

УДК 543.544

ЗАЕЦ Е.Р., ДЕМЧЕНКО В.Ф., ОЛЬШЕВСКИЙ С.В., АЛЕКСАНДРОВА Л.Г.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ (НА ПРИМЕРЕ ДЕЛЬТАМЕТРИНА)

Изучена возможность определения дельтаметрина (IUPAC: (S)- α -циано-3-феноксibenзил (1R,3R)-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата) в виде метилового производного продукта щелочного гидролиза.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), дельтаметрин, продукты гидролиза

Вивчено можливості визначення дельтаметрину (IUPAC: (S)- α -ціано-3-феноксibenзил (1R,3R)-3-(2,2-дибромвініл)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилату) у вигляді метилової похідної продукту гідролізу.

Ключові слова: газорідинна хроматографія (ГРХ), хромато-мас-спектрометрія (ГХ-МС), дельтаметрин, продукти гідролізу

The possibility of determination of deltamethrin (IUPAC: (S) - α -cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate as a methyl derivative product of alkaline hydrolysis is studied.

Key words: Gas-liquid chromatography (GLC), Chromato-mass-spectrometry (GC-MS), deltamethrin, products of hydrolysis

Основой обеспечения безопасности применения пестицидов в сельском хозяйстве, минимизации их вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду является надежный аналитический контроль содержания их микроколичеств в объектах производственной и окружающей среды, сельскохозяйственном сырье и продукции.

В настоящее время препараты на основе пиретроидов составляют почти 50 % из более 200 зарегистрированных и разрешенных к применению в Украине инсектицидов. Одним из типичных представителей синтетических пиретроидов является дельтаметрин – действующее вещество препаратов Децис Профи 25 WG (250 г/кг, ВГ), Децис-f-Люкс 25 ЕС (25 г/л, КЕ), К-Обиоль ULV6 УР (6 г/л, УР), К-Обиоль 25 ЕС (25 г/л, КЕ), Протуес 110 OD (10 г/л, МД) и др.

Попадая в окружающую среду, под действием физических, химических и биологических факторов пестицид подвергается определенным превращениям, деградации и полному разрушению с образованием токсикологически не значимых продуктов [1].

Дельтаметрин адсорбируется почвой. Период его полураспада (DT_{50}) в почве в зависимости от типа почвы, температуры составляет 11 – 47 дней. Основной путь разложения дельтаметрина в почве – микробная деградация. Величина DT_{50} в лабораторных аэробных условиях составляет 21 – 25 суток, в анаэробных – от 31 до 36 суток. Фотолиз на поверхности почвы: DT_{50} – 9 суток. Гидролизуется в щелочной среде: при pH 9 DT_{50} составляет 2,3 – 2,7 дня. Дельтаметрин на поверхности растений быстро разрушается: в зависимости от культуры DT_{50} составляет от 3-х до 10 дней. Способность дельтаметрина к адсорбции листьями и корнями растений достаточно слабая. Основным продуктом превращения дельтаметрина считают транс-дельтаметрин, который может быть выявлен в масличных зерновых культурах при определении остаточных количеств исходного вещества.

По критерию стабильности в вегетирующих сельскохозяйственных культурах его относят к умеренно стабильным веществам.

В состав пестицидных препаратов на основе дельтаметрина входят поверхностно-активные вещества (70 % додецилбензол сульфонат кальция в 30 % бутаноле, этоксилированный изотридециловый спирт Genapol X-080 и др.), растворители (ароматический растворитель Solvesso 100 или Shellsol A 100), антиоксиданты (2,6-дитретбутил-п-крезол и другие). Суммарно их содержание в формуляции может превышать 90 %.

При определении дельтаметрина в воздушной среде, воде и почве методом ГЖХ мешающее влияние компонентов матрицы и препаративной формы в основном нивелируется подготовкой пробы к анализу. При анализе объектов более сложного состава, как, например, риса, моркови и других сельскохозяйственных культур, возникает необходимость более тщательного устранения макрокомпонентов матрицы.

Для контроля содержания дельтаметрина в объектах окружающей среды и сельскохозяйственной продукции в нашей стране были разработаны методические указания, в основу которых положены методы тонкослойной и газожидкостной хроматографии [2-10]. Методики основаны на извлечении синтетических пиретроидов из анализируемой пробы органическими растворителями (как правило, хлороформом, смесью гексана и ацетона, 50 % водным раствором ацетона) с последующей очисткой экстрактов перераспределением между двумя несмешивающимися жидкостями и / или на колонках с адсорбентами и дальнейшем определении методом ГЖХ с использованием детекторов по захвату электронов (ЭЗД или ДПР). Для анализа используют набивные колонки, содержащие неподвижные фазы 5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм), длиной 0,5 м; 3 % OV-17 на хроматоне N-AW (0,125-0,160 мм), длиной 1 м.

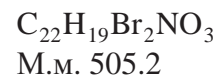
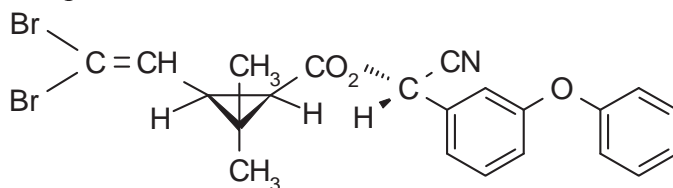
В одной из упомянутых выше методик Д.Б. Гиренко и соавт. [4] предложено определение дельтаметрина в виде метилового эфира продукта его щелочного гидролиза на набивной колонке длиной 2 м с неподвижной фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-AW (0,125-0,160 мм). При этом производное дельтаметрина получают путем обработки анализируемой пробы 0,1 н раствором КОН в метаноле при нагревании на водяной бане при 70-80 °С. После охлаждения смесь нейтрализуют 0,5 н раствором серной кислоты в метаноле.

