

А.О. Бедзай (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького),
 О.М. Щербина, канд. фарм. наук, доцент., Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор.,
 В.М. Баланюк, канд. техн. наук (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),
 І.О. Щербина (Управління охорони здоров'я м. Львова)

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАФОСУ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

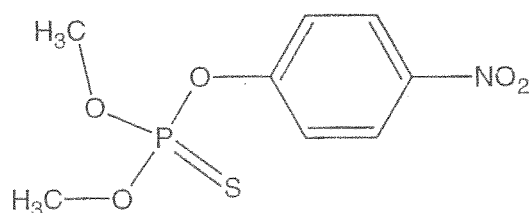
Запропонована методика виявлення фосфорорганічного пестициду – метафосу, який може міститися в харчових продуктах рослинного походження, газохроматографічним методом в розчинах і в повітрі, а також методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Чутливість методу визначення метафосу в пробах методом газової хроматографії складає 0,02 мг/кг. Тривалість газохроматографічного аналізу 9 хв. Хроматографічне визначення метафосу в тонкому шарі сорбенту виконували на виготовлених вручну пластинках КСК. Чутливість методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту – 5 мкг в 0,02 см³ розчину.

Ключові слова: фосфорорганічні пестициди, метафос, газохроматографічний аналіз, метод хроматографії у тонкому шарі сорбенту

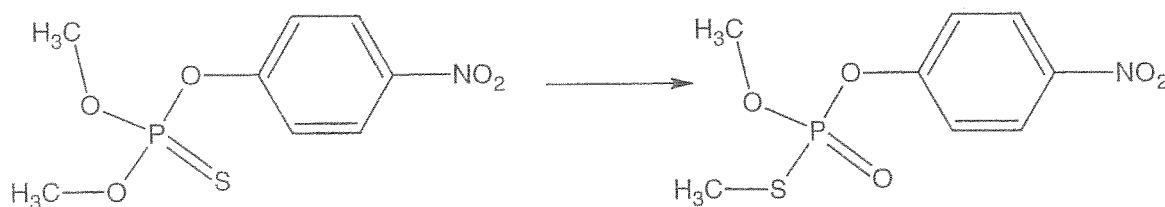
Вступ і постановка проблеми. Серед багатьох пестицидів фосфорорганічні пестициди (ФОП) є найважливішими. Деякі представники цього класу є токсичними [1].

Більшість фосфорорганічних сполук, в тому числі і ФОП, є горючими речовинами, які при згорянні (особливо неповному) спроможні виділяти дуже токсичні продукти – оксиди карбону, сульфору, нітрогену, фосфору тощо [1]. Серед ФОП такою токсичною речовиною є метафос, найважливіші фізико-хімічні та токсикологічні характеристики якого подаються нижче.

Метафос – (О,О-диметил-О-(4-нітрофеніл)тіофосфат), C₈H₁₀O₅NPS (M_r = 263 а. о. м.) –



Метафос – біла кристалічна легкоплавка речовина ($t_{\text{топл.}}$ 35–36°C). Мало розчинний у воді (в 1 дм³ води при 25°C розчиняється 55 мг препарату), зате добре розчиняється у більшості органічних розчинників. Легко гідролізує у воді з утворенням *p*-нітрофенолу і диметилтіофосфатної кислоти. В лужному середовищі гідроліз посилюється. При нагріванні до 140–160°C метафос майже повністю перетворюється в тіоловий ізомер:



Ця реакція відбувається з вибухом [1]. Період напіврозпаду метафосу – 17 днів при 20°C і рН 1–5, в лужному середовищі – ще менший.

Метафос застосовується як інсектицид і акарицид для обробки плодових дерев, виноградників, зернових, овочевих і технічних культур.

Метафос відноситься до сильнодіючих отруйних речовин. Швидко проникає в кров. Гранично допустима концентрація метафосу в повітрі робочої зони – $0,1 \text{ мг/м}^3$. Вміст метафосу в харчових продуктах неприпустимий [1].

