

УДК 691.116

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ПЕСТИЦИДІВ В РОСЛИНАХ

Автор – Куденко В. Є., студ.

Науковий керівник – Аміруллоєва Н. В., канд. хім. наук, доц.

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

Постановка проблеми. Дія пестициду на рослину може бути прямою та опосередкованою. Пряма дія виявляється в результаті безпосередньо проникнення токсиканту у рослину через корені, стебла, листя. Опосередковано дія препарату на рослину може бути результатом більш активного або пригніченого розвитку мікрофлори ґрунту під вплив застосування пестициду, а також режиму живлення. При надходженні препарату він швидко поширюється по судинній системі рослини і проникає у різні органи і тканини або локалізується на окремих ділянках проникнення. Залежно від цього дія пестициду на рослину може бути загальною або локальною. Дія пестицидів при різних способах обробки залежить від кількості препарату, що наноситься на рослину. Токсиканти у малих дозах не впливають негативно, а в деяких випадках навіть виявляють стимулювальну дію на ріст рослин та їх урожайність [3].

Мета дослідження. Сільськогосподарські отрутохімікати, вони ж пестициди, являють собою речовини, здатні знищувати будь-яких шкідників сільгосппродукції на полях, в магазинах і домашніх схованках. У сучасному сільському господарстві без застосування пестицидних препаратів неможливо отримання високих врожаїв та високоякісних продуктів. Однак пестициди є найбільш поширеними і токсичними забруднюючими речовинами.

Хімічні засоби захисту рослин (пестициди) представлені 30 класами хімічних сполук. Залежно від природи та хімічної структури усі пестициди можна розділити на кілька великих груп : •хлорорганічні пестициди, • фосфорорганічні пестициди, • карбаматов, • ртутьорганічні сполуки, • інші органічні сполуки, • неорганічні сполуки, • природні засоби (пиретрини), • піретроїди [4].

Аналіз стану методик визначення таких речовин є актуальним завданням для дослідження.

Результати дослідження. Попереднє дослідження пестицидів проводять хроматографічними методами (ТШХ і ГХ) або ІХМ (імунохімічними). ТШХ застосовують для скринінгу та ідентифікації пестицидів в комерційних препаратах, доданих до напоїв або харчових продуктів, біологічних рідинах і тканинах. Газохроматографічне дослідження багатьох пестицидів вимагає проведення дератизації, яка не тільки покращує хроматографічне розділення, а й для багатьох речовин забезпечує можливість використовувати цей метод. Арбітражним методом при визначенні пестицидів вважають ГХ / МС. Однак з розвитком аналітичної техніки все більшого значення набуває високоефективна рідинна хроматографія з мас – селективним детектуванням (ВЕРХ/МС), особливо при визначенні термолабільних водорозчинних речовин. В останні роки розробляється скринінговий аналіз пестицидів з використанням ІХМ.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) – є одним з найбільш поширеним методом визначення пестицидів. При дослідженні використовують пластини з силікагелем, рідше з оксидом алюмінію. Рухомою фазою можуть бути однокомпонентні системи розчинників (гексан, бензол, хлороформ), але для поділу сумішей пестицидів та ідентифікації їх за величинами R_f найбільш результативні дво- і трикомпонентні системи розчинників на основі гексана і толуолу з додаванням полярних розчинників (ацетон, бензол, хлороформ). Доцільно застосування багатокомпонентних систем,

наприклад, для поділу сумішей синтетичних піретроїдів. Універсальними, але неселективними реагентами є йод, розчин перманганату калію, розчин дихромата калію, дослідження в УФ-світлі. Виявлення ХОП: після обприскування хроматограм розчином аміакати срібла в ацетоні і подальшого опромінення в УФ-світлі такі пестициди проявляються у вигляді темних плям. Алкілтіопохідні симетричного триазина при дії цього реагенту проявляються у вигляді білих плям на сірому тлі хроматограми. Сполуки, які містять донорні атоми сірки, кисню та азоту, детектують реакцію з бромфенолового синім. Для виявлення піретроїдів, які містять ціано і здатні звільняти ціанід іон при лужному гідролізі, проводять реакцію з ацетатом міді і о-толуїдини (синє забарвлення). Виявлення деяких карбаматів можливо за реакцією азосполучення після їх перетворення в похідні ароматичних амінів. При введенні цинку до складу адсорбційного шару, а кислоти в реагент, реакція освітлення барвника відбувається безпосередньо в тонкому шарі сорбенту.

Один з варіантів проведення ТШХ – скринінгу пестицидів:

- 1 Хлороформ – ацетон (9:1) Ag, RHB, DBQ и Pd.
- 2 Хлороформ – послідовна обробка реактивом Драгендорфа, розчином хлориду заліза і розчином йоду в йодіте калію.
- 3 Гексан – ацетон (4:1) DPA, NBP и DBQ.
- 4 Толуол – ацетон Ag и Pd.
- 5 Дихлорметан DPA.
- 6 Етилацетату – ізооктан (15:85) DPA.

Використовують чотири системи ТШХ, що складаються з рухомої фази і ряду різних реактивів – детекторів, широко застосовуваних для виявлення пестицидів. Загальні системи № 1 і № 2 використовують для виявлення будь-якого пестициду в досліджуваному зразку і дозволяють приблизно визначити, до якої хімічної групи слід віднести пестицид. Системи № 3 і № 4 використовують для ідентифікації типу пестициду. Для додаткової інформації застосовують дві інші системи розчинників № 5 і № 6. Використовують пластини з силікагелем з товщиною шару 0,25 мм без флюоресцентного індикатора і 4 рухливі фази. Процес проходить в насичених їх парами камерах висхідним способом. Застосовують 7 детекторних реактивів, які полегшують диференціювання за рахунок утворення плям різних кольорів. Велика кількість пестицидів реагує більш ніж з одним реактивом. Реактиви в обраній послідовності розпилюють на пластину. Після висихання всі хроматограми розглядають спочатку при УФ світлі і потім послідовно обробляють реактивами відповідно кожній системі. Пластину після обробки першим реактивом висушують і відзначають будь-яку зміну. Далі на пластину розпилюють інший реактив і знову відзначають будь-які зміни.

