2008. — 488 с.
4. *Клисенко М.А.* Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів / [М.А. Клисенко, Л.Г. Александрова, В.Ф. Демченко, Т.Л. Марчук]. — К.: ЕКОГІНТОКС, 1999. — 242 с.
5. *Крук Л.С.* Екотоксична дія пестицидів в агроценозах України

як функція фізико-хімічної будови їх молекул : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук : спец. 03.00.16 «Екологія» / Л.С. Крук. — К., 2001. — 16 с.

6. Кононюк А.А. Соняшник — провідна культура АПК України / А.А. Кононюк // Агрівісник України. — 2007. — №1(13). — С. 47—50.

7. Мельничук С.Д. Актуальні проблеми контролю залишків пестицидів у сировині олійно-жирової галузі України / С.Д. Мельничук, Ю.С. Баранов, А.О. Білоус та ін. // Агроєкологічний журнал. — 2011. — №2. — С. 26—31.

8. Панченко Т.П. Контроль якості плодкових соків: визначення вмісту фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію фотометричним методом / Т.П. Панченко, О.Д. Чергіна, Г.К. Чеботько // Карантин і захист рослин. — 2012. — №6. — С. 26—28.

9. Фітофармакологія / [М.Д. Евтушенко, Ф.М. Марютін, В.П. Туренко, В.М. Жеребко, М.П. Секун]; під ред. М.Д. Евтушенко, Ф.М. Марютіна. — К.: Вища школа, 2004. — 423 с.

**Червякова Л.Н., Панченко Т.П., Адаменко Н.М.
Контроль качества сельскохозяйственной продукции
(зерна кукурузы и семян подсолнечника) по критерию содержания
остаточных количеств пестицидов**

Разработана методика определения фосфористой кислоты и фосфита алюминия фотометрическим методом, которая позволяет проводить измерения массовой доли действующих веществ в зерне кукурузы и семенах подсолнечника и дает возможность контролировать их содержание на уровне гигиенических нормативов.

**Chervyakova L.N., Panchenko T.P., Adamenko N.M. Quality control
of agricultural products (corn grain and sunflower seeds)
criterion for the content of pesticide residues**

The method of determination of phosphorous acid and aluminum phosphite photometric method which allows to evaluate the mass fraction of active substances in the grain of corn and sunflower seeds, and gives the ability to control their content at the level of hygienic standards.