Інші назви технічного метафосу – вофатокс, вофатокс ОМ, дальф, диметилпаратіон, метацид, метилпаратіон, метилфолідол тощо [1].

Технічний метафос – це жовта або коричнева рідина з неприємним запахом. Він містить домішки *n*-нітрофенолу, триметилтіофосфату й інші. Метафос випускається у вигляді або 2,5% дусту (вофатокс), або 20% концентрату емульсії, або 30% змочувального порошку.

Варто нагадати, що *дустами* називають дрібнодисперсні порошкові препарати, які застосовуються для запорощування рослин. Після запорощення дусту повинні рівномірно вкрити поверхню рослини, а тому частинки дустів мають бути дуже дрібними. Якщо ці частинки не матимуть відповідної дисперсності (не будуть дуже дрібними), то тоді вони легко здуватимуться з рослин вітром, змиватимуться дощем. Складовою частиною дустів завжди є отрутохімікат і наповнювач (силікагель, глина, крейда, тальк). Суміш отрутохімікату і наповнювача подрібнюють на спеціальних млинах. Для того щоб дусту добре утримувались на поверхні рослин до них додають калій стеарат, мінеральні масла тощо [2].

Концентратами емульсії називають спеціальні емульсійні форми, які після додавання до них води стають менш концентрованими, але більш стійкими емульсіями. Концентрати емульсії отримують диспергуванням у воді пестицидів, розчинених в органічних розчинниках, що не змішуються з водою. Для покращення диспергування отрутохімікату застосовують емульгатори – ефіри поліетиленгліколю, мила тощо. Для розчинення отрутохімікату використовують естери, нафтопродукти, вуглеводні.

Порошкоподібні суміші, які при додаванні води утворюють стійкі суспензії і не збиваються в грудки, називаються *змочувальними порошками*. До їх складу входить отрутохімікат, емульгатор і наповнювач. Емульгаторами можуть бути, наприклад, сульфонати лужних металів, а наповнювачами – алюміній гідроксид, калій силікат, силікагель тощо

Як бачимо, до складу пестицидів, окрім самих отрутохімікатів, часто входить багато інших речовин, які теж можуть бути шкідливими для людей і тварин.

З отрутохімікатами контактують люди, зокрема, працівники хімічних підприємств, де виробляють ці речовини, а також значна частина сільського населення. Тому, якщо недотримуватись правил безпечного поводження з отрутохімікатами, можна легко отруїтись.

Джерелом отруєнь людей і тварин може бути не лише безпосередній контакт з отрутохімікатом, а й опосередкований, через різні об'єкти довкілля – рослини, харчові продукти тощо. Наприклад, відомі випадки отруєння тварин, які з'їдають рослини, оброблені отрутохімікатами [2]. Деякі отрутохімікати тривалий час зберігаються в харчових продуктах (в овочах, фруктах, борошні тощо), що одержані з рослин, оброблених отрутохімікатами [3, 4]. Тому джерелом отруєнь може бути навіть молоко і м'ясо, вода, взята з відкритих водойм, а також ґрунт [5].

В організмі людини і тварини отрутохімікати можуть перетворюватись в метаболіти. Значна частина метаболітів виводиться з організму, однак деякі метаболіти можуть бути значно токсичнішими, аніж самі отрутохімікати, з яких вони утворились [6].

