

УДК 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ (ЛЕВОМИЦЕТИНА И ТЕТРАЦИКЛИНА) В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТРИЦАМИ

А.И. Соколова*, К.О. Белюстова, Ю.О. Привар, Н.П. Шапкин, В.И. Разов

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,
690950, Россия, Приморский край,
г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27

*e-mail: lisokolova@bk.ru

Дата поступления в редакцию: 23.04.2015

Дата принятия в печать: 30.05.2015

Пищевой продукт представляет собой многокомпонентную систему, содержащую белки, жиры, углеводы. Определение антибиотиков в этом случае осложняется влиянием мешающих компонентов различной природы. Предложены методики определения антибиотиков (левомицетина и тетрациклина) в пищевых продуктах с многокомпонентными матрицами (липидно-белковой, липидно-углеводной). Методики предусматривают экстракцию антибиотиков различными растворителями, очистку экстрактов и концентрирование антибиотиков на природных сорбентах (активированных углях и алюмосиликатах) с последующим элюированием определяемых компонентов этанолом и анализом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием. Содержание антибиотиков определяли в продуктах, приобретенных в розничной сети г. Владивостока: липовый мед, произведенный в фермерских хозяйствах Приморского края и Республики Башкирия, боярышниковый мед, произведенный в фермерских хозяйствах Республики Башкирия, и печень куриная производства птицефабрик Приморского края. Методом «введено-найдено» определены степени извлечения левомицетина и тетрациклина из меда и левомицетина из печени куриной. Для левомицетина степень извлечения из меда составила 90 %, из печени куриной – 78 %, для тетрациклина – 82 % из образцов меда. Определено содержание левомицетина и тетрациклина в некоторых образцах меда и левомицетина – в образцах печени куриной, приобретенных в розничной сети. В двух образцах меда липового обнаружены тетрациклин и левомицетин с содержанием антибиотиков 0,052 и 0,020 мг/кг соответственно. Содержание левомицетина в образцах печени куриной составило от 0,007 до 0,01 мг/кг.

Левомицетин, тетрациклин, экстракция, сорбция, сорбент, концентрирование, высокоэффективная жидкостная хроматография

Введение

Здоровье населения во многом обуславливается тем, насколько экологически чистую пищу получает человек. Угроза некачественного питания серьезно выросла с усилением антропогенной нагрузки на объекты окружающей среды, повсеместным применением лекарственных средств лечения и профилактики заболеваний сельскохозяйственных животных [1].

В пищевых продуктах, полученных от таких животных, может содержаться остаточное количество антибиотиков. Систематическое поступление в организм антибиотиков служит фактором риска для различных аллергических реакций, нарушения обмена веществ, дисбактериоза, подавляет активность некоторых ферментов, изменяет микрофлору кишечника, способствует распространению некоторых форм микроорганизмов, провоцирует апластическую анемию и т.д. [2]. В 2001 году Советом министров ЕС приняты рекомендации по рациональному использованию антибиотиков, основной целью которых является сдерживание растущей антимикробной резистентности.

В последнее время в качестве эффективных противомикробных средств используют хлорамфеникол (левомицетин) и тетрациклин, содержание которых в пищевых продуктах нормируется документом «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам,

подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» [3]. В мясе, молоке, меде и других продуктах периодически обнаруживают остаточные количества этих лекарственных препаратов, что предопределяет необходимость проведения выборочного или систематического контроля [4].

Обеспечить полную безопасность продуктов, содержащих остаточные количества антибиотиков, может только контроль с помощью доступных и чувствительных методов.

Ранее нами исследована возможность выделения и концентрирования левомицетина из пищевых продуктов с высоким содержанием жира с применением сорбентов на основе природных алюмосиликатов [5].

