

НЕДЫХАЛОВА Анастасия Дмитриевна,

магистрант,

ЖУКОВА Елена Николаевна,

магистрант,

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева»,*

г. Самара, Россия

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

Для усовершенствования методики определения остаточных количеств шести хлорорганических пестицидов – 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (4,4'-ДДТ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана (4,4'-ДДД), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилена (4,4'-ДДЭ), α -гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ), β -гексахлорциклогексана (β -ГХЦГ), γ -гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) – методом газовой хроматографии, предложено использование ультразвукового воздействия на этапе пробоподготовки. Также, проведено сравнение экстрагирующей способности двух растворителей – этилацетата и гексана, применяемых для извлечения хлорорганических пестицидов.

Ключевые слова: *хлорорганические пестициды, ультразвук, экстракция, экстрагент, газовая хроматография.*

Из-за своей канцерогенности, тератогенности и мутагенности, использование хлорорганических пестицидов запрещено в большинстве стран. Этот вид пестицидов является одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Остаточные количества сохраняются в течение длительного времени и трудно разлагаются. После попадания в человеческий организм через пищевую цепь, эти соединения накапливаются и наносят значительный вред печени, почкам и нервной системе [1, с. 279]. Поэтому, исследователи уделяют особое внимание стойким хлорорганическим пестицидам и, прежде всего, ДДТ и гексахлорциклогексану (ГХЦГ) [2, с.141].

Для определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов наиболее широко применяют хроматографические методы анализа. Одним из важнейших этапов в определении пестицидов является процесс экстракции. Чаще всего в качестве экстрагентов для извлечения пестицидов из пищевых продуктов используют этилацетат, гексан, ацетон, бензол и т.д.

Задача любого процесса экстракции заключается в том, чтобы экстрагент с как можно меньшими препятствиями преодолевал мембранные преграды клеток и максимально извлекал ценные вещества растительного сырья. Технология экстракции разнообразна, что обусловлено широким набором экстрагентов и различных способов ведения процесса [3, с. 42].

Одним из наиболее перспективных методов интенсификации экстрагирования растительного сырья является применение ультразвука. Ультразвуковой способ экстрагирования позволяет значительно сократить длительность процесса и обеспечить более полное извлечение веществ.

Целью настоящей работы является сравнение полноты извлечения остаточных количеств хлорорганических пестицидов – 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ, α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ – из яблок гексаном и этилацетатом, а также сравнение методов пробоподготовки с использованием ультразвука и без ультразвука.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Испаритель ротационный ИР-1 ЛТ (Labtex), газовый хроматограф Хроматек-Кристалл 5000.2 с электронно-захватным детектором, колонка капиллярная с неподвижной фазой состава 5% - дифенил/95% - диметилполисилоксан, ультразвуковой генератор.

Реактивы. Использовали стандартные образцы пестицидов: 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ, α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ. Для экстракции использовали гексан хч (Вектон) и этилацетат хч (Химреактив), для очистки экстракта – концентрированную серную кислоту и 1%-ный раствор бикарбоната натрия. Исходные стандартные растворы пестицидов готовили в гексане.

Пробоподготовка. В яблоки был введен раствор, состоящий из смеси пестицидов различной концентрации. В четыре конические колбы емкостью 250 мл

вносили навески измельченного образца массой по 25 г, две из них заливали 100 мл этилацетата, другие две – 100 мл гексана. Содержимое колб перемешивали в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. После чего колбу с этилацетатом и колбу с гексаном подвергли воздействию ультразвуковых волн.

Экстракт декантировали в круглодонную колбу, пропуская через слой безводного сернокислого натрия, и концентрировали с помощью ротационного испарителя досуха при температуре водяной бани 40-45 °С. Затем была проведена очистка экстракта концентрированной серной кислотой и 1%-ным раствором бикарбоната натрия.

Сухой очищенный остаток растворяли в колбе, внося пипеткой 1 мл гексана. 1 мкл раствора вводили в испаритель газового хроматографа и анализировали в условиях, указанных в таблицах 1-2.

Пестициды идентифицировались по временам удерживания (таблица 3), а их количественное определение проводилось методом абсолютной градуировки по высотам пиков.

Таблица 1. Условия проведения хроматографирования для α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ

Параметр	Колонка капиллярная
Неподвижная фаза	5% - дифенил / 95% - диметилполисилоксан
Длина колонки (м) и внутренний диаметр (мм)	30×0,32
Температура колонки, °С	150
Температура испарителя, °С	230
Температура детектора, °С	290
Скорость потока газа-носителя, мл/мин	1,50
Объем вводимой пробы, мкл	1

Таблица 2. Условия проведения хроматографирования для 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ

Параметр	Колонка капиллярная
Неподвижная фаза	5% - дифенил / 95% -

	диметилполисилоксан
Длина колонки (м) и внутренний диаметр (мм)	30×0,32
Температура колонки, °С	230
Температура испарителя, °С	230
Температура детектора, °С	290
Скорость потока газа- носителя, мл/мин	1,50
Объем вводимой пробы, мкл	1

Таблица 3. Времена удерживания пестицидов

Компонент	Время удерживания, мин
α-ГХЦГ	13,45
β-ГХЦГ	14,23
γ-ГХЦГ	14,51
4,4'-ДДЭ	22,36
4,4'-ДДД	25,21
4,4'-ДДТ	28,43

Результаты проведенного исследования, представленные в таблице 4, показали, что применение ультразвука значительно повышает извлекаемость хлорорганических пестицидов. Это связано с тем, что воздействие ультразвуковых волн нарушает пограничный диффузионный слой, улучшает проникновение экстрагента в образец. В результате сырьё набухает гораздо быстрее, возникают турбулентные и вихревые потоки, способствующие переносу масс, растворению веществ, что приводит к значительному ускорению процесса и более полному переходу пестицидов из яблок в экстрