

Л.В. Горячева, О.Е. Егорченкова

МЕТОД МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ КЛАССА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора,
Мытищи, Московская область.*

Резюме. Представлены материалы исследований по разработке многокомпонентного метода измерения концентраций гербицидов различной химической природы при их совместном присутствии в воздушной среде. Анализ выполнен методом капиллярной газожидкостной хроматографии с электрозахватным детектором и масс-селективным детектором (ионизация - электронный удар) при превращении соединений в летучие производные с использованием диазометана. Диапазон определяемых концентраций 8-ми действующих веществ, относящихся к классам феноксиуксусной (2,4-Д, МЦПА), пиридинкарбоновой (аминопиралид, пиклорам, клопиралид), бензойной кислот (дикамба), бензотиадиазинона (бентазон), бифенилового эфира (ацифлуорфен) в атмосферном воздухе составляет 0,00008-0,0008 мг/м³, суммарная погрешность измерения не превышает 25%.

Ключевые слова: гербициды, атмосферный воздух, пробоподготовка, газожидкостная хроматография.

Актуальность. Среди значимых химических контаминантов особое место занимают пестициды – средства защиты растений и животных от различных болезней и вредителей. Высокая биологическая активность, преднамеренное внесение в окружающую среду, способность перемещаться в ее объектах представляет угрозу для здоровья человека [4, 5].

Основным источником поступления химических средств защиты растений в воздушную среду является обработка сельскохозяйственных культур, последующее испарение с поверхности объектов. Рассеивание пестицидов, интенсивность загрязнения ими атмосферного воздуха определяется особенностями и способом применения препаратов, их летучестью, количеством обработок, метеорологическими факторами (температурой, скоростью ветра и т.д.).

Основные химические классы гербицидов, применяемых в современном сельском хозяйстве - включают производные карбоновых кислот (феноксиуксусной, бензойной, пиридинкарбоновой) и т. д. [6, 11].

Целью работы являлась разработка метода измерения концентраций гербицидов класса карбоновых кислот при совместном присутствии в воздушной среде с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ), который обеспечивал бы контроль в атмосферном воздухе гигиенических нормативов [4].

Материал и методы исследования. В качестве объектов исследования использованы модельные (с внесением действующих веществ) и натурные пробы воздушной среды.

Использованы аналитические стандартные образцы: 2,4-Д (ГСО 7648-99), МЦПА (ГСО 8627-2004), бентазона (ГСО 7491-98), дикамбы (ГСО 7652-99), клопиралида (СОП 56-06) производства НПК «Блок-1» (Россия), аминопиралида,

ацифлуорфена, пиклорама фирмы Sigma-Aldrich; вода, серная кислота, ацетон, н-гексан, диэтиловый эфир, н-пропанол фирмы Panreac (Испания), сорбционные трубки ORBO 402 (cat No 20832-U) фирмы Supelco (США), диэтиловый эфир (ТУ 2600-001-45682126-06) фирмы «Хромресурс». Получение N-нитрозо-N-метилмочевины и раствора диазометана выполнено по типичной методике [3].

В соответствии с процедурой пробоподготовки содержимое 2-х экспонированных сорбционных трубок, отобранных параллельно дважды подвергали экстракцией ацетоном (10 см³), помещая на ультразвуковую баню. Объединенный экстракт упаривали досуха, дериватизировали: к сухому остатку добавляли 3 см³ раствора диазометана (30 минут при комнатной температуре), вносили 0,1 г силикагеля (15 минут) и 0,1 см³ н-пропанола, отдували растворитель потоком теплого воздуха до влажного остатка, который растворяли в 2 см³ гексана и анализировали в условиях хроматографирования приведенных ниже.

Идентификацию проводили с использованием газового хроматографа «Agilent Technologies 6890N», снабженного элетрозахватным (ЭЗД) и масс-селективным (МСД) детекторами:

ЭЗД: колонка капиллярная DB-1701 (30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм), Температура детектора: 320оС; испаритель: режим Splitless, температура 240оС. Температура термостата колонки программированная: 100оС (2 мин), нагрев по 8 оС в минуту до 200оС (5 мин), нагрев по 5 оС в минуту до 260оС (8 мин), нагрев по 20оС в минуту до 280оС (2 мин). Газ-носитель – азот, поток 1,0 см³/мин. Ориентировочное время удерживания метиловых эфиров: клопиралида – 13,803 мин; дикамбы – 14,179 мин; 2,4-Д – 16,452 мин; бентазона – 23,665 мин; пиклорама – 26,161 мин; аминопиралида – 27,309 мин; ацифлуорфена – 31,154 мин; МЦПА – 34,118 мин;

МСД: колонка капиллярная HP-5MS (30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм). Температура детектора: квадруполь - 150 оС, источник - 230оС, переходная камера - 280оС. Температура испарителя: 250оС, режим Splitless. Температура термостата колонки программированная: 100оС (2 мин), нагрев по 5 оС в минуту до температуры 200оС (5 мин), нагрев по 8 оС минуту до 260оС (6 мин), нагрев колонки по 20 оС в минуту до 300оС. Газ-носитель (гелий): поток в колонке 1,3 см³/мин. Режим сканирования – SCAN. Ориентировочное время удерживания метиловых эфиров: клопиралида – 11,018 мин; дикамбы – 12,509 мин; МЦПА – 13,602; 2,4-Д – 15,137 мин; бентазона – 20,344 мин; пиклорама – 21,361 мин; аминопиралида – 26,900 мин; ацифлуорфена – 29,503 мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм³. Линейный диапазон детектирования: 0,01 – 0,1 нг.

Полученные результаты и их обсуждение. С целью обоснования способа отбора проб проведена предварительная оценка агрегатного состояния гербицидов в воздушной среде с использованием расчетных методов, основанных на величине давления насыщенных паров вещества при конкретной температуре и молекулярной массе. Возможная концентрация парообразной фракции в воздухе, обусловленная их

естественной летучестью варьирует от $0,85 \cdot 10^{-11}$ (пиклорам) до $0,11 \text{ мг/м}^3$ (клопиралид). На основе анализа параметров летучести сделано заключение о гигиенической значимости, с учетом крайне низких гигиенических нормативов для ряда соединений (минимальная величина ОБУВ - $0,0001 \text{ мг/м}^3$, 2,4-Д), в атмосферном воздухе для 5-ти веществ аэрозольной и парообразной фракций (2,4-Д, дикамба, МЦПА, ацифлуорфен, клопиралид), для 3-х – только аэрозольной составляющей (аминопиралид, бентазон, пиклорам) [1, 11].

В качестве концентрирующего материала для отбора аэрозоля из воздушной среды использовали пробоотборные трубки ORBO-402, заполненные пористым полимерным сорбентом. Пористые полимерные сорбенты относительно инертны, гидрофобны и успешно используется для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы, нелетучих и среднелетучих органических соединений. На основе анализа литературы в качестве пористого полимерного сорбента был выбран TENAX TA, химическая структура которого состоит из фрагментов 2,6-дифенил-п-фениленоксида. Сорбент TENAX TA, имеет низкое сродство к метанолу характеризуется большой удельной поверхностью ($35 \text{ м}^2/\text{м}$), максимальная температура эксплуатации (350°C) позволяет выполнять десорбцию с использованием органических растворителей.

Использование сорбента TENAX TA обеспечило эффективный отбор веществ из воздушной среды с достаточной полнотой сорбции и приемлемым проскоком при аспирации воздуха.

Возможные потери в процессе аспирации воздуха со объемным расходом $2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ оценены экспериментально после нанесения на фронтальную секцию сорбента пробоотборной трубки $0,2 \text{ мкг}$ каждого вещества, проведения аспирации воздуха (20°C) со скоростью $2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ (объем пробы воздуха $62,5 \text{ см}^3$). При завершении аспирации содержимое фронтальной и задней секций сорбента (раздельно) подвергали экстракции ацетоном, упаривали и дериватизировали диазометаном, растворяли в $1,0 \text{ см}^3$ гексана и анализировали на содержание веществ. Вещества в экстракте задней секции не были идентифицированы, потери во фронтальной секции не отмечены, что указывает на отсутствие проскока и подтверждает эффективность выбранного способа отбора проб воздушной среды.

На первом этапе в качестве дериватизирующего агента использовался раствор диазометана в диэтиловом эфире, который содержал в своем составе бутилгидрокситолуол (6 ppm) в качестве стабилизатора, что и осложнило идентификацию некоторых аналитов в экстракте, ввиду наличия на хроматограмме значимого пика. Это потребовало замены квалификации растворителя.