В отдельную группу можно выделить продукты с высоким содержанием углеводов, в частности мед, в котором углеводы являются основным матричным компонентом. Определение антибиотиков в этом продукте вызывает особый интерес в связи с его высокой популярностью как средства профилактики и лечения некоторых заболеваний. Наиболее часто для лечения болезней пчел применяют антибиотики левомицетин и тетрациклин как наиболее дешевые и доступные большинству производителей [6].

Пищевой продукт представляет собой многокомпонентную систему, содержащую белки, жиры, углеводы. Выделение антибиотиков осложняется

влиянием мешающих компонентов различной природы. Одним из наиболее сложных объектов является печень животных и продукты, приготавливаемые на ее основе. Содержание антибиотиков в субпродуктах, в частности, в печени сельскохозяйственных животных нормируется документом СанПиН 2.3.2.1078-01. Предел обнаружения антибиотиков в используемых методиках для левомицетина составляет 0,01 мг/кг и для тетрациклина – 0,5 мг/кг, т.е. можно говорить о том, что методики, рекомендуемые к применению в Российской Федерации, гарантируют отсутствие антибиотиков на уровне 0,01 и 0,5 мг/кг [7]. В СанПиН 2.3.2.2804-10 «Дополнения и изменения № 22 к СанПиН 2.3.2.1078-01» от 23.02.2011 изменились пределы обнаружения антибиотиков левомицетина (менее 0,0003 мг/кг) и тетрациклина (менее 0,01 мг/кг) в мясе и продуктах его переработки, однако пределы обнаружения в субпродуктах остались прежними, что говорит о трудности выделения и идентификации антибиотиков. Содержание антибиотиков в меде не нормируется (СанПиН 2.3.2.1078-01). В СанПиН 2.3.2.2804-10 введены нормы только по антибиотику тетрациклину (предел обнаружения менее 0,01 мг/кг) [7, 8].

Цель настоящей работы – разработка воспроизводимого и прецизионного метода выделения, концентрирования и анализа антибиотиков (левомицетина и тетрациклина) в пищевых продуктах с углеводной и многокомпонентными матрицами.

Объекты и методы исследований

Определяли содержание левомицетина в следующих пищевых продуктах, приобретенных в розничной сети г. Владивостока.

Образцы с углеводной матрицей: липовый мед, произведенный в фермерских хозяйствах Приморского края и Республики Башкирия; боярышниковый мед, произведенный в фермерских хозяйствах Республики Башкирия.

Образцы с многокомпонентной матрицей: печень куриная производства птицефабрик Приморского края.

Степень извлечения антибиотиков из меда (углеводная матрица) определяли, используя в качестве модельной системы продукт, не содержащий антибиотиков, приобретенный в частном хозяйстве. Экстракцию антибиотиков проводили этилацетатом (хч): левомицетина – из водного раствора меда, тетрациклина – из раствора меда в 0,1 н растворе соляной кислоты. Для очистки экстрактов и концентрирования левомицетина использовали цеолит I, а для тетрациклина – цеолит II.

1. Цеолит (природный алюмосиликат Чугуевского месторождения) с диаметром пор 0,2–0,1 мкм – цеолит I.

2. Цеолит (природный алюмосиликат Чугуевского месторождения) с диаметром пор менее 0,2 мкм – цеолит II.

Состав сорбентов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля элементов в образцах сорбентов, в пересчете на оксиды (%)

| Образец сорбента | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | CaO | ZnO | ZrO ₂ | MnO | H ₂ O | MgO | Na ₂ O |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|------------------|------|------------------|------|-------------------|
| Цеолит | 69,01 | 12,64 | 1,29 | 3,17 | 0,01 | 2,16 | - | - | 0,01 | 9,68 | 0,47 | 1,10 |
| Монтмориллонит | 63,03 | 18,50 | | 5,24 | 1,44 | 0,22 | 0,12 | 0,11 | - | 1,50 | - | - |

Сорбенты предварительно кипятили в этаноле и промывали дистиллированной водой до получения прозрачных смывов, не поглощающих в УФ-области спектра.

