

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ЛАБОРАТОРНОМУ КОНТРОЛЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕРБИЦИДОВ НА ОСНОВЕ 2,4-Д В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Л.В.Горячева

Федеральный научный центр гигиены им.Ф.Ф.Эрисмана
Роспотребнадзора, г. Мытищи

Представлены методические аспекты применения капиллярной газовой хроматографии с электронозахватным и масс-мелективным детектированием при определении 2,4-Д в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва). Показаны метрологические параметры методов. Методы использованы на практике при установлении экспозиционных уровней при применении 2,4-Д, а также при проведение мониторинговых гигиенических исследований по изучению возможности загрязнений почвы и водоемисточников хозяйственно-питьевого назначения.

Ключевые слова: лабораторный контроль, методические подходы, гербициды, окружающая среда.

Интенсивное ведение сельскохозяйственных работ традиционно связано с использованием химических средств защиты растений – пестицидов. 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) - самый известный и широко применяемый гербицид в практике защиты растений. Следует отметить, что в 50-60-е годы прошлого столетия гербицидные препараты на ее основе не имели аналогов, что вызвало накопление 2,4-Д в различных объектах окружающей среды.

На первых этапах 2,4-Д оценивалась как безопасное соединение для организма животных и человека, но впоследствии появились научные данные о ее возможном неблагоприятном влиянии, в связи с чем вещество было отнесено к потенциально опасным, его производство и применение в различных странах снижено, а в некоторых запрещено.

По своим физико-химическим свойствам 2,4-Д является стабильным соединением, ее остаточные количества обнаруживаются в течение длительного периода после применения, в связи с чем она считается глобальным загрязнителем.

Материалы и методы

Возможное объяснение обнаружения остаточных количеств 2,4-Д в объектах окружающей среды, отчасти, можно связать с несовершенством существующих ранее методов. Этот аспект наряду с установлением более жестких гигиенических нормативов в объектах окружающей среды потребовал создания новых методов аналитического контроля.

Изложенное выше определяет необходимость проведения мониторинговых исследований уровней 2,4-Д в объектах окружающей среды (вода, почва), одним из разделов которых является аналитический блок, включающий применение современных методов.

Анализ аналитической базы по определению остаточных количеств 2,4-Д кислоты и ее эфиров показал, что известные методы не обеспечивают контроль

гигиенических нормативов для атмосферного воздуха – одной из важнейших сред обитания человека, вносящей большой вклад в обеспечение санитарно-гигиенического благополучия населения.

Производство препаратов на основе солей и эфиров 2,4-Д, применение их в сельском хозяйстве, обуславливает потребность в создании методов измерения их концентраций в объектах окружающей среды – воде, почве, воздухе.

Кроме того, до настоящего времени аналитические методы определения пестицидов не включали разделы по определению остаточных количеств веществ в смывах с кожных покровов работающих.

Обладая низкой растворимостью 2,4-Д редко присутствует в препаративных формах в виде кислоты, преобладают более растворимые формы, такие, как щелочные и аминные соли, а также эфиры.

В задачи данного исследования входили:

- разработка методов измерения концентраций 2,4-Д кислоты и ее эфиров в атмосферном воздухе, а также установления уровней эфиров 2,4-Д в воздухе рабочей зоны и в смывах с кожи при применении препаратов в сельском хозяйстве, учитывающих физико-химические свойства веществ и обеспечивающих контроль гигиенических нормативов;

- создание метода определения остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве, с применением современных подходов - капиллярной газожидкостной хроматографии в сочетании с электрозахватным и масс-селективным детекторами, которые обеспечивают максимально достоверные показатели.

Результаты и их обсуждения

На основе изучения агрегатного состояния 2,4-Д кислоты и ее эфиров обосновано, что значимым с учетом установленных гигиенического норматива (их ОБУВ в атмосферном воздухе – $0,0001 \text{ мг/м}^3$) является присутствие веществ, как в виде аэрозоля, так и паров.

Имеющийся метод определения 2,4-Д кислоты в воздухе рабочей зоны учитывает отбор лишь аэрозольной фракции вещества и в связи с этим не приемлем для определения вещества в атмосферном воздухе, поскольку на основе теоретических расчетов, исходя из давления паров 2,4-Д ($1,82 \cdot 10^{-2} \text{ мПа}$, при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), молекулярной массы (221), возможная концентрация парообразной фракции в воздухе, обусловленная естественной летучестью данного соединения, составляет $0,0018 \text{ мг/м}^3$, и при отборе только аэрозольной фракции для обнаружения 0,8 ОБУВ ошибка измерения существенно превысит величину, регламентированную ГОСТом 12.1.005-88.

При создании нового метода измерения концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе, была учтена необходимость отбора и парообразной фракции вещества.

Отбор проб 2,4-Д кислоты и эфиров (аэрозольной и паровой фракции) осуществляется на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана ППУ ПЕНОР-301. Экстракцию 2,4-Д кислоты с фильтров («синяя лента» и пенополиуретан) проводят смесью этанол-вода (9:1, по объему), эфиры извлекают смесью гексан-ацетон (9:1, по объему), смыв препаратов на основе эфиров 2,4-Д с кожных покровов - этиловым спиртом.

