

М.И. Мильман, Н.О. Непошивайленко, к.т.н., доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЧЕЛОВЕКА В ПРЕДЕЛАХ ПРОМЫШЛЕННОГО НАСЕЛЕННОГО ПУНКТА

Исследовано влияние загрязнения атмосферного воздуха, вызванное выбросами промышленных предприятий населенного пункта на демографические показатели. За последние, согласно медицинским экологическим обоснованиям, применены случаи аномалий развития детей одного года жизни. Методика исследований сведена к расчету корреляционной связи, обоснованной ошибкой расчетов и критерием достоверности.

Ключевые слова: экологическая ситуация, атмосферный воздух, демографические показатели, заболеваемость населения, коэффициент корреляции.

M.I. Milman, N.O. Neposhyvailenko, Candidate of Science (Engineering), Docent

THE INVESTIGATION OF INFLUENCE OF ENVIRONMENT POLLUTION ON A PERSON WITHIN INDUSTRIAL PLACE

The influence of air pollution, caused by discharge of industrial enterprises of settlement, on demographics is analyzed. During the last years, according to medical and environmental statements, the cases of aperiodicities development among one year children are applied. The method of investigation is taken to the calculation of correlation, grounded by an error of calculations and validation criterion.

Key words: The ecological situation, atmospheric air, demographic factors, disease of the population, coefficient to correlations.

УДК 615.22.074:543,544

О.М. Щербина, к.фарм.н., доц. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), А.О. Бедзай, (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького), Г.Ф. Винявська, Б.М. Михалічко, д.х.н., проф. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ПЕСТИЦИДИ НА ОСНОВІ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЯВЛЕННЯ КАРБОФОСУ І ХЛОРОФОСУ В ТОНКОМУ ШАРІ СОРБЕНТУ

Досліджено можливість хроматографічного виявлення карбофосу і хлорофосу в тонкому шарі сорбенту. Обрана система розчинників (гексан-ацетон (для карбофосу) і бензен-хлороформ (для хлорофосу)) дає змогу задовільно виявляти карбофос і хлорофос на пластинках „Силуфол” та на виготовлених вручну пластинках КСК. Чутливість методу хроматографічного виявлення карбофосу і хлорофосу 1–3 мкг 0,02 см³ розчину.

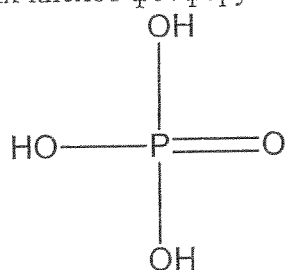
Ключові слова: фосфорорганічні пестициди, карбофос, хлорофос, хроматографія

Вступ і постановка проблеми. Відомо, що шкідники і збудники різних захворювань рослин (комахи, кліщі, молюски, круглі черви, бактерії, віруси, фітопатогенні гриби тощо, а також теплокровні гризуни) наносять величезну шкоду сільському господарству. Найдієвішими на сьогоднішній час засобами боротьби з цими шкідниками є хімічні речовини, які об'єднуються під загальною назвою «пестициди» або «отрутохімікати». Назва

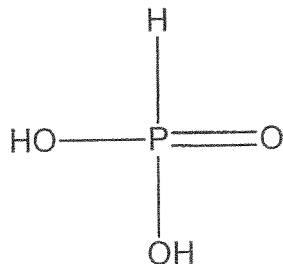
«пестициди» походить від двох латинських слів «*pestis*» – зараза і «*cido*» – вбиваю. Звідси пестицидами або отрутохімікатами слід вважати хімічні речовини, які використовуються для боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур, а також з метою підвищення врожайності сільськогосподарських культур [1].

За призначенням всі пестициди поділяються на групи: інсектициди, акарициди, нематоциди, фунгіциди, бактерициди, вірициди, зооциди тощо. В свою чергу кожна група поділяється на дрібніші підгрупи [2].

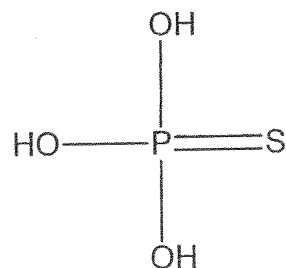
Особливо велике токсикологічне значення мають пестициди, що відносяться до етерів та естерів кислот фосфору, так звані фосфорорганічні пестициди (ФОП), які є похідними різних кислот фосфору:



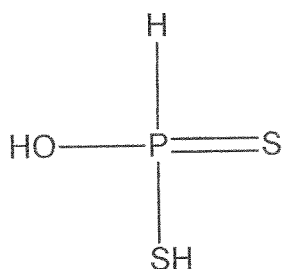
фосфатна кислота



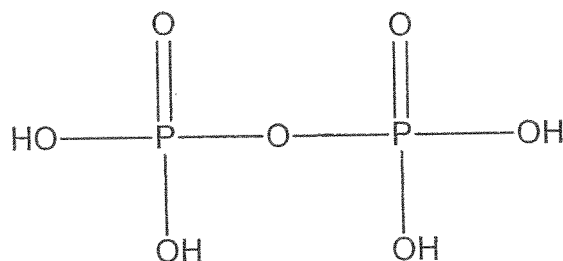
фосфонатна кислота



тіофосфатна кислота



дитіофосфатна кислота



пірофосфатна кислота

ФОП – найбільш важливий клас пестицидів. Вперше ФОП були синтезовані хіміком Тенором в 1846 році, але практичного значення набули значно пізніше. Систематичне ж вивчення ФОП започаткував академік А.Є. Арбузов у 1905 році [3].

Широке використання ФОП в народному господарстві забезпечується передусім високою інсектицидною активністю, великим спектром дії на шкідників рослин, малими витратами на одиницю обробленої площі. Ці властивості ФОП призвели до того, що їх застосування в світі щораз більше й більше зростає.

Найчастіше ФОП застосовують у боротьбі з шкідниками бавовнику, зернових, овочевих і декоративних культур, фруктових дерев, лісових насаджень. Їх також широко використовують для боротьби з мухами, комарами, паразитами домашніх тварин і птахів та в деяких технологічних процесах і в медицині для лікування певних захворювань [4].

Значна частина ФОП є отрутами для теплокровних тварин і людини і тому мають токсикологічне значення. Бездумне використання ФОП не раз призводило до отруєння тварин і людей. Характерними ознаками отруєння людини фосфорорганічними пестицидами є м'язове посмикування, хвилювання, важке дихання, судоми, діарея, спазми сечового міхура [5].

Отруєння людей виникають в основному у виробничих умовах при порушенні техніки безпеки, необережному зберіганні і транспортуванні з порушенням інструкцій, невідповідності норм і термінів обробки пестицидами. З пестицидами можуть працювати тільки спеціально навчені працівники, які попередньо пройшли медогляд.