Степень извлечения антибиотиков из печени куриной изучали, используя в качестве модельной системы продукт, приобретенный в розничной сети. Сложность определения состояла в том, что во всех пробах, доступных для постановки эксперимента, были обнаружены следовые количества левомицетина. По-видимому, данный препарат применялся для лечения и профилактики заболеваний у птицы при выращивании ее для производства пищевой продукции. Поэтому при определении степени извлечения антибиотика параллельно выполняли анализ холостой пробы, затем вносили в нее известное количество левомицетина и рассчитывали извлечение с учетом холостой пробы.

Определение тетрациклина в куриной печени проводилось совместно с левомицетином методом УФ-спектрометрии – экспресс-определение (скрининг-анализ). Однако наиболее важным и информативным является анализ методом ВЭЖХ, позволяющий не только разделить антибиотики, но и определить их содержание в исследуемом продукте.

Для очистки экстрактов использовали активированный уголь (БАУ), для концентрирования антибиотиков применяли сорбент монтмориллонит (глинозем).

1. Монтмориллонит немодифицированный (прокаленный при 600 °С).

2. Монтмориллонит, модифицированный хитозаном, получен на кафедре неорганической и элементорганической химии Дальневосточного федерального университета.

Аппаратура и условия анализа

ВЭЖХ-анализ проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония) с УФ-детектором, длина волны: 286 нм (для определения левомицетина), 356 нм и 275 нм (для определения тетрациклина). Колонка ODS – C18 Zorbax (4,6×150 мм). Подвижные фазы: ацетонитрил – вода (20/80 об/об), ацетонитрил – вода (30/70 об/об) с добавкой 0,6 % ортофосфорной кислоты (при определении тетрациклина). Анализ левомицетина проводили в режиме градиента скорости потока подвижной фазы: с 0,1 по 5 мин скорость – 0,5 мл/мин, с 5 – 1 мл/мин, тетрациклина – в режиме изократического элюирования при скорости потока 0,5 мл/мин.

Спектрофотометрический анализ проводили на приборе UV-mini 1240 Shimadzu (Япония). В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, доведенную до pH ≈ 6.

Диапазон используемых длин волн – 190–400 нм.

Длина кварцевой кюветы – 1 см.

Рентгеноструктурный анализ – на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, спектрометре ультрабыстрых задержанных совпадений при помощи скантингационных пластических детекторов диаметром 25×15 мм и ФЭУ-87 на базе анализатора NOKIA-LP-4840.

Определение степени извлечения левомицетина из меда

Навески меда массой 25 г помещали в конические колбы на 100 мл и добавляли по 1 мл раствора левомицетина в дистиллированной воде, концентрацией 0,01 мг/мл. Растворяли навески в 30 мл дистиллированной воды. Добавляли по 0,5 мл реактива Карреса (15 г гексацианоферрата калия, растворенного в 100 мл дистиллированной воды, и 20,4 г сульфата цинка, растворенного в 100 мл дистиллированной воды). Смесь центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 мин. Верхний слой отделяли декантацией и экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органический слой пропускали через безводный сульфат натрия. Упаривали досуха на роторном испарителе, перерастворяли остаток в дистиллированной воде. Полученные растворы пропускали через цеолит I. Элюат отбрасывали. Смывали антибиотик с сорбента 4 мл ацетонитрила. Полученные растворы упаривали досуха на роторном испарителе, перерастворяли в 0,5 мл этанола и анализировали методом УФ-ВЭЖХ при 286 нм.

Определение степени извлечения тетрациклина из меда

Навески меда массой 35 г помещали в конические колбы на 100 мл и добавляли по 1 мл раствора тетрациклина в дистиллированной воде с концентрацией 0,001 мг/мл. Растворяли навески в 30 мл 0,1 н соляной кислоты. Добавляли 2 мл 10%-ной ортофосфорной кислоты и 1 мл раствора сульфата цинка (20,4 г сульфата цинка, растворенного в 100 мл дистиллированной воды). Смесь центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 мин. Верхний слой отделяли декантацией и экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), экстракт собирали в колбу

через безводный сульфат натрия. Упаривали смесь на роторном испарителе, перерастворяли остаток в дистиллированной воде. Полученные растворы пропускали через цеолит II. Элюат отбрасывали. Смывали антибиотик с сорбента 1 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия. Полученные растворы анализировали методом УФ-ВЭЖХ при 275 и 356 нм.