Следует отметить, что набивные колонки часто не обеспечивают селективность определения дельтаметрина, особенно в сложных матрицах (почва, растения и др.). Анализ дельтаметрина напрямую на капиллярной колонке достаточно длительный и недостаточно чувствительный для определения в продуктах питания.

Целью данной работы является изучение возможности определения дельтаметрина в виде производного продукта его щелочного гидролиза – метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтинил)-2,2-диметилциклопропан-карбоновой кислоты [cis-3-(2,2-Dibromoethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylic acid, methyl ester] методом капиллярной ГЖХ.

Материалы и методы исследования

Дельтаметрин – (S)- α -циано-3-феноксibenзил (1R,3R)-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (IUPAC).



Дельтаметрин – кристаллическое вещество белого цвета без запаха, с температурой плавления (100-102) °С.

Для проведения исследований нами применен аналитический стандарт дельтаметрина фирмы „Bayer”, код № AEF 032640001B990012, сертификат № AZ 14153, чистота препарата 99,6 %.

Основной стандартный раствор дельтаметрина готовили путем растворения навески аналитического стандарта в ацетоне. Рабочие стандартные растворы с массовой концентрацией 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 мкг/мл готовили путем разведения основного раствора. Приготовленные растворы хранили при температуре +4 °С.

Хромато-масс-спектрометрия: исследования проводили на приборе „CLARUS 600 T” фирмы „Perkin Elmer” (идентификация дельтаметрина и производных продуктов его гидролиза).

Газожидкостная хроматография: исследования проводили на газовых хроматографах «Кристаллюкс-4000М» (РФ) с компьютерной программой «NetChromWin» и Модели 3700 (РФ) с применением капиллярных и набивных колонок, детекторов ЭЗД и ДИП (идентификация и количественное определение дельтаметрина и производных продуктов его гидролиза).

Капиллярные колонки:

№ 1 – «Elite-5MS» ("Perkin Elmer"), длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы (НФ) 0,25 мкм;

№ 2 – HP-5, содержащая неподвижную фазу 5 %-фенил-95 %-диметилполисилоксан, длиной 30 м (толщина слоя 0,25 мкм), внутренним диаметром 0,32 мм;

№ 3 – «Zebron» ZB-WAX с неподвижной фазой 100 %-полиэтиленгликоль, длиной 30 м (толщина слоя 0,25 мкм), внутренним диаметром 0,32 мм.

Набивные колонки:

№ 4 – содержащая Полисорб-1, длина колонки 2 м;

№ 5 – неподвижная фаза: 1,5 % OV-17 + 1,95 % QF-1 на инертном носителе Chromaton N-AW-DMCS (0,1-0,125 мм), длина колонки 2 м.

Газы-носители: гелий (для ГХ-МС), азот (для ГЖХ) квалификации «ОСЧ» с содержанием кислорода не более 0,003 %.

Идентификацию соединений проводили с использованием внешнего стандарта.

Результаты исследований и их обсуждение

Продукты гидролиза дельтаметрина изучали с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Лабораторный образец продуктов щелочного гидролиза дельтаметрина получали добавлением к 1 мл стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне с массовой концентрацией 1934 мкг/мл 3-5 капель 30 %-ного раствора метилата натрия в метаноле. После прекращения процесса образования осадка добавляли 9 мл н-гексана. Массовая концентрация полученного раствора целевого аналита соответствовала концентрации дельтаметрина равной 193,4 мкг/мл.

Регистрацию хроматограмм производных дельтаметрина проводили в условиях методов «Method 8081A» (EPA, США) [11] и «QuEChERS» (AOAC) [12] в режиме ионизации молекул электронным ударом с энергией электронов 70 eV с использованием моды EI+. Время сканирования составляло 0,2 с, пауза между сканированиями – 0,01 с. Количество сканирований на один усредненный масс-спектр составляло 10^6 . Ионы исследуемых молекул фиксировали в диапазоне масс $45 \div 450$ m/z. Остаточное давление в камере ионизации составляло $\sim 8.6 \times 10^{-6}$. Температура источника ионов 250 °С, температура инжектора 275 °С.

Разделение компонентов осуществляли на капиллярной колонке № 1. Газ-носитель – гелий, скорость потока которого составлял 20 мл/мин. Температурный режим регистрации хроматограмм стандартных растворов дельтаметрина представлен в таблице 1.

Таблица 1

Температурный режим регистрации хроматограмм стандартного раствора дельтаметрина

Температурный режим	Скорость изменения температуры, °С/мин.	Конечная температура, °С	Время удерживания, мин.
Начальный	0,0	80	1,00
1	40,0	250	30,00
2	20,0	280	3,00

Указанный температурный режим обеспечивает оптимальную чувствительность детектирования дельтаметрина по сравнению с другими условиями, при которых интенсивность его хроматографических пиков не превышает «шума».

На рис. 1 представлена хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина, на рис. 2 – хроматограмма продуктов щелочного гидролиза дельтаметрина и его производного, полученные на хромато-масс-спектрометре „CLARUS 600 T” фирмы „Perkin Elmer” с использованием капиллярной колонки «Elite-5MS». Время удерживания изомеров дельтаметрина 1 и 2 составляет 21,94 и 23,36 мин., соответственно. Времена удерживания продуктов щелочного гидролиза и целевого производного представлены в таблице 2.



Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне (хромато-масс-спектрометр „CLARUS 600 T” фирмы „Perkin Elmer”, капиллярная колонка «Elite-5MS»)

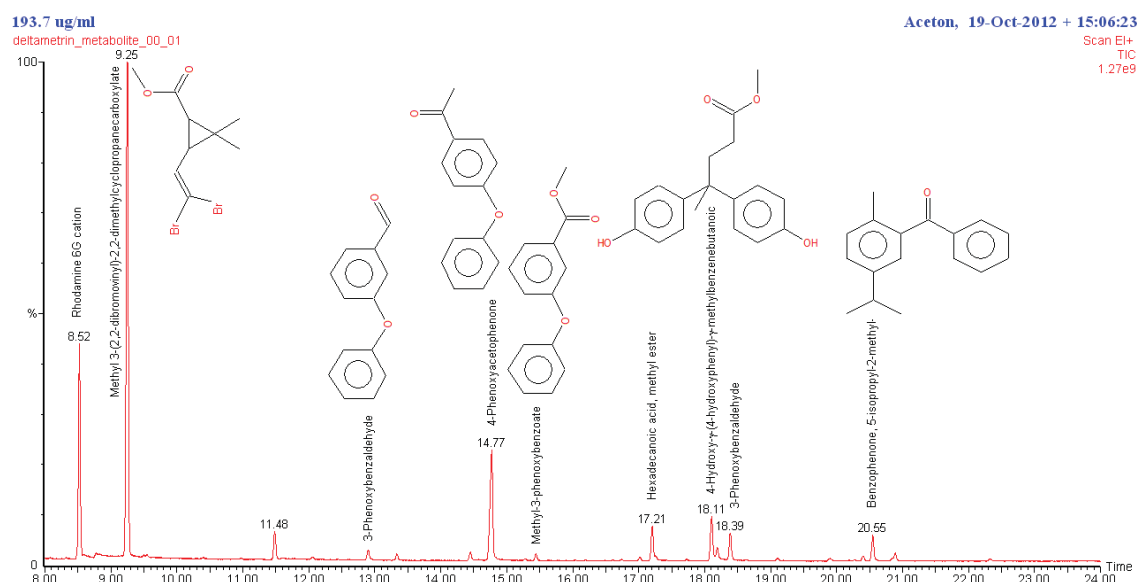


Рис. 2. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне после его щелочного гидролиза с образованием производного (хромато-масс-спектрометр „CLARUS 600 T” фирмы „Perkin Elmer”, капиллярная колонка «Elite-5MS»)

Таблица 2

**Характерные масс-спектры для точной количественной идентификации
продуктов щелочного гидролиза дельтаметрина**

Химическое соединение	Брутто-формула	Структурная формула	Время удерживания, мин	Масса ионная, m/z	Относительная интенсивность, %
cis-3-(2,2-Dibromoethyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid, methyl ester	$C_9H_{12}Br_2O$ ²		9,25	77	44,5
				181	100
				253	58,1
3-Phenoxybenzaldehyde	$C_{13}H_{10}O_2$		12,90	141	62,7
				169	74,2
				198	100,0
4'-Phenoxyacetophenone	$C_{14}H_{12}O_2$		14,77	93	40,2
				253	100
				255	46,5
Methyl-3-phenoxybenzoate	$C_{14}H_{12}O_3$		15,44	169	36,0
				197	80,8
				228	100,0

Таким образом, в результате ГХ-МС анализа были зарегистрированы и идентифицированы продукты щелочного гидролиза дельтаметрина и дериватизации. Анализ ионного состав масс-спектров позволил выделить набор характеристических ионов для дальнейшего качественного анализа (табл. 2).

На хроматограммах регистрируются фрагменты молекулы, идентифицированные как 3-феноксibenзальдегид, метил-3-феноксibenзоат и 4'-феноксиацетофенон, которые могут служить индикаторами экспозиции не только дельтаметрином, но и другими пиретроидами.

Однако, фрагмент молекулы, который характерен только для дельтаметрина, идентифицирован поисковой системой NIST 2008 как метиловый эфир *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты [*cis*-3-(2,2-Dibromoethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylic acid, methyl ester].

Схема щелочного гидролиза дельтаметрина метилатом натрия представлена на рис. 3. Целевым продуктом является метиловый эфир *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты.

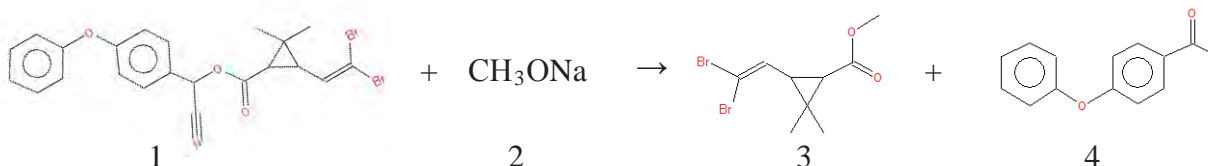


Рис. 3. Схема щелочного гидролиза дельтаметрина метилатом натрия:

1 – дельтаметрин; 2 – метилат натрия; 3 – метиловый эфир *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметил-циклопропан-карбоновой кислоты; 4 – 4'-феноксиацетофенон (идентифицированный продукт гидролиза).

Таким образом, метод ГХ-МС анализа продуктов превращения дельтаметрина после щелочного гидролиза метилатом натрия показал возможность использования для его идентификации метилового эфира *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропан-карбоновой кислоты.

Проведены исследования по обоснованию оптимальных условий количественного определения дельтаметрина в виде метилового эфира *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты методом газожидкостной хроматографии. Для работы использовались капиллярные колонки: НР-5 (№2), содержащая неподвижную фазу 5 %-фенил-95 %-диметилполисилоксан длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм (толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм), «Zebron» ZB-WAX (№3), содержащая неподвижную фазу 100 %-полиэтиленгликоль, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм (толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм); набивные колонки длиной 2 м: №4 с неподвижной фазой полисорб-1 и №5 со смесью неподвижных фаз – 1,5 % OV-17 + 1,95 % QF-1 на носителе Chromaton N-AW-DMCS (0,1-0,125 мм). Анализ проводили на газовых хроматографах с электронно-захватным детектором (ЭЗД) и детектором ионизации в пламени водорода (ДИП).