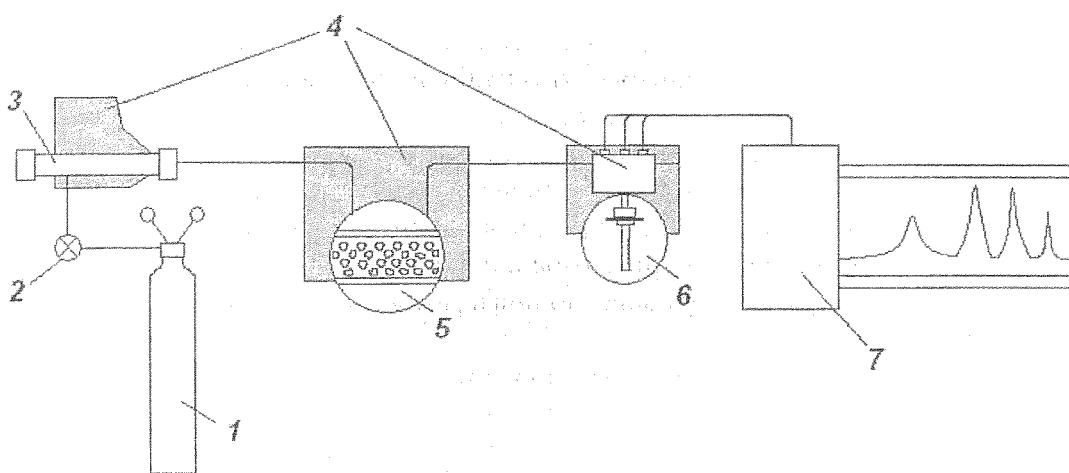
Мета роботи. З огляду на сказане, ми поставили собі за мету вивчити можливість застосування методів хроматографії – як газової, так і в тонкому шарі сорбенту – для аналізу метафосу в харчових продуктах рослинного походження та повітрі.

Експериментальна частина. Метод заснований на екстрагуванні метафосу з досліджуваних продуктів (салатів, кропу, петрушки) діетиловим етером. В склянку вносили 100 г подрібненого продукту і заливали діетиловим етером, доки він цілком не покритим тверді часточки продукту. Цю суміш залишали стояти 1 год., час від часу перемішуючи її. Далі етерову витяжку акуратно зливали, а подрібнений продукт ще двічі настоювали з новими порціями

(по 50 мл) діетилового етеру. Всі етерові витяжки об'єднували, профільтрували крізь пористий скляний фільтр і випарювали на піщаному ogrівачі до об'єму 20 мл.

Отриманий розчин переносили в ділильну лійку, додавали 40 мл води і 20 мл діетилового етеру. Вміст ділильної лійки збовтували впродовж 5 хв., а після розшарування двох розчинів відділяли ефірний шар, до якого додавали 10 г натрій сульфату (зневодненого), збовтували і профільтрували крізь скляний фільтр. Отриманий ефірний фільтрат випарювали насухо. Сухий залишок розчиняли в 2 мл етилового спирту. Цей спиртовий розчин в подальшому використовували для газохроматографічного аналізу і методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту.

Газохроматографічний аналіз метафосу. В роботі використовували хроматограф Хром-5: детектор фосфорний, колонка з внутрішнім діаметром 3,5 мм, довжина 100 см, заповнена хроматроном N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) з 5% SE-30, температура колонки 100°C, випаровувача 120°C, швидкість проходження крізь колонку азоту 20 см³/хв, водню – 14 см³/хв, повітря – 400 см³/хв. Принципова схема будови газового хроматографа показана на рис. 1.



- 1 - газ носій;
- 2 - регулятор витрат;
- 3 - місце внесення проби;
- 4 - термостат;
- 5 - колонка;
- 6 - детектор;
- 7 - потенціометр

Рис. 1. Принципова схема будови газового хроматографа

В випаровувач хроматографа спочатку вносили 1 мкл чистої розчину метафосу в діетиловому етері. Як внутрішній стандарт використовували трихлорметафос-3 і записували хроматограму при зазначених вище умовах. Встановлено, що час утримання метафосу становить 8 хв. стосовно трихлорметафосу-3, час утримання якого становить 6 хв.

Далі за тих самих умов у хроматограф вводили 1 мкл розчину, екстрагованого з рослинної сировини і записували хроматограму. Якщо на 8 хв виписувався пік, то це свідчило про присутність метафосу в досліджуваних харчових продуктах. Чутливість методу визначення метафосу в пробах становить 0,02 мг/кг.

Хроматограма розчину метафосу наведена на рис. 2.