Определение степени извлечения левомицетина из печени куриной

Навески гомогенизированной печени (10 г) помещали в плоскодонные колбы объемом 100 мл и вносили 1 мл раствора левомицетина в дистиллированной воде, концентрацией 0,01 мг/мл, тщательно перемешивали и оставляли на 1,5–2 ч при температуре 5 °С. Затем добавляли 10 мл дистиллированной воды и помещали на лабораторный шейкер на 10 мин, после этого добавляли 1 мл этилацетата и центрифугировали в течение 20 мин при 4000 об/мин. Верхний слой сливали и фильтровали через фильтр синяя лента. Водно-органический слой очищали, пропуская через слой активированного угля (высота сорбента в колонке – 12 см, скорость – 1 капля в секунду). Далее через колонку с углем пропускали 4 мл этилового спирта, получали фракцию 1, которую подвергали концентрированию на монтмориллоните (высота слоя сорбента в колонке – 6 см, скорость 1 капля в секунду). Элюат отбрасывали. Промывали монтмориллонит 3 мл этанола – фракция 2. Фракции 1 и 2 объединяли и упаривали на песчаной бане при температуре около 90 °С до 1 мл. Полученные растворы анализировали методом УФ-ВЭЖХ при 286 нм.

Исследование сорбции левомицетина и тетрациклина при совместном присутствии на монтмориллоните

В водно-органический экстракт, полученный из куриной печени, по методике, описанной выше, вносили стандартные растворы левомицетина и тетрациклина. Концентрация каждого из антибиотиков в экстракте составила 0,01 мг/мл. Экстракты пропускали через монтмориллонит, модифицированный хитозаном. Антибиотики десорбировали последовательно порциями 3 мл этилового спирта (десорбция левомицетина) и 3 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до pH 4 (десорбция тетрациклина). Спиртовую и водную фракции фотометрировали в диапазоне длин волн 200–400 нм.

Результаты и их обсуждение

Антибиотики, как правило, содержатся в пищевых продуктах в следовых количествах, а сами пищевые продукты – это сложные многокомпонентные системы. Поэтому для количественного анализа важно максимально полно очистить пищевой продукт от балластных веществ, мешающих определению антибиотика. К таким веществам относят липиды, белки, углеводы, органические кислоты, пигменты и т.п. Пробоподготовка для анализа пищевых продуктов при определении антибиотиков включает в себя следующие этапы: экстракция определяемого антибиотика, очистка

экстракта от балластных веществ, концентрирование антибиотика.

Ранее нами предложена методика анализа антибиотика левомецетина в пищевых продуктах с высоким содержанием жира [5] путем применения природных алюмосиликатов, таких как вермикулит, смесь вермикулита с активированным углем и цеолит, модифицированный хитозаном. Однако при извлечении левомецетина из углеводной матрицы (мед) эти сорбенты не очищали экстракты антибиотика в достаточной для хроматографического анализа степени. Наиболее целесообразным оказалось использование цеолита I, которое позволило не только очистить полученные экстракты в достаточной для хроматографического анализа степени, но и сконцентрировать левомецетин в небольшом объеме растворителя.