Метод газової хроматографії має високу чутливість, тому широко і успішно використовується для виявлення і кількісного визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах рослинного і тваринного походження, різних об'єктах навколишнього середовища, технічних препаратах і біозразків. Застосування методу може обмежуватися низькою летючістю і термічної нестабільністю деяких пестицидів. Ефективність газової хроматографії визначається типом і режимом детектора, характером розділової колонки, властивостями сполук, які підлягають хроматографії, використовуваною апаратурою. Дослідження проводять на капілярних колонках, які відрізняються за полярністю нерухомих рідких фаз. Вибір нерухомої рідкої фази для вирішення кожного конкретного завдання вимагає індивідуального підходу.

Для визначення пестицидів часто використовують різні детектори ЕЗД, ТИД, АФД, ПФД, ПІД і ін. Вибір детектора залежить від мети аналізу умов його виконання. Для визначення ХОП застосовують переважно ЕЗД, чутливий і селективний до

галогенових сполук, сульфідів, сполукам зі сполученими подвійними зв'язками і деяким іншим речовинам, що містить атоми з високою електронегативність (за шкалою Полінга). При визначенні ФОС використовують селективні і чутливі до фосфор-, нітрогенвмістних органічних сполук ТИД, АФД, ПФД і ПІД. Газова хроматографія з мас-селективним детектором. Системи ГХ / МС супроводжуються бібліотеками, які містять спектри багатьох пестицидів, їх метаболітів та продуктів розкладання. У теперішній час розроблено декілька комплексних систем виявлення і кількісного визначення різних пестицидів методом ГХ / МС. Багато з них використовують саме за методи математичної обробки одержуваної інформації, що включає методи деконвалюції хроматографічних піків. Дана система дозволяє проводити дослідження більше 500 пестицидів хімічних класів в різних об'єктах. Високоєфективна рідинна хроматографія. менш ефективна, ніж газова хроматографія, так як має меншу чутливість для більшості речовин і їх часи утримування менш відтворювані. Однак ВЕРХ застосовується для кількісного визначення пестицидів, а також для проведення підтверджуючих досліджень, особливо при наявності МС-детектора. Перевага цього методу полягає в тому, що нелеткі і водорозчинні пестициди можна визначати на сучасних рідинних хроматографах без дериватизації. Цей метод ідеально підходить для роботи з речовинами малостійкими при нагріванні. При проведенні ВЕРХ використовують головним чином немодифіковані силікагелі, або модифіковані С18, або інші, наприклад ціаномодифіковані сорбенти. В якості рухомих фаз застосовуються суміші ацетонітрилу з водою та інші, аналогічні їм суміші. В останні роки для визначення пестицидів в різних об'єктах застосовують капілярний електрофорез з МС-детектором (КЕ / МС).

Для кількісної оцінки вмісту пестицидів в об'єктах дослідження застосовуються ТШХ, ГХ, КЕ / МС, ВЕРХ. Концентрація пестицидів в біооб'єктах, взятих з пацієнтів з гострими отруєннями, визначає адекватний вибір методів детоксикації та лікування, особливо коли розглядається необхідність застосування форсованого діурезу або гемодіалізу. При смертельних отруєннях концентрації пестицидів в досліджуваних об'єктах (напої, їжа, одяг) може бути досить високою, що полегшує ідентифікацію конкретного пестициду. Кількісне визначення цієї речовини в тканинах дозволяє довести, що отруєння викликано саме цим пестицидом. Кількісне визначення використовують для моніторингу концентрації пестицидів в ґрунті, джерелах води, річках і харчових продуктах. У деяких країнах запроваджено законодавчий контроль за допустимим рівнем пестицидів в навколишньому середовищі. [1–2; 5].

Висновки. Потенційна небезпека для живої природи і людей, невідворотня циркуляції пестицидів в біосфері і в зв'язку з цим контакт великої кількості людей з ним відрізняють пестициди від інших хімічних речовин, що використовуються людиною. Доступні і широко використовуються тисячі пестицидів. Великі запаси застарілих пестицидів, перестали випускатися в промисловому масштабі, зберігаються на складах і їх продовжують застосовувати. Для навколишнього середовища, людини і тварин пестициди, безсумнівно, становлять небезпеку. Методи визначення пестицидів, а також знання про самих рослинах, дозволяють своєчасно запобігати небезпека отруєння.

Список використаних джерел

1. [Електронний ресурс]. URL : https://www.ismu.baikal.ru/src/downloads/b36d54b5_him-toks_analiz_pestitsidov.pdf
2. [Електронний ресурс]. URL : <http://docs.cntd.ru/document/1200078369#>
3. [Електронний ресурс]. URL : <http://www.tsatu.edu.ua/ros1/wp-content/uploads/sites/20/lekcija-2.osnovy-ahronomichnoyi-toksykologiyi.pdf>

4. [Електронний ресурс]. URL : <http://www.proagro.su/poleznyie-stati/ispolzovanie-pesticidov-v-selskom-hozyajstve/>

5. Хорхе Р. Д., Филина О. Н., Ключев Н. А., Курапов П. Б. Влияние физических и химических факторов на рост и развитие сельско-хозяйственных культур. Орехово-Зуево, 1996. С. 23.

6. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. В 2-х т. Под ред. М. А. Клисенко. Москва : Агропромиздат, 1992. 413 с.