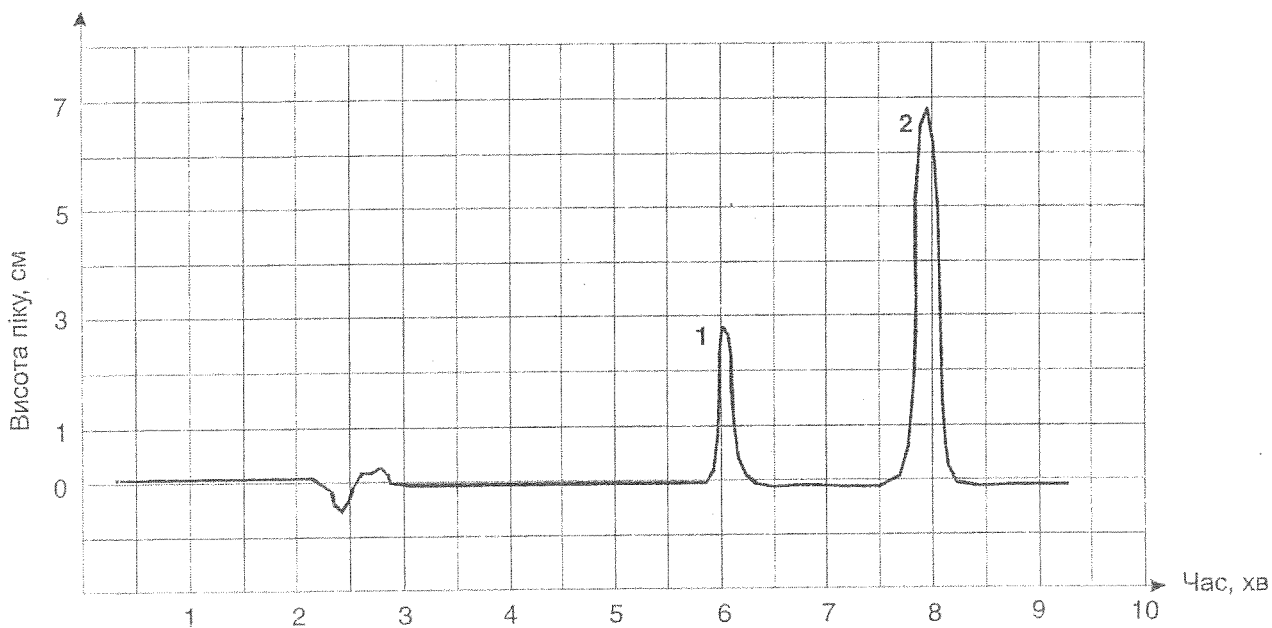


Рис.2. Хроматограма розчину метафосу (2) стосовно трихлорметафосу-3 (1)

Визначення метафосу в повітрі. Для відбору проби повітря використовували прилад, що складається з аспіратора, сполученого з трубкою, заповненою 0,5 г вати. Крізь трубку пропускали 20 дм³ досліджуваного повітря з швидкістю 1 дм³/хв. Вату виймали з трубки, клали у склянку і тричі промивали діетиловим етером (порціями по 5 мл). Етерові витяжки об'єднували і випарювали на водяному огрівачі поки об'єм ефірних витяжок не зменшиться до 0,5 мл.

Одержаний розчин використовували для виявлення метафосу газохроматографічним методом, дотримуючись таких самих умов, про які вже йшлося.

Опрацьовані методики можуть бути використані для виявлення метафосу у повітрі при горінні пестицидів.

Виявлення метафосу методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Для дослідження були використані пластини КСК, які перед нанесенням проби активували в термостаті впродовж 10 хв. при температурі 80°C. Після охолодження пластинок на лінію старту пластинки наносили 2 краплі розчину метафосу в діетиловому етері (в 1 мл – 1 мг) (як свідок). Правіше 4 см наносили краплю витяжки з харчових продуктів рослинного походження. Пластинки поміщали в камеру для хроматографування з сумішшю розчинників хлороформ–бензен (1:1). Коли фронт розчинників підіймався на 10 см. пластинки виймали з камери і підсушували на повітрі.