В методиках выделения тетрациклина [9] из меда экстракцию проводят либо кислотными, либо щелочными растворами. Нами был проведен следующий эксперимент: навески исследуемого образца с добавкой тетрациклина перемешивали с 0,1 М раствором соляной кислоты и параллельно с 10 % раствором гидроксида

натрия. Полученные смеси пропускали через цеолит I и цеолит II. С сорбентов антибиотик элюировали дистиллированной водой с pH 4 и pH 9 соответственно. Однако при хроматографическом анализе тетрациклин не был обнаружен. Дополнительно в экстракционную смесь вводили этилацетат. При использовании цеолита I получили мутные, не пригодные для дальнейшего хроматографического анализа растворы. При применении цеолита II – растворы прозрачные. Таким образом, для определения тетрациклина в меде целесообразно использовать экстракцию этилацетатом, подкисленным до pH 4, а концентрирование антибиотика на цеолите II.

Для проверки правильности методики определена степень извлечения тетрациклина и левомецетина из меда методом «введено-найденно». При практическом осуществлении этого метода в образец, заведомо не содержащий определяемое вещество, вносится его определенное количество. Полученные результаты представлены в табл. 2.

В табл. 3 даны результаты определения левомецетина и тетрациклина в образцах меда, приобретенных в розничной сети г. Владивостока.

Таблица 2

Степень извлечения антибиотика из продукта с углеводной матрицей

| Исследуемый продукт | Исследуемое вещество | Степень извлечения левомецетина, % |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| Мед, не содержащий антибиотиков | Тетрациклин | 82,40±0,50 |
| | Левомецетин | 90,20±0,30 |

Таблица 3

Содержание антибиотиков в исследованных образцах меда

| Исследуемый продукт | Содержание левомецетина, мг/кг | Содержание тетрациклина, мг/кг |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Мед липовый приморский | Не обнаружено | 0,052±0,002 |
| Мед липовый башкирский | 0,020±0,001 | Не обнаружено |
| Мед боярышниковый башкирский | Не обнаружено | Не обнаружено |

ПДК левомецетина для пищевых продуктов составляет менее 0,003 мг/кг (предел обнаружения методик, рекомендованных для определения левомецетина, 0,003 мг/кг). Превышение ПДК левомецетина обнаружено в образце «Мед липовый башкирский». ПДК тетрациклина для пищевых продуктов составляет менее 0,01 мг/кг (предел обнаружения методик, рекомендованных для определения тетрациклина, 0,01 мг/кг). Превышение ПДК тетрациклина установлено в образце «Мед липовый приморский».

Особую трудность для проведения аналитических определений представляют продукты со сложными многокомпонентными матрицами. Следует учитывать и факт совместного применения антибиотиков.

Одним из распространенных видов пищевой продукции с углеводно-липидной матрицей является печень. В доступных источниках отсутствует информация об обнаружении антибиотиков в куриной печени, реализуемой на территории Приморского края. Предпринята попытка извлечения антибиотиков левомецетина и тетрациклина из куриной печени по ранее разработанным методикам. Однако это не позволило провести выделение, концентрирование и последующий их анализ.

Печень достаточно сложный по составу объект для исследования, содержащий различные классы липидов (триглицериды, фосфолипиды, холестерин и др.), ферменты, белки, гликоген (животный полисахарид), содержание которого колеблется от 2 до 8 %. Все эти вещества, несомненно, мешают определению исследуемых соединений.

Для извлечения и концентрирования левомицетина из пищевых продуктов с липидно-углеводной матрицей (печени куриной) исследована возможность применения природного алюмосиликата монтмориллонита.

Для изучения природы и механизма сорбции выполнен рентгеноструктурный анализ сорбента. В результате установлено, что левомицетин при взаимодействии с сорбентом проникает в поры, уменьшает размер пор сорбента, так называемых «ловушек», захватывающих антибиотики по механизму специфических взаимодействий (сорбционных, гидрофильно-гидрофобных и др.). Методом позитронной аннигиляционной спектроскопии рассчитан удельный объем «ловушек» сорбента, который составил для монтмориллонита $2,87 \text{ нм}^3$, монтмориллонита, модифицированного хитозаном, – $14,95 \text{ нм}^3$.