В связи с высокой токсичностью диазометана, в процессе удаления его после дериватизации в колбу вносили несколько гранул силикагеля для сорбции его избытка.

Кроме того, для удаления растворителя недопустимо концентрирование с использованием вакуума. Для исключения потери полученных эфиров действующих веществ в процессе пробоподготовки при концентрировании проб воздушной среды в

колбу вносили н-пропанол, отдувая при этом растворитель потоком теплого воздуха до влажного остатка.

При проведении исследований по подбору оптимального режима хроматографирования, было показано, что положительные находки аналитических измерений с применением электронозахватного детектора могут быть связаны с присутствием посторонних ингредиентов матричной основы образца, растворителей, материалов, используемых в ходе анализа. При идентификации в пробе высоких уровней веществ целесообразно обратиться к альтернативному методу количественной идентификации. В связи с этим в методику измерений включен масс-селективный детектор (метод подтверждения) для обеспечения достоверности результатов.

Экспериментально был оценен вклад всех возможных матричных эффектов – помимо влияния разнообразных фталатов [7, 8], которые легко экстрагируются или выщелачиваются в процессе лабораторных операций, были выявлены коэкстрактивные вещества, связанные с присутствием посторонних ингредиентов растворителей, используемых в ходе анализа.

Оценены основные статистические критерии при разработке аналитического метода: линейность градуировочных характеристик, нижний предел количественного определения, полнота извлечения (открываемость), селективность и специфичность, величина проскока веществ при отборе проб воздушной среды, внутрिलाбораторная сходимость, стабильность аналитов в градуировочных растворах и экстрактах, подготовленных для измерений.

Выводы. Разработанный метод одновременного измерения концентраций 2,4-Д, МСРА, аминопирида, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралаида и пиклорама позволил обеспечить низкий уровень количественной идентификации в атмосферном воздухе - 0,00008 мг/м³ при аспирации 125 дм³ воздуха. Методика оформлена в виде МУК (МУК 4.1.3085-13) и утверждена в установленном порядке.

С применением разработанных подходов оценено применение гербицидных препаратов на основе бентазона, МЦПА, дикамбы, пиклорама. Полученные в ходе лабораторных исследований аналитические данные являются элементами установления возможного риска для здоровья населения и работающих.

Литература.

1. ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень): Гигиенические нормативы: - М: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014: 131 с.

2. Брагина И.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Егорченкова О.Е., Мухина Л.П., Ларькина М.В. Метод многокомпонентного исследования гербицидов различных химических классов в воде. Гигиена и санитария. 2016. Т. 95. № 11. С. 1099-1104.

3. Органикум. Практикум по органической химии. Том 2./ Пер. с нем. В.М.Потапова и С.В. Пономарева. М.: Мир., 1979.- С. 442.

4. Ракитский В.Н., Юдина Т.В., Федорова Н.Е. Значимость алгоритма химико-аналитического контроля пестицидов в безвредности объектов среды обитания. Международный научно-исследовательский журнал 2015; 3-4 (34): С. 103-105

5. Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е., Шестаков В.Г. Методическое руководство по изучению гербицидов, применяемых в растениеводстве. – Голицыно: Россельхозакадемия-ВНИИФ, 2004: 240 с.
6. Справочник пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2017. Версия 1.2 (26.12.2016). М.: АГРОРУС, 2016: 218 с.
7. Турнаев В.А., Третьяков П.Ю., Турнаева Е.А. Хроматографические методы определения фталатов в поверхностных и питьевых водах. Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2007 (3) С. 139-146.
8. Gian C.S., Chan H.S. Control of blanks in analysis of phthalates in air and ocean biota samples. U.S. National Bureau of standards, special publication. 1976; 442: P. 701-708.
9. Pesticide Chemistry. Crop protection, Public health, Environmental safety. Ed. by Ohkawaa H., Miyagawa H., Lee P.W. Verlag, WILEY-VCH, 2007: 497 p.
10. S.C. Wendelken, M.V. Bassett, T.A. Dattilio, and B.V. Pepich, D.J. Munch. Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and fast gas chromatography with electron capture detection. Method 515.4, Revision 1.0 (2000). Technical support Center Office of ground water and drinking water U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OHIO 45268. Available at: http://www.ssi.shimadzu.com/industry/methods/m_515_4.pdf.
11. The Pesticide Manual. 14th Edition, Editor C. MacBean, BCPS, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK. 2017.