Условия хроматографирования:

1. Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М»: капиллярная колонка № 2 – поэтапное программирование температуры термостата колонок от 70 °С до 150 °С со скоростью 50 °С/мин, затем до 200 °С со скоростью 6 °С/мин и до 280 °С со скоростью 16 °С/мин; температура испарителя 250 °С, детектора ЭЗД 280 °С. Входное давление на колонку азота особой чистоты 0,8 атм., поддув на детектор 30 см³/мин, сброс с колонки 10 см³/мин, расход воздуха 300 см³/мин, водорода 30 см³/мин. Время удерживания метилового эфира *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты – 5,7 мин; минимально детектируемое количество – 0,05 мкг/мл.

2. Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М»: капиллярная колонка №3 – программирование температуры колонки от 50 до 220 °С со скоростью 4 °С/мин, температура испарителя 230 °С, детектора ПИД 250 °С, входное давление на колонку азота особой чистоты 0,8 атм., поддув на детектор 30 см³/мин, сброс с колонки 10 см³/мин, расход воздуха 300 см³/мин, водорода – 30 см³/мин. Время удерживания метилового эфира *цис*-3-(2,2-дибромэтенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты – 7,74 мин; минимально детектируемое количество – 0,25 мкг/мл.

3. Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М»: набивная колонка № 4 – температура термостата колонки 180 °С, детектора ДИП 230 °С, испарителя 210 °С, расход газа-носителя

(азот особой чистоты) – 30 см³/мин, воздуха – 300 см³/мин, водорода – 30 см³/мин. Время удерживания метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты – 1,07 мин. Минимально детектируемое количество – 0,01 мкг/мл.

4. Газовый хроматограф модели 3700: набивная колонка № 5 – температура термостата колонок 180 °С, испарителя 210 °С, детектора ЭЗД 250 °С, входное давление на колонку газа-носителя (азота особой чистоты) 0,8 атм. Время удерживания – 1,75 мин. Минимально детектируемое количество метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты – 0,01 мкг/мл.

На рис. 4 представлена хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина после гидролиза, полученная на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» на капиллярной колонке НР-5 (диапазон линейности 0,05-1,5 мкг/мл). На рис. 5 представлена хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина после проведения гидролиза, полученная на набивной колонке № 4 на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (диапазон линейности 0,2-2,0 мкг/мл).

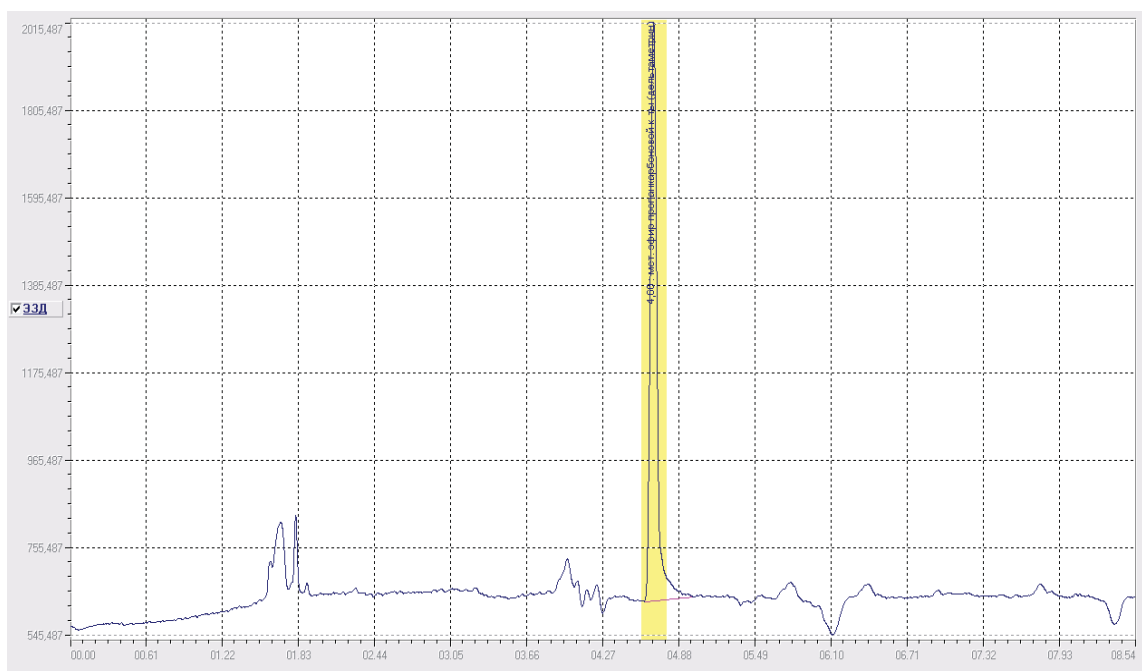


Рис. 4. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне после его гидролиза с образованием производного (хроматограф «Кристаллюкс 4000М», капиллярная колонка НР-5)

На рис. 6 представлена хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина (без проведения гидролиза), полученная на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с капиллярной колонкой № 2 (диапазон линейности 0,1-10 мкг/мл, температура колонки 250 °С). На рис. 7 представлена хроматограмма метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты, полученная на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с капиллярной колонкой № 3 после обработки стандартного раствора дельтаметрина метилатом натрия (диапазон линейности 0,01-10 мкг/мл).

Была изучена селективность определения дельтаметрина в присутствии других синтетических пиретроидов (лямбда-цигалотрина, бифентрина, перметрина, циперметрина) после щелочного гидролиза метилатом натрия. На рис. 8 приведена хроматограмма стандартного раствора смеси синтетических пиретроидов после щелочного гидролиза метилатом натрия.