Плями метафосу проявляли розчином бромфенолового синього. Для виготовлення цього розчину змішували однакові об'єми 2% розчину аргентум нітрату у воді і 0,4% водорозчинного бром фенолового синього в ацетоні.

Після підсушування плям на повітрі пластинки обприскували 2% водним розчином лимонної кислоти. При наявності метафосу у витяжці плями набувають червоного забарвлення (такого самого як і у чистого метафосу (свідок)) на жовтому тлі пластинки. Величина $R_f = 0,28-0,31$, чутливість методу 5 мкг у 0,02 см³ розчину.

Враховуючи високу токсичність отрутохімікатів і можливість отруєння ними, необхідно здійснювати заходи з профілактики отруєнь, проводити роботу з підвищення санітарної культури людей, які працюють з отрутохімікатами.

Висновки. Отже, для аналізу метафосу в розчині і у повітрі може бути використаний метод газової хроматографії. Аналіз отриманих результатів також засвідчує, що метафос може бути виявлений в пробах, взятих з рослинної сировини: чутливість методу визначення ме-

тафосу в пробах становить 0,02 мг/кг. Тривалість газохроматографічного аналізу 9 хв., чутливість методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту 5 мкг у 0,02 см³ розчину.

Список літератури:

1. Крамаренко В.Ф., Туркевич Б.М. Анализ ядохимикатов. –К.: Вища школа, 1978. –264 с.
2. Царев С. Г. Токсикология ядохимикатов, применяемых в сельском хозяйстве. М.: Россельхозиздат, 1969. – 176 с.
3. Справочник по пестицидам. (Под ред. Л. И. Медведя). –К.: Урожай, 1974. –448 с.
4. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде (под ред. Клисенко М. А.). –М.: Колос, 1977. –368 с.
5. Беспямятников Г. П. и др. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. –Л.: Химия, 1972. –376 с.
6. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. –М.: Химия, 1974. –776 с.

А.А. Бедзай, (Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого),
О.Н. Щербина, канд. фарм. наук, доцент., Б.М. Мыхаличко, д-р хим. наук, профессор.,
В.М. Баланыук, канд. техн. наук (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности),
И.А. Щербина, (Управление охраны здоровья г. Львова)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОГО ПЕСТИЦИДА – МЕТАФОСА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Предложена методика определения фосфорорганического пестицида – метафоса, который может содержаться в пищевых продуктах растительного происхождения, газохроматографическим методом в растворах и в воздухе, а также методом хроматографии в тонком слое сорбента. Чувствительность метода определения метафоса в пробах составляет 0,02 мг/кг. Продолжительность газохроматографического анализа 9 мин. Хроматографическое определение метафоса в тонком слое сорбента осуществляли на изготовленных вручную пластинах КСК. Чувствительность метода хроматографии в тонком слое сорбента – 5 мкг в 0,02 см³ раствора.

Ключевые слова: фосфорорганические пестициды, метафос, газохроматографический анализ, метод хроматографии в тонком слое сорбента

A.O. Bedzaj, O.M. Shtcherbyna, Associate professor, B.M. Mykhalichko, Professor,
V.M. Balanyuk (Lviv State University of Vital Activity Safety),
I.O. Shtcherbyna (Department of Health Safety in Lviv)

DEFINITION OF PHOSPHORUMORGANIC PESTICIDE - METAPHOS IN ARTICLES OF FOOD OF A VEGETATIVE GENESIS

The article deals with the method of application of definition of phosphorumorganic pesticide – metaphos contained in foodstuffs of a vegetative genesis, by gas-chromatographic method in solutions and in the air. The responsiveness of a method of definition of metaphos in hallmarks compounds is 0,02 mg/kg. Endurance of gas-chromatographic analysis is 9 min. Chromatographic determination of metaphos in a thin layer of sorbent on the hand-made KSK has done. The responsiveness of metaphos eliciting method in a thin layer of sorbent compounds is 5 mkg in 0,02 см³.

Keywords: phosphorumorganic pesticides, metaphos, gas chromatographic analysis, chromatographic method in a thin layer of sorbent.