Измерение концентраций 2,4-Д базируется на методе капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата (ЭЗД) после дериватизации кислоты в бутиловый эфир (2% раствором серной кислоты в н-бутаноле при нагревании). Данная стадия пробоподготовки дополняет

аналитическую базу и для ряда случаев является наиболее приемлемой с точки зрения полноты извлечения. Метод включает определение 2,4-Д, присутствующей в воздухе в виде свободной кислоты и ее солей. Достигнутый предел обнаружения для атмосферного воздуха населенных мест – $0,00008 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 125 дм^3 воздуха, средняя полнота извлечения 84,7%).

Для установления уровней 2-этилгексилового эфира 2,4-Д применяли метод капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электрозахватным детектором (ЭЗД). Предел обнаружения: воздух рабочей зоны – $0,05 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 2 дм^3 воздуха), смывы с кожных покровов операторов – $0,05 \text{ мкг/смыв}$, атмосферный воздух – $0,00008 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 125 дм^3 воздуха), средняя полнота извлечения с фильтров – 88,37 %, с поверхности кожи – 86,77 %.

Таким образом, к положительным эффектам разработки в данном направлении может быть отнесено упрощение метода измерения концентраций 2,4-Д за счет нахождения путей исключения стадии переэкстракции, а также оптимизация аналитического контроля при переходе на способ капиллярной хроматографии в определении эфиров в воздухе рабочей зоны.

Рассмотрены аспекты определения остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве при ее применении в виде солей, которые являются нелетучими соединениями и не могут быть детектированы методом газожидкостной хроматографии. Исходя из этого в пробоподготовку включена стадия перевода солей в кислотную форму с последующим этапом получения бутилового эфира, как наиболее приемлемой формы для ГЖХ-идентификации.

Предложенный способ пробоподготовки образцов воды включает экстракцию действующего вещества из подкисленной соляной кислотой образца ($\text{pH}=2$) трет-бутилметилловым эфиром, стадии очистки полученного экстракта путем перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями (трет-бутилметилловый эфир – 3% раствор бикарбоната натрия – гексан – трет-бутилметилловый эфир) и бутилирование (дериватизация кислоты в бутиловый эфир при нагревании с 2% раствором серной кислоты в н-бутаноле).

Измерению концентраций 2,4-Д в воздушно-сухих образцах почвы предшествует смачивание их небольшим количеством воды, подкисление соляной кислотой, экстракция ацетоном, вакуумная фильтрация, очистка в системе несмешивающихся растворителей, аналогичная пробоподготовке воды.

Достигнутые метрологические характеристики: предел обнаружения в воде – $0,0002 \text{ мг/дм}^3$ (объем аналитической пробы $0,5 \text{ дм}^3$, средняя полнота извлечения – 86,4 %), в почве – $0,01 \text{ мг/кг}$ (масса анализируемого образца = 20 г, средняя полнота извлечения – 82,8 %), что составляет 0,1 от гигиенических нормативов (ПДК в почве – $0,1 \text{ мг/кг}$, ПДК в воде водоемов – $0,002 \text{ мг/дм}^3$).

В проведенной разработке существенным является обоснование возможности замены диэтилового эфира, который является наркотическим веществом, на трет-бутилметилловый эфир в пробоподготовке при сохранении высоких аналитических характеристик.

Кроме того, хроматографирование с масс-селективным детектором позволяет четко идентифицировать хроматографический пик вещества при анализе многокомпонентной смеси.

Одним из разделов работы являлось изучение возможного превращения этилгексилового эфира 2,4-Д в кислоту в атмосферном воздухе. Исходя из данных, полученных в натуральных условиях (при применении препаратов на основе

этилгексильных эфиров 2,4-Д) установлено отсутствие трансформации эфира в кислоту в воздухе, что позволило констатировать полноту физико-химического лабораторного контроля действующих веществ в воздушной среде, а также в смывах с кожных покровов при анализе только эфиров 2,4-Д.

Выводы

Разработанные методы измерения концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе, ее этилгексильных эфиров в воздушной среде и смывах, остаточных количеств 2,4-Д в воде оформлены в виде МУК и утверждены в установленном порядке. Метод по определению остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве используется как базовый в масштабных мониторинговых исследованиях по изучению условий безопасного применения препаратов на основе 2,4-Д.

METHODICAL APPROACHES TO THE LABORATORY CONTROL OF RESIDUES OF HERBICIDES ON A BASIS 2,4-D IN THE ENVIRONMENT

L. Goryacheva

Methodical aspects of application of a capillary gas chromatography with ECD and MSD at definition 2,4-D in objects of environment (air, water, soil) are presented. Metrological parameters of methods and their practical importance are shown at an establishment of exposition levels at application 2,4-D, and also at carrying out of monitoring hygienic researches on studying of possibility of pollution by herbicide of soil and water sources.

Key words: laboratory control, methodical approaches, environment

Горячева Людмила Владимировна – младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля «ФГУН Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»; analyt1@yandex.ru