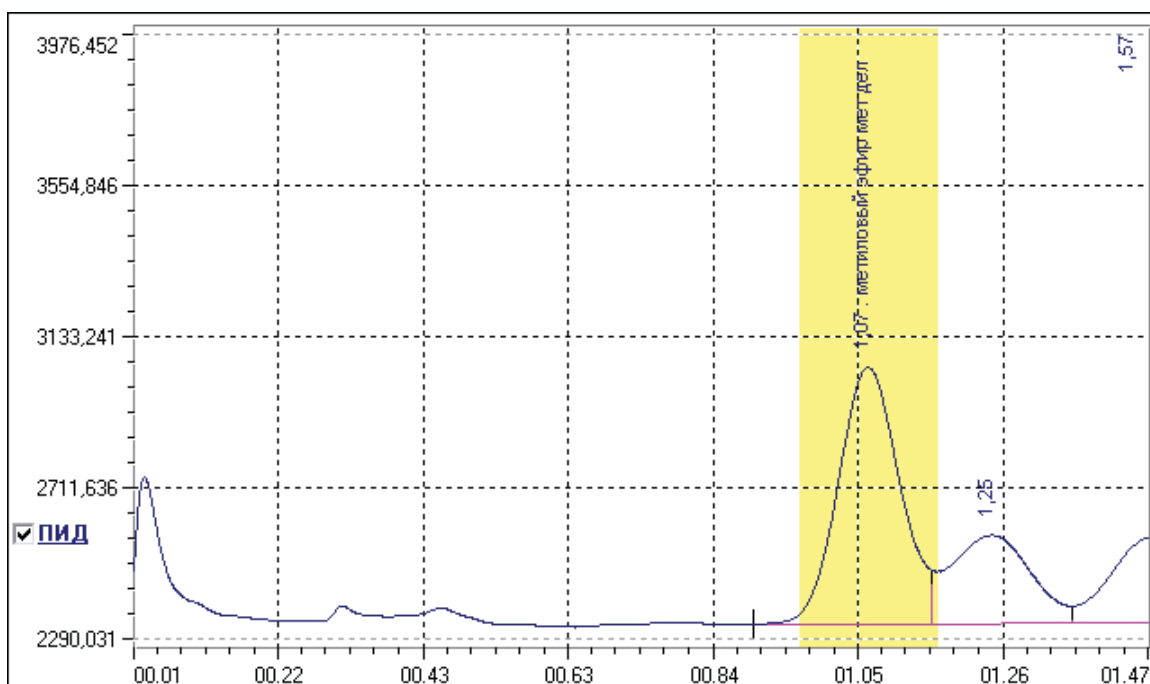


Рис. 5. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне после его гидролиза с образованием производного, полученная на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» на набивной колонке с полисорбом-1

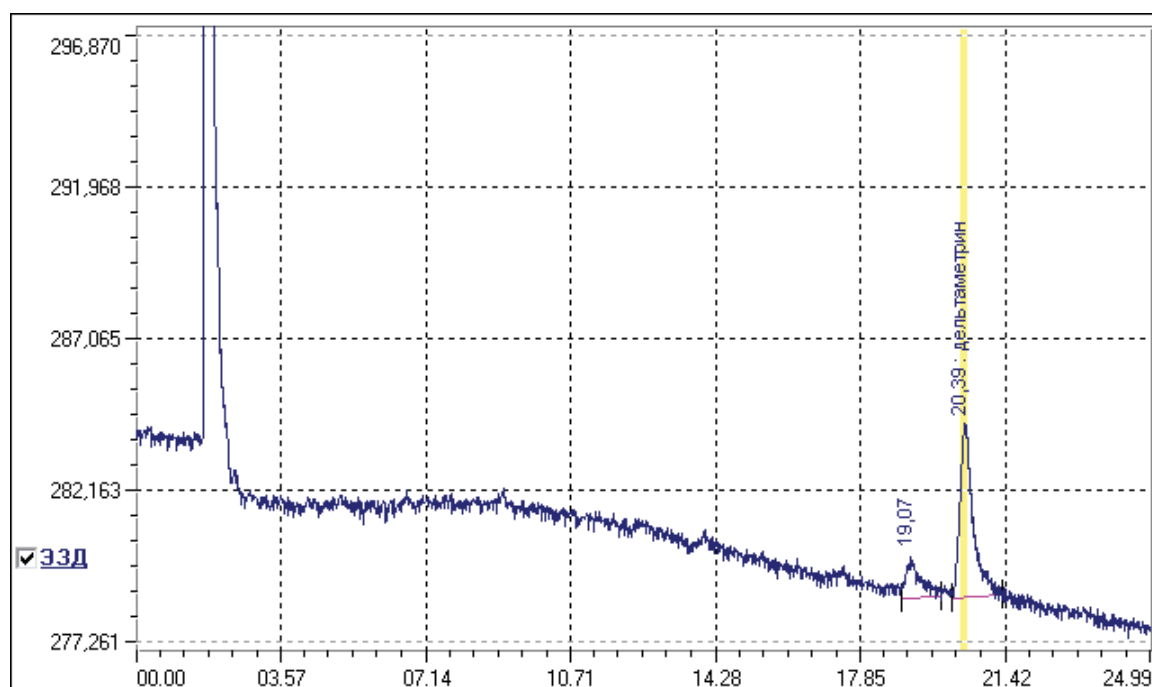


Рис. 6. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне (хроматограф «Кристаллюкс 4000М», капиллярная колонка НР-5)

Показана возможность определения дельтаметрина в виде метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты в присутствии лямбда-цигалотрина, бифентрина, перметрина и циперметрина, что имеет важное значение в связи с возрастающим применением смесевых инсектицидных препаратов.