Показано, что монтмориллонит позволяет эффективно извлекать левомицетин из исследуемой матрицы, однако при элюировании различными растворителями экстракты со степенью чистоты, достаточной для анализа методом ВЭЖХ, не были получены. Степень извлечения левомицетина, определенная методом «введено-найденно», не превышала 27 %. По-видимому, определению мешают липофильные компоненты, которые, предположительно, могут связываться с молекулами антибиотика и существенно снижать концентрацию его в свободной форме в экстракте и частично перекрывать область определения левомицетина на хроматограмме. Следовательно, для точного количественного анализа антибиотика необходимо применять доочистку экстрактов. Для этой цели применяли ранее отработанный нами способ очистки с использованием активированного угля [5]. При применении активированного угля и последующего концентрирования на монтмориллоните степень извлечения левомицетина составила $(78,5 \pm 4,6) \%$.

Исследовано несколько образцов куриной печени, полученной на местной птицефабрике в разное время года, в некоторых образцах был обнаружен левомицетин в следовых количествах (от 0,007 до 0,01 мг/кг).

Совместное определение антибиотиков левомицетина и тетрациклина

Исследование спектров поглощения антибиотиков позволило предположить возможность их совместного экспресс-определения в экстракте (максимум поглощения левомицетина – 286 нм, тетрациклина – два максимума: 275 и 386 нм). В водно-органический экстракт куриной печени вносили некоторое количество левомицетина и тетрациклина, затем проводили сорбцию антибиотиков на монтмориллоните, модифицированном и не модифицированном хитозаном. Показано, что для совместного определения левомицетина и тетрациклина наиболее эффективен монтмориллонит, модифицированный хитозаном. Возможно, модифицирование хитозаном позволяет увеличить сорбционную активность сорбента к исследуемым антибиотикам благодаря появлению специфических взаимодействий.

Левомицетин и тетрациклин последовательно элюировали с сорбента этанолом и подкисленной до pH 4 дистиллированной водой.

Выводы

1. Предложены методики анализа антибиотиков левомицетина и тетрациклина в пищевых продуктах с углеводной (мед) и липидно-углеводной (печень куриная) матрицами.

2. Показана возможность применения сорбентов на основе модифицированных алюмосиликатов для концентрирования антибиотиков левомицетина и тетрациклина при их совместном присутствии в пищевом продукте.

3. Методом «введено-найденно» определены степени извлечения левомицетина и тетрациклина из меда и левомицетина из печени куриной. Для левомицетина степень извлечения из меда составила 90 %, из печени куриной – 78 %, для тетрациклина из образцов меда – 82 %.

4. Определено содержание левомицетина и тетрациклина в меде и левомицетина – в печени куриной, приобретенных в розничной сети г. Владивостока. В двух образцах меда липового обнаружены тетрациклин и левомицетин с содержанием антибиотиков 0,052 и 0,020 мг/кг соответственно. Содержание левомицетина в образцах печени куриной составило от 0,007 до 0,01 мг/кг.

Список литературы

1. Бельтюкова, С.В. Методы определения антибиотиков в пищевых продуктах / С.В. Бельтюкова, Е.О. Ливенцова // Методы и объекты химического анализа. – 2013. – № 1. – С. 4–5.
2. Купинец, Л.Е. Проблемы производства экологически чистой продукции в АПК: международный и национальный аспекты / Л.Е. Купинец, С.К. Харичков; Нац. акад. наук, Ин-т проблем рынка и экон. эконисслед. – М.: ИПРЭИ, 2007. – 676 с.
3. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). – Введ. 2010-05-28. – М.: Изд-во стандартов, 2010.
4. Криничная, В.К. Контроль содержания антибиотиков в пищевых продуктах хроматографическими методами / В.К. Криничная // Пищевая промышленность. – 2013. – № 8. – С. 52–54.
5. Белоусова, Л.И. Соколова // Техника и технология пищевых производств. – 2011. – № 3. – С. 1–5.
6. Determination of Chloramphenicol in Honey, Shrimp, and Poultry Meat with Liquid Chromatography–Mass Spectrometry: Validation of the Method According to Commission Decision 2002/657/EC/ Caroline Douny, Joëlle Widart, Edwin de Pauw, Guy Maghuin-Rogister, Marie-Louise Scippo // Food Anal. Methods. – 2013. – Vol.6. – 1458–1465 с.

7. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – Введ. 2001-11-06. – М.: Изд-во стандартов, 2001.
8. СанПиН 2.3.2.2804-10. Дополнения и изменения № 22 к СанПиН 2.3.2.1078-01. – Введ. 2010-12-27. – М.: Изд-во стандартов, 2010.
9. Determination of antibiotic residues in honey/ S. Barganska, M. Slebioda, J. Namiesnik //Trends of Analytical Chemistry.- 2011. – Vol.30. – № 10 – С.1-7.

DETERMINATION OF ANTIBIOTICS (*CHLORAMPHENICOL AND TETRACYCLINE*) IN FOODS WITH DIFFERENT MATRICES

L.I. Sokolova, K.O. Belyustova, Yu.O. Privar, N.P. Shapkin, V.I. Razov

Far Eastern Federal University,
27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok,
Primorsky krai, 690000, Russia

*e-mail: lisokolova@bk.ru

Received: 23.04.2015

Accepted: 30.05.2015

A food product is a multicomponent system containing proteins, fats, carbohydrates. Determination of antibiotics in this case is complicated by the influence of interfering components of different nature. Methods for determining antibiotics (chloramphenicol and tetracycline) in foods with multicomponent matrices (lipid-protein, lipid-carbohydrate) have been proposed. Techniques include antibiotics extraction using various solvents, purification of extracts and concentration of antibiotics using natural sorbents (activated carbon and silica-alumina), followed by eluting of certain components with ethanol and analyzing by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection. The content of antibiotics was determined in products purchased in retail stores in Vladivostok: lime honey produced in the farms of the Primorsky Territory and the Republic of Bashkortostan, hawthorn honey produced in the farms of the Republic of Bashkortostan, and chicken liver produced in the poultry farms of the Primorsky Territory. The extraction degrees of chloramphenicol and tetracycline from honey and chloramphenicol from chicken liver have been determined by the "added-found" method. The extraction degree of chloramphenicol from honey was 90%, from chicken liver - 78%. The extraction degree of tetracycline from honey samples was 82%. The content of chloramphenicol and tetracycline in some honey samples and chloramphenicol in chicken liver samples purchased in the retail network was determined. Tetracycline and chloramphenicol were found in 2 samples of lime honey with antibiotics content of 0.052 and 0.020 mg/kg, respectively. Chicken liver samples contained from 0.007 to 0.01 mg/kg of chloramphenicol.

Chloramphenicol, tetracycline extraction, adsorption, sorbent, concentration, high-efficient liquid chromatography