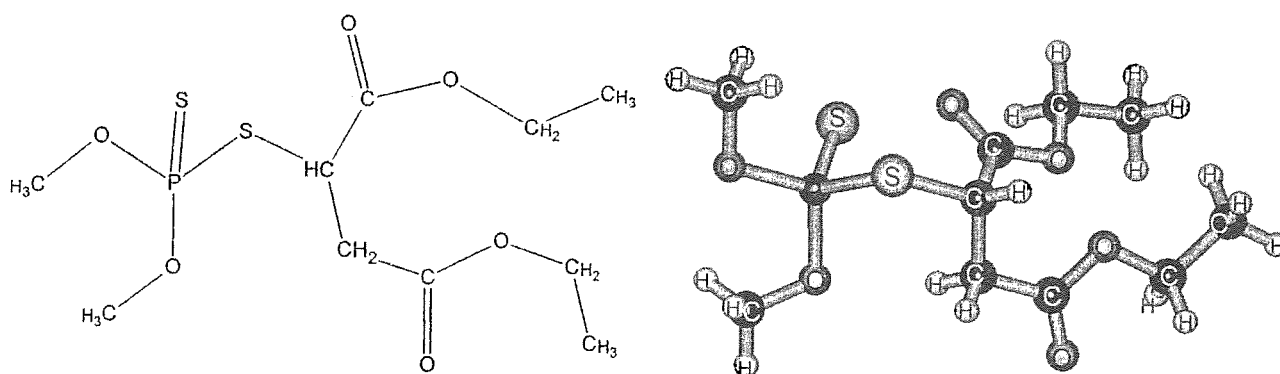
Фосфорорганічні пестициди не є стійкими речовинами і в більшості випадків, потрапляючи у довкілля, розкладаються впродовж 1–2 місяців. Залишки ФОП в продуктах харчування легко розкладаються при термічній обробці. Особливістю ФОП є те, що вони легко проникають крізь шкіру, характеризуються низькою і середньою леткістю. Виводяться з організму в основному через нирки.

Перша допомога при ознаках отруєння: виведення ФОП з організму шляхом промивання шлунка та вживання жирових послаблюючих засобів. Задля попередження отруєнь слід дотримуватись правил особистої гігієни і використання засобів індивідуального захисту [6].

Оскільки фосфорорганічні пестициди – це етери та естери різних кислот фосфору, то вони можуть за певних сприятливих умов горіти, виділяючи токсичні оксиди карбону, фосфору та сульфуру.

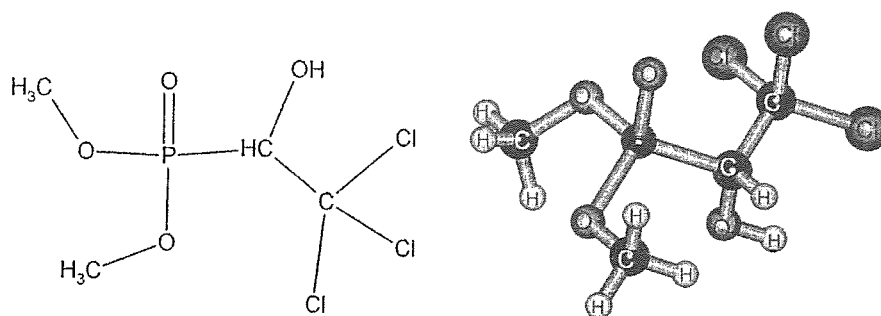
Карбофос (О,О-Диметил-1,2-дикарбетоксидитіофосфат), синоніми: малатіон, фосфотіон тощо; в чистому вигляді жовтувата рідина з слабким неприємним запахом, температура кипіння 156-157°C. Практично не розчинний у воді, але змішується з усіма органічними розчинниками. Стійкий в нейтральному і слабо-кислому середовищі. Швидко руйнується в присутності лугів [6].

Карбофос – токсичний інсектицид. Його ГДК в повітрі робочої зони – 0,5 мг/м³



Графічна формула та стрижнево-кульова модель молекули карбофосу

Хлорофос (О,О-Диметил-1-окси-2,2,2-трихлоретилфосфонат), синоніми: діптерекс, ділокс, негунон, рицифон, трихлорфон тощо. Хлорофос був синтезований Н.Н. Мельниковим у 1954 році. Це безбарвні кристали, температура топлення 82-83°C. У воді при температурі 20°C розчиняється 16% хлорофосу, добре розчиняється в органічних розчинниках.



Графічна формула та стрижнево-кульова модель молекули хлорофосу

Хлорофос є отруйним пестицидом. Симптоми інтоксикації проявляються уже через 10-15 хв, що свідчить про швидке проникнення хлорофосу в кров. Описані випадки

смертельного отруєння людей хлорофосом. При цьому через 20-30 хв після отруєння спостерігались судоми, бронхоспазм, хрипи в легенях. Летальний кінець наставав впродовж першої доби. Описані також випадки смерті на 4–6 добу [3].