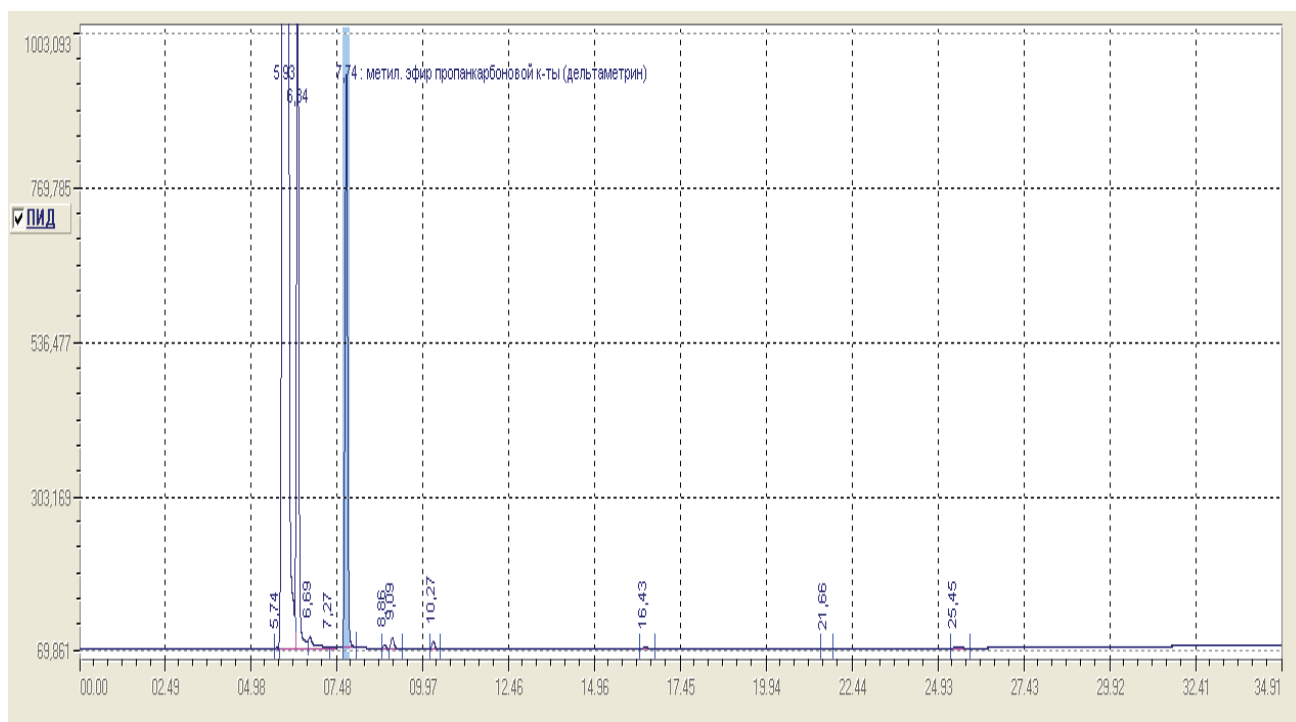


Рис. 7. Хроматограмма стандартного раствора дельтаметрина в ацетоне после его гидролиза с образованием производного (хроматограф «Кристаллюкс 4000М», капиллярная колонка «Zebron» ZB-WAX)

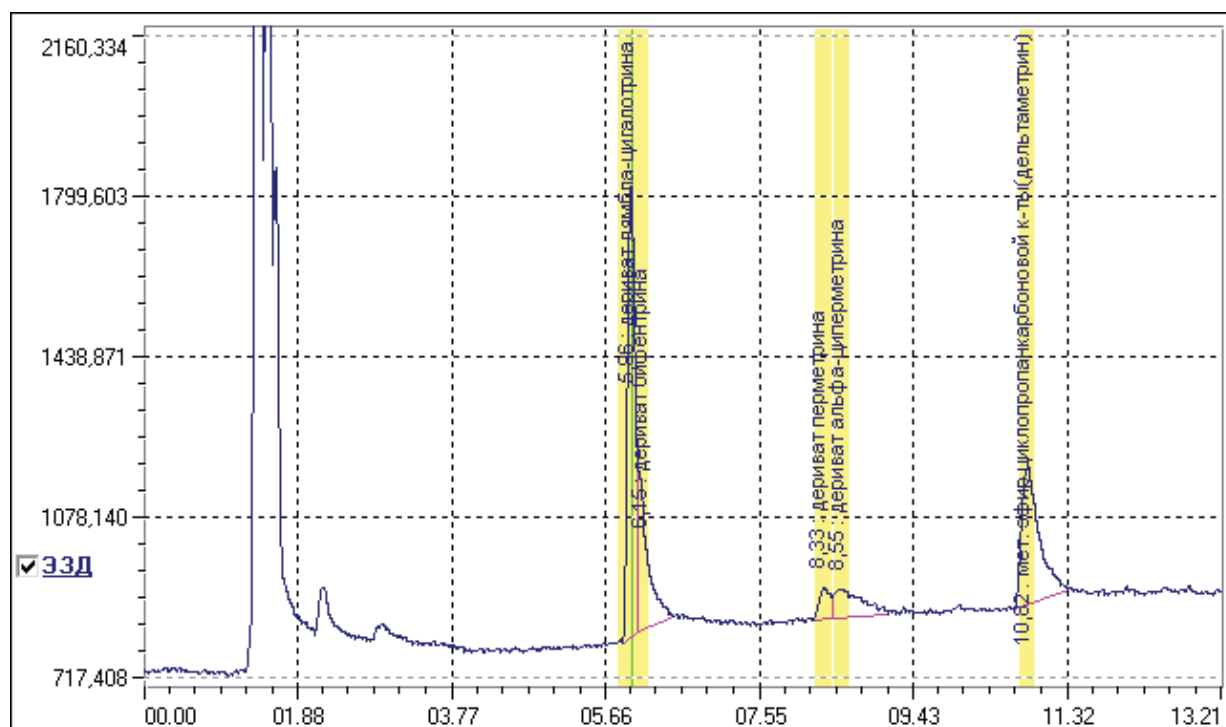


Рис. 8. Хроматограмма стандартного раствора смеси синтетических пиретроидов после обработки метилатом натрия (хроматограф «Кристаллюкс 4000М», капиллярная колонка HP-5)

