**ЛАБОРАТОРНИЙ КОНТРОЛЬ КСЕНОБІОТИКІВ**

**«ВІД ЛАНУ ДО СТОЛУ»**

**Хижан А.О.1, Терещенко Н.Ю.2,\*  Хижан О.І.1,**

*1Національний університет біоресурсів та природокористування України, Київ, Україна*

*2Національний медичний університет імені О.О.Богомольця, Київ, Україна*

\*e-mail: pub.scientific.work@gmail.com

Методологія лабораторного контролю показників якості та безпеки рослинних продуктів харчування, що забезпечила просування і зростання реалізації української продукції в країнах ЄС у часи до довоєнні часи [1], сьогодні потребує оновлення та гармонізації із новими вимогами країн Європи щодо якості та безпеки.

Зважаючи на величезну кількість показників, зокрема ксенобіотиків різних класів органічних сполук, доцільно гармонізувати норми та переліки сполук, що є обов’язкові для лабораторного контролю в Україні, із нормами та переліками, затвердженими у країнах Європи. Європейський підхід сьогодні забезпечує послідовні дослідження показників на всьому ланцюгу «від лану до столу». Ґрунтуючись на результатах попередніх досліджень [2,3] і змінах у нормативно-правовому регулюванні лабораторного контролю, в роботі запропоновано актуалізувати переліки ксенобіотиків та розробити методологію, що дозволяє контролювати ксенобіотики у продуктах харчування, грунті та воді.

Лабораторний контроль ксенобіотиків здійснено відповідно групам та класам органічних речовин. Робота проведена із використанням розчинників та реактивів кваліфікації «для хроматографії» та «ч.д.а.»: ацетонітрил, метанол, гліцерин, діетиловий ефір, хлороформ, ізопропанол, деіонізована вода, оцтова кислота, трифтороцтова кислота, хлоридна кислота, сульфатна кислота, гідроксид натрію, сульфат магнію, хлорид натрію, хлорид кальцію, цитрат натрію. Для очистки рослинних витяжок від коекстрактивних речовин використовували сорбенти: Аl2O3 та nSiO2, активоване вугілля марки ОУ-А (ДСТУ 4453-74), колонки ТФЕ (ChromSpher Pi, Varian™), картриджі, заповнені сумішами первинних і вторинних амінів виробництва Supelco. В роботі застосовано зразки отримані на різних етапах ланцюга «від лану до столу»: насіння олійних культур (соняшник, соя, льон), зерно хлібних злаків, листя салату різних сортів, плоди яблук, плоди овочевих культур, ядра волоського горіха, вода водойми для поливу культур, грунт. Сформовано паралельні лабораторні проби, з яких по три проби підлягали штучному збагаченню цільовими ксенобіотиками. Гомогенізація проб проводилась шляхом подрібнення в стакані лабораторного млину-гомогенізатору ЛЗМ-1, при різних температурах (від +4°С до +25°С). Для отримання рослинної витяжки застосовувалися хімічні речовини кваліфікації «ч.д.а»: ацетонітрил, метанол, ацетон, н-гексан, толуол, ізопропанол, кислоти (оцтова, мурашина, трифтороцтова, соляна). Перелічені сполуки застосовувалися як індивідуальні екстрагенти, або в сумішах, в тому числі і в суміші з деіонізованою водою. Для буферизації розчину шару гомогенізованого зразка та на етапі очистки рослинної витяжки використовували хімічні сполуки кваліфікації «ч.д.а.»: сульфат магнію, хлорид натрію, цитрат натрію, хлорид кальцію, оксид алюмінію. Екстракція здійснювалася методом мацерації в пластикових пробірках з політетрафторетилену, в колбах з темного скла та пластикових колбах з поліметилпентену, захищених світлонепроникними кожухами. Інтенсифікація масопереносу при вилученні аналітів відбувалася при варіюванні співвідношення сировина-екстрагент, під дією температури, перемішування, ультразвукових хвиль частотою 37 кГц (генерувалися установкою фірми **Advantage Lab)**. Розділення фаз екстракційної системи проведено із використанням центрифуги Thermo Scientific, за 10 хвилин при 7000 об/хв., 4°С. Отримана витяжка підлягала очищенню від коекстрактивних речовин методами рідинно-рідинної екстракції або дисперсійної екстракції з використанням картриджів заповнених сумішами сорбентів виробництва Supelco. Концентрування очищеного екстракту проведено за допомогою ротаційного випаровувача фірми ІКА. Аналіз вмісту ксенобіотиків в отриманих розчинах проведено методом високоефективної рідинної хроматографії із флуоресцентним та діодноматричним детекторами (ВЕРХ/ФЛД та ВЕРХ/ДАД) із застосуванням хроматографів Ultimate 3000 фірми Dionex, методом високоефективної хроматографії з мас-селективним детектором із застосуванням хроматографу Dionex Summit MSD-3200Q TRAP та методом газової мас-спектрометрії із застосуванням хроматографу GC/MS A.01.10.3/Agilent Technologies. Результати аналітичних сигналів, спектри аналітів опрацьовані за допомогою калібрувальних залежностей та баз даних програми Cromeleon 6.0 та інстальованої бібліотеки мас-спектрів NIST 0.5.