Abstract.

L.V. Goryacheva, O.E. Egorchenkova

***METHOD OF MULTICOMPONENTIAL DETERMINATION OF HERBICIDES
OF CLASS OF CARBONIC ACIDS IN ATMOSPHERIC AIR***

*Federal Scientific Center of Hygiene named after F. Erisman, Federal Service for Supervision of
Consumer Rights Protection and Human Welfare, 141014, Mytishchi, Moscow region, Russia*

The paper presents research materials on the development of a multicomponent method for measuring the concentrations of herbicides of different chemical classes when they are in common present in the air. The analysis was performed by capillary gas-liquid chromatography with an electron capture detector and a mass-selective detector (ionization-electron impact) in the conversion of compounds into volatile derivatives using diazomethane. The range of detectable concentrations of 8 active substances belonging to the classes of phenoxyacetic (2,4-D, MCPA), pyridine carboxylic (aminopyralide, picloram, clopyralide), benzoic acids (dicamba), benzothiadiazinone (bentazon), biphenyl ether (acifluorfen) in atmospheric air is 0.00008-0.0008 mg/m³, the total measurement error does not exceed 25%.

Keywords: herbicides, atmospheric air, sample preparation, gas-liquid chromatography.

References.

1. GN 1.2.3111-13. Hygienic standards for the content of pesticides in environmental objects (list): Hygienic standards: - M: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2014: 131 p.
2. Bragina I.V., Fedorova N.E., Volkova V.N., Egorchenkova O.E., Mukhina L.P., Larkina M.V. Method of multicomponent study of herbicides of various chemical classes in water. Hygiene and sanitation. 2016. Vol. 95. No. 11. P. 1099-1104.
3. Organicum. Workshop on organic chemistry. Volume 2. / Trans. with him. V.M. Potapov and S.V. Ponomareva. M.: Mir., 1979.- 442 p.
4. Rakitsky VN, Yudina TV, Fedorova NE The importance of the algorithm for chemical-analytical control of pesticides in the harmlessness of habitat objects. International Research Journal 2015; 3-4 (34): P. 103-105
5. Spiridonov Yu.Ya., Larina GE, Shestakov V.G. Methodical guidelines for the study of herbicides used in crop production. - Golitsyno: Rosselkhozakademiya-VNIIF, 2004: 240 p.
6. Handbook of pesticides and agrochemicals allowed for use on the territory of the Russian Federation, 2017. Version 1.2 (26.12.2016). Moscow: AGRORUS, 2016: 218 p.
7. Turnaev VA, Tretyakov P.Yu., Turnaeva E.A. Chromatographic methods for determining phthalates in surface and drinking waters. Bulletin of the Tyumen State University. Ecology and nature management. 2007; P. 139-146.

8. Gian C.S., Chan H.S. Control of blanks in analysis of phtalates in air and ocean biota samples. U.S. National Bureau of standards, special publication. 1976; 442: 701-708.

9. Pesticide Chemistry. Crop protection, Public health, Environmental safety. Ed. by Ohkawaa H., Miyagawa H., Lee P.W. Verlag, WILEY-VCH, 2007: 497 p.

10. S.C. Wendelken, M.V. Bassett, T.A. Dattilio, and B.V. Pepich, D.J. Munch. Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and fast gas chromatography with electron capture detection. Method 515.4, Revision 1.0 (2000). Technical support Center Office of ground water and drinking water U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OHIO 45268. Available at: http://www.ssi.shimadzu.com/industry/methods/m_515_4.pdf.

11. The Pesticide Manual. 14th Edition, Editor C. MacBean, BCPS, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK. 2017.

Сведения об авторах: Горячева Людмила Владимировна – кандидат биологических наук, научный сотрудник ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана» Роспотребнадзора, отдел аналитических методов контроля, analyt1@yandex.ru; Егорченкова Ольга Евгеньевна – научный сотрудник ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана» Роспотребнадзора, отдел аналитических методов контроля.