Для разработки методики определения дельтаметрина в виде его производного в пробах риса и моркови были выбраны условия хроматографирования, представленные выше

для набивной колонки длиной 2 м с неподвижной фазой 1,5 % OV-17 + 1,95 % QF-1 на носителе Chromaton N-AW-DMCS (0,1-0,125 мм), а также для капиллярной колонки HP-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащей неподвижную фазу 5 %-фенил-95 %-диметилполисилоксан с толщиной слоя 0,25 мкм.

Методика основана на извлечении дельтаметрина из проб смесью гексана с ацетоном, очистке экстрактов на колонке с силикагелем и дальнейшем определении дельтаметрина в виде его производного – метилового эфира цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты методом ГЖХ с использованием электронно-захватного детектора (ЭЗД).

Подготовка пробы. Навеску (50,0±0,1) г измельченной пробы зерна риса или корнеплодов моркови (10,0±0,1) г помещают в коническую плоскодонную колбу вместимостью 100 мл. Перед экстракцией пробы зерна риса увлажняют 20 мл воды. В колбу приливают 50 мл смеси гексан+ацетон (1+1, об+об) и тщательно перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Полученный экстракт пробы отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр “красная лента” в колбу Бунзена. Экстракцию повторяют. Остаток пробы на фильтре промывают 10 мл ацетона. Объединенный фильтрат из колбы Бунзена переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл. После разделения слоев верхнюю фазу отделяют, пропуская через слой безводного сульфата натрия (10 г), помещенный на тампон из обезжиренной ваты в химической воронке, и переносят в круглодонную колбу для упаривания растворителей (вместимостью 250 мл). Полученный экстракт концентрируют на ротационном испарителе при температуре 35-40 °С приблизительно до 1 мл. Остаток растворителя удаляют потоком азота особой чистоты до сухого остатка пробы.

Подготовка хроматографической колонки для очистки экстрактов. В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,5 см вставляют тампон из обезжиренной ваты, вносят 5 г силикагеля Л (40-100 мкм) для хроматографии, предварительно просушенного при температуре 130 °С в течение 5 часов. Сверху насыпают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают (со скоростью 1 – 2 капли в секунду) сначала 20 мл н-гексана (дают растворителю стечь до верхнего слоя содержимого), затем 30 мл смеси гексана с этилацетатом (9+1, по объему), а потом – 20 мл гексана. Элюенты отбрасывают, после чего колонка готова к работе.

Очистка экстракта на колонке. Сухой остаток пробы растворяют в 10 мл гексана, 2 мл аликвоты пробы вносят в подготовленную колонку. Промывают колонку 50 мл гексана, который отбрасывают. Дельтаметрин элюируют из колонки 30 мл смеси гексан+этилацетат (9+1, по объему) в колбу для упаривания растворителей (вместимостью 100 мл). Пробу упаривают на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С до объема раствора 1 мл, а далее в токе азота досуха.

Сухой остаток пробы растворяют в 1 мл гексана. Вносят в полученный раствор 3-5 капель 30 % раствора метилата натрия в метаноле. Смесью тщательно перемешивают в течение 2 минут, затем дают отстояться в течение 10 минут до выпадения осадка. Осадок фильтруют через фильтр «синяя лента». Далее пробу хроматографируют.

Схема методики определения дельтаметрина в продуктах представлена на рис. 9.