У дослідженнях встановлено, що для лабораторного контролю ізомерів ксенобіотиків необхідно визначати величини, що характеризують особливості структури молекул та вивчити вплив умов лабораторного контролю на величини отриманих аналітичних сигналів цільових молекул. Параметри, що опрацьовуються під час розробки методики аналізу та дозволяють записати моделі методик: молекулярна вага (*М*), електричний дипольний момент (*μ*), величина коефіцієнту розподілу в системі октанол-вода (*logPow*)).

Враховуючи те, що вище зазначені параметри характеризують властивості ксенобіотиків і не враховують вплив коекстрактивних сполук, для лабораторного контролю проводяться дослідження тривалості процесу екстракції та визначення оптимальних режимів дії хроматографічного дослідження аналітів в модельних системах та зразках продукції рослинництва.

В роботі встановлено, що найбільш повно екстрагуються ксенобіотики зі зразків продукції рослинництва, матриця яких містить слідові кількості жирів. Найбільш складним, з точки зору проведення процесу підготовки проби до дослідження та згідно відсотку вилучення ксенобіотиків, є процес отримання рослинної витяжки з насіння олійних культур. Хоча відсоток вилучених ксенобіотиків з насіння є меншим за відсоток тих самих маркерів, вилучених з листя салату та плодів і ягід, процес виконання пробопідготовки насіння олійних культур є задовільним. Встановлений середній відсоток екстрагування штучно внесеного ксенобіотику, є більшим за 80% що відповідає Європейським рекомендаціям і є достатнім для умов методики [4]. Слід зазначити, що на вміст ксенобіотиків в витяжках, отриманих зі зразків штучно збагачених аналітами впливає температура процесу та тривалість екстракції. Найбільш оптимальними умовами є температура від 4°С до 25°С та дія екстрагенту на протязі 5-25 хвилин.

Встановлені оптимальні умови лабораторного контролю вмісту ксенобіотиків в об’єктах «від лану до столу» дозволяють проводити вимірювання одночасно понад 200 хімічних сполук пестицидів, застосовуючи варіативний склад екстрагентів загальна кількість контрольованих пестицидів становить понад 350 сполук та їх метаболітів.

**Перелік джерел посилання:**

1. Melnychuk S., Lohanska, V., Baranov, Y. et al. Monitoring in oils pesticides residues and polycyclic aromatic hydrocarbons for safety of vegetable oils. // [Potravinarstvo: Scientific Journal for Food Industry](https://www.cabidigitallibrary.org/action/doSearch?do=Potravinarstvo%3A+Scientific+Journal+for+Food+Industry) - Vol. 7, No. Special Issue – 2013. – С. 45-52.
2. Hrybova N. Y., Khyzhan, O. I., Maksin, V. I.et al. Determination of xenobiotic imidacloprid content in surface waters //Journal of Water Chemistry and Technology. – 2019. – Т. 41. – С. 313-317.
3. Tereshchenko N., Kovshun L., Bobunov O. A hybrid technique for measuring the content of xenobiotics in wild and cultivated blueberries //Plant and Soil. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 51-59.
4. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No SANCO*/*12495/2011– [Implemented by 01/01/2014]. – European Commissionhealth & Consumer Protection Directorate-General – 2013. – 48 p. (Safety of the food chain Chemicals, contaminants, pesticides)