References

1. Bel'tyukova S.V., Liventsova E.O. Metody opredeleniya antibiotikov v pishchevykh produktakh [Determination methods of antibiotics in the food products]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2013, no. 1, pp. 4-5.
2. Kupinets L.E., Kharichkov S.K. *Problemy proizvodstva ekologicheskoi chistoy produktsii v APK: mezhdunarodnyy i natsional'nyy aspekty* [Problems of environmentally friendly products in the agricultural sector: international and national aspects]. Moscow, Institute of Market Problems of RAS, 2007. 676 p.
3. *Edinye sanitarno-epidemiologicheskie i gigienicheskie trebovaniya k tovaram, podlezhashchim sanitarno-epidemiologicheskomu nadzoru (kontrolyu)* [Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for goods subject to sanitary-and-epidemiologic supervision (control)]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2010.
4. Kirnichnaya V.K., Kasyanenko G.R., Kiseleva T.V. Kontrol' soderzhaniya antibiotikov v pishchevykh produktakh khromatograficheskimi metodami [Control of Contents of Antibiotics in Food by Chromatographic Methods]. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 2013, no. 8, pp. 52-54.
5. Belyustova K.O., Sokolova L.I. Opredelenie soderzhaniya levomitsetina v pishchevykh produktakh s razlichnoy massovoy dolej zhira [Determination of chloramphenicol in foods with different fat content]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Food Processing: Techniques and Technology], 2011, no. 3, pp. 1-5.
6. Caroline Douny, Joëlle Widart, Edwin de Pauw, Guy Maghuin-Rogister, Marie-Louise Scippo. Determination of Chloramphenicol in Honey, Shrimp, and Poultry Meat with Liquid Chromatography–Mass Spectrometry: Validation of the Method According to Commission Decision 2002/657/EC. *Food Anal. Methods*, 2013, vol. 6, pp. 1458–1465.
7. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов [Sanitary norms and rules 2.3.2.1078-01. Hygienic requirements for quality and safety of food raw materials and food products]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2001. (In Russian).
8. СанПиН 2.3.2.2804-10. Дополнения и изменения № 22 к СанПиН 2.3.2.1078-01 [Sanitary norms and rules 2.3.2.2804-10. Additions and changes no. 22 to Sanitary norms and rules 2.3.2.1078-01]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2010. (In Russian).
9. Barganska S., Slebioda M., Namiesnik J. Determination of antibiotic residues in honey. *Trends of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 30, no. 10, pp. 1-7.

Дополнительная информация / Additional Information

Определение антибиотиков (левомецитина и тетрациклина) в пищевых продуктах с различными матрицами / Л.И. Соколова, К.О. Белустова, Ю.О. Привар, Н.П. Шапкин, В.И. Разов // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – Т. 38. – № 3. – С. 146-152.

Sokolova L.I., Belyustova K.O., Privar Yu.O., Shapkin N.P., Razov V.I. Determination of antibiotics (*Chloramphenicol and Tetracycline*) in foods with different matrices. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2015, vol. 38, no. 3, pp. 146-152 (In Russ.).

Соколова Лариса Ивановна

канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», 690950, Россия, Приморский край, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, тел.: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: lisokolova@bk.ru

Белустова Карина Олеговна

аспирант кафедры физической и аналитической химии, ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», 690950, Россия, Приморский край, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, тел.: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: Karina-velustova@yandex.ru

Привар Юлия Олеговна

магистрант кафедры физической и аналитической химии, ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», 690950, Россия, Приморский край, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, тел.: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: privar.juliya@gmail.com

Шапкин Николай Павлович

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», 690950, Россия, Приморский край, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, тел.: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: npshapkin@mail.com

Разов Валерий Иванович

канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры теоретической и ядерной физики, ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», 690950, Россия, Приморский край, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, тел.: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: razov.v.i@dvvfu.ru

Larisa I. Sokolova

Cand.Chem.Sci., Associate Professor, Professor of the Department of Physics and Analytical Chemistry, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok, Primorsky krai, 690000, Russia, phone: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: lisokolova@bk.ru

Karina O. Belustova

Postgraduate Student of the Department of Physics and Analytical Chemistry, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok, Primorsky krai, 690000, Russia, phone: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: Karina-velustova@yandex.ru

Yuliya O. Privar

Master Student of the Department of Physics and Analytical Chemistry, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok, Primorsky krai, 690000, Russia, phone: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: privar.juliya@gmail.com

Nikolai P. Shapkin

Dr.Sci.(Chem.), Professor, Professor of the Department of Non-Organic and Element-Organic Chemistry, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok, Primorsky krai, 690000, Russia, phone: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: npshapkin@mail.com

Valeriy I. Razov

Cand.Phys.Math.Sci., Associate Professor, Associate Professor of the Department of Theoretical and Nuclear Physics, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Str., Vladivostok, Primorsky krai, 690000, Russia, phone: +7 (4232) 45-76-69, e-mail: razov.v.i@dvvfu.ru