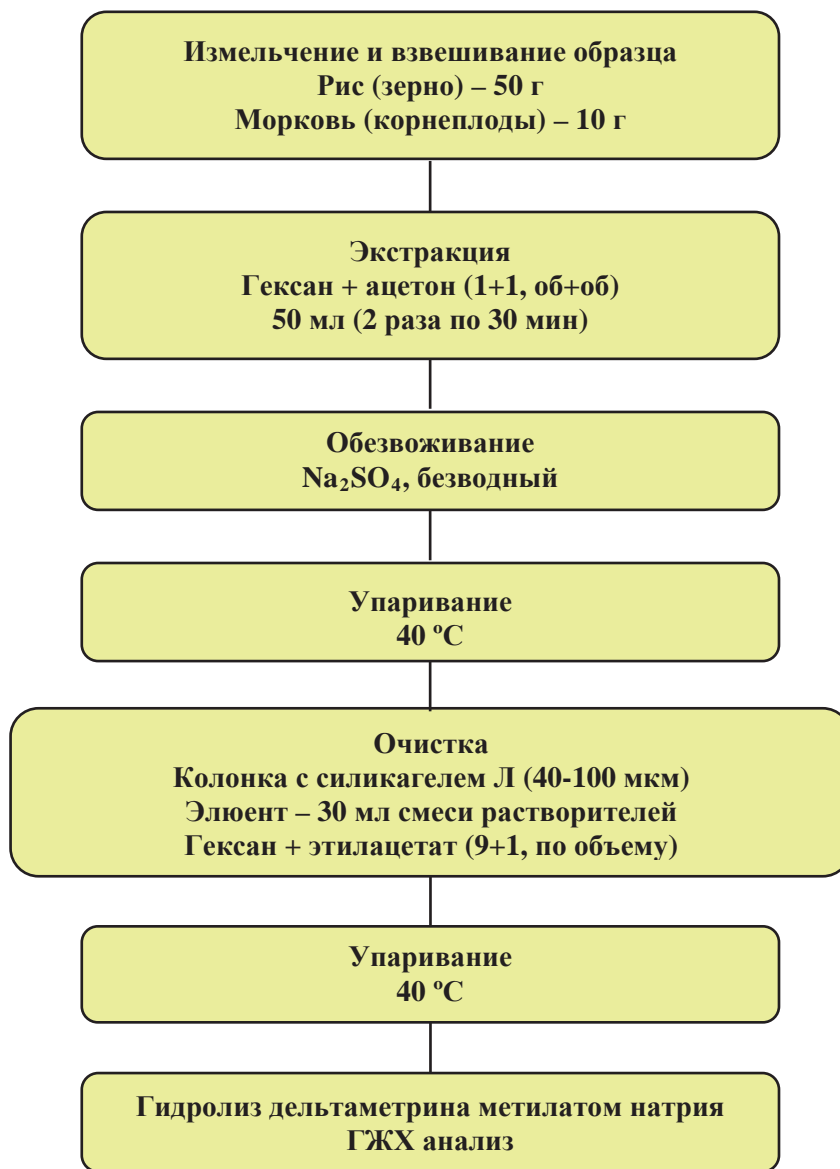


Рис. 9. Схема методики определения дельтаметрина в зерне риса и корнеплодах моркови.

Выводы

Таким образом, разработана методика, которая обеспечивает выполнение измерения массовой доли дельтаметрина в зерне риса и корнеплодах моркови в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,5 мг/кг с относительной ошибкой измерений, не превышающей 20 %.

Предложенная методика обладает рядом преимуществ:

1. При анализе зерна риса экстракт даже после очистки на колонке содержит растительное масло, что недопустимо для последующего ГЖХ анализа с ЭЗД. При гидролизе метилатом натрия достигается не только превращение дельтаметрина в метиловый эфир цис-3-(2,2-дибромэтил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты, но и разрушение остатков масла, что нивелирует влияние матрицы при хроматографическом анализе с ЭЗД.

2. Существенно сокращается продолжительность хроматографирования пробы: время удерживания целевого аналита не превышает 6 мин.

3. Обеспечивается селективность определения исследуемого пестицида устранением мешающего влияния других веществ, в том числе и пестицидов.

4. Чувствительность определения полученного производного дельтаметрина выше, чем исходного соединения, что чрезвычайно важно для определения его следовых количеств в продуктах питания и объектах окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. – U.S. Department of Health and Human Services: Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2003. – 328 p.
2. **Гиренко Д.Б., Клисенко М.А., Горенштейн Р.О.** Методические указания по измерению концентрации синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин) в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Т. 2 / Сост. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф. и др. – М.: Колос, 1992. – С. 251-254.
3. **Гиренко Д.Б., Клисенко М.А., Петрова Т.М. и др.** Методические указания по определению синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин) в растениях, почве, воде водоемов методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Т. 1 / Сост. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф. и др. – М.: Колос, 1992. – С. 296-301.
4. **Петрова Т.М., Красникова Е.Г., Нигрей З.Н. и др.** Методические указания по определению новой группы синтетических пиретроидов (карате, циболт, децис, фастак, данитол) в растениях, почве, воде водоемов хроматографическими методами // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Т. 1 / Сост. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф. и др. – М.: Колос, 1992. – С. 301-307.
5. **Мурашко С.В., Литвин И.П.** Методические указания по определению дельтаметрина в атмосферном воздухе хроматографическими методами // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде. Сб. №31. – Киев: Минэкоресурсов Украины, 2001. – С. 18-26.
6. **Крук Л.С., Бублик Л.І., Цирень В.Ф.** Тимчасові методичні вказівки з визначення дельтаметрину та триазофосу у ґрунті методом газорідинної хроматографії // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. Зб. №36. – Київ: Мінохоронприроди України, 2004. – С. 128-137.
7. **Крук Л.С., Бублик Л.І., Цирень В.Ф.** Методичні вказівки з визначення дельтаметрину та триазофосу у воді методом газорідинної // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. Зб. №36. – Київ: Мінохоронприроди України, 2004. – С. 118-127.
8. **Крук Л.С., Бублик Л.І., Цирень В.Ф.** Тимчасові методичні вказівки з визначення дельтаметрину та триазофосу у рослинах, зерні озимої пшениці методом газорідинної хроматографії // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. Зб. №36. – Київ: Мінохоронприроди України, 2004. – С. 138-147.
9. **Гринько А.П., Михайлов В.С., Косовська Т.О.** Методичні вказівки з визначення дельтаметрину в соняшнику, кукурудзі, кукурудзяній олії, томатах та томатному сокові методом газорідинної хроматографії // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. Зб. №39. – Київ: Мінохоронприроди України, 2004. – С. 94-106.
10. **Бублик Л.І., Гаврилюк Л.Л., Федоренко Н.В., Панченко Т.П.** Методичні вказівки по визначенню дельтаметрину (Децису) в соняшниковій олії хроматографічними методами // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сб.26. – Киев: УКРГОСХИМКОМИССИЯ, 2000. – С. 122-125.

11. Method 8081A. Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. – 44 p. [Electronic resource]: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8081a.pdf>.
12. **Anastassiades M., Lehotay S.J., Schenck F.J.** QuEChERS. A Mini-Multiresidue Method for the Analysis of Pesticides Residues in Low-Fat Products. Fast and Easy Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticides Residues in Produce, // J.AOAC Int. – 2003. – V. 86. – P. 412-431.

Державна установа «Інститут медицини праці НАМН України», м. Київ

*Надійшло до редакції
19.02.2015*