В живому організмі хлорофос утворює метаболіт дихлорацетальдегід. Через 12 год після попадання в організм хлорофос і продукти його розпаду починають виводитися з сечею, але в серці, жирі, мозку, шлунку його ще можна виявити і через 20 год [3].

Зважаючи на токсикологічне значення карбофосу і хлорофосу та негативний вплив цих пестицидів на довкілля і здоров'я людини, є потреба у розробці доступної і швидкої методики аналізу карбофосу і хлорофосу спочатку в розчинах, а згодом і продуктів згоряння цих пестицидів.

Мета роботи. З огляду на сказане ми поставили собі за мету вивчити можливість застосування методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту для виявлення карбофосу і хлорофосу в розчинах, оскільки цей метод доволі чутливий і доступний для більшості хімічних лабораторій [7, 8].

Для досягнення мети нами був використаний силікагель КСК, добре відмитий від домішок і висушений при температурі 110°C впродовж 3 год. Крім того були використані готові пластинки «Силуфол».

Хроматографічне визначення карбофосу. Для аналізу карбофосу обиралися такі умови: сорбент – силікагель КСК або «Силуфол», система розчинників гексан–ацетон (4:1), проявник – розчин бромфенолового синього. Для виготовлення цього реактиву змішували однакові об'єми 2% розчину аргентум нітрату у воді і 0,4% розчину водорозчинного бромфенолового синього в ацетоні.

Після оброблення пластинок бромфеноловим синім, їх нагрівали в сушильній шафі при температурі 50°C впродовж 10 хв. Згодом охолоджували й обприскували 5% розчином ацетатної кислоти. За наявності карбофосу спостерігали сині плями на жовтому тлі. Чутливість визначення на пластинках «Силуфол» 1–3 мкг ($R_f = 0,58–0,60$). На пластинках з силікагелем КСК аналізу заважають хлориди, які є в шарі сорбенту і які реагують з аргентум нітратом.

Обрані умови хроматографування в розчині були застосовані для виявлення карбофосу у повітрі. Для цього нами був використаний прилад для відбирання проб повітря. Прилад складається з аспірагора, з'єданого з трубкою, заповненого ватою, яка, у свою чергу, з'єднана з іншою трубкою, заповненою силікагелем (3–5 г). Крізь трубки приладу продувають 25 дм³ повітря з досліджуваної зони зі швидкістю 2 дм³/хв.

Після припинення продування, виймають вату з трубки і тричі промивають діетиловим етером порціями по 5 мл. Силікагель теж промивають етером. Далі етерні витяжки об'єднують, випарюють на водяному огрівачі до об'єму 0,3–0,5 см³.

На хроматографічну пластину наносять випарену етерову витяжку а праворуч – краплю порівняльного розчину (0,01% розчину карбофосу в діетиловому етері). Хроматографують в системі розчинників гексан–ацетон (4:1), дотримуючись тих самих умов і мануальних дій, про які щойно йшлося.

За наявності карбофосу у досліджуваній пробі на жовтому тлі пластинки з'являється синя пляма, величина R_f якої збігається з величиною R_f порівняльного розчину.

Хроматографічне визначення хлорофосу. Для визначення хлорофосу обиралися такі умови: сорбент – «Силуфол», система розчинників бензен–хлороформ (1:2), проявник – розчин 2,4-динітрофенілгідрозин в 12% хлоридній кислоті. Пластинку обприскували 2% розчином резорцину, змішаним з 10% розчином натрій карбонату у співвідношенні 2:3. Далі пластинку нагрівали у сушильній шафі до температури 80°C впродовж 10 хв.

В присутності хлорофосу спостерігаються рожеві чи червоні плями ($R_f = 0,27–0,30$). Реакція чутлива, але не специфічна.

Час, необхідний для розвитку хроматограм становить 40 хв

Висновки: Отже, для ідентифікації карбофосу і хлорофосу в розчині і карбофосу у повітрі може бути використаний метод хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Аналіз одержаних результатів також засвідчив, що обрана нами система розчинників є цілком придатною для ідентифікації ФОП – карбофосу і хлорофосу. Вибір системи розчинників гексан–ацетон (для карбофосу) і бензен–хлороформ (для хлорофосу) ґрунтувався на таких параметрах: R_f досліджуваних препаратів не повинен бути нижчим, ніж 0,15 і не повинен перевищувати значення 0,95, крім того, значення R_f для плям обох препаратів не повинні бути близькими. Також визначено, що час, потрібний для розгортання хроматограм у запропонованих системах розчинників, становив 40 хв. Чутливість методу хроматографічного виявлення карбофосу і хлорофосу 1–3 мкг в 0,02 см³ розчину.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Справочник по пестицидам. (Под ред. Л. И. Медведя). – К.: Урожай, 1974. – 448 с.
2. Методы анализа пестицидов. (Под ред. Ю. С. Ляликовой). – М.: Наука, 1972. – 168 с.
3. Швайкова М. Д. Токсикологическая химия / М. Д. Швайкова. – М.: Медицина, 1975. – 376 с.
4. Будкацкая Е. Н. Медицинское обследование лиц, работающих с пестицидами / Е. Н. Будкацкая, З. В. Иванова, Г. Г. Лысина. – К.: Здоров'я, 1978. – 184 с.
5. Крамаренко В. Ф. Анализ ядохимикатов / В. Ф. Крамаренко, Б. М. Туркевич. – К.: Вища школа, 1978. – 264 с.
6. Белова А. В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии / А. В. Белова. – М.: Медицина, 1976. – 232 с.
7. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях / Э. Шталь. – М.: Мир, 1965. – 508 с.
8. Клисенко М. А. Определение остаточных количеств пестицидов / М. А. Клисенко, Л. Г. Александрова. – К.: Здоров'я, 1983. – 248 с.

О.Н. Щербина, к.фарм.н., доц., А.О. Бедзай, Г.Ф. Вынявська, Б.М. Мыхаличко, д.х.н., проф.

ПЕСТИЦИДЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОФОСА И ХЛОРОФОСА В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

Изучена возможность хроматографического выявления карбофоса и хлорофоса в тонком слое сорбента. Избранная система растворителей (гексан–ацетон (для карбофоса) и бензен–хлороформ (для хлорофоса) дает возможность удовлетворительно определять карбофос и хлорофос на пластинках „Силуфол” и на изготовленных вручную пластинках КСК. Чувствительность метода хроматографического определения карбофоса и хлорофоса 1–3 мкг 0,02 см³ раствора.

Ключевые слова: фосфорорганические пестициды, карбофос, хлорофос, хроматография

O.M. Shcherbina, Candidate of Science (Pharmacy), Docent, A.O. Bedzaj, H.F. Vyniavs'ka, B.M. Mykhalichko, Doctor of Science (Chemistry), Professor

PESTICIDES ON BASIS OF ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS. PHOSPHORUMORGANIC COMPOUNDS. CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF CARBOPHOSUM AND METRIFONATE IN A LAMINA OF SORBENT

The possibilities of chromatographic determination of Carbophosum and Metrifonate in a lamina of sorbent have been studied. The selected system of solvents (hexane–acetone (for Carbophosum) and benzene–chlorophorm (for Chlorophosum)) enables to determine Carbophosum and Metrifonate on laminas “Sylufol” and on the hand-made KSK. Sensitiveness of the method of revealing Carbophosum and Metrifonate is 1–3 mkg in 0.02 sm³.

Key words: phosphorumorganic pesticides, Carbophosum and Chlorophosum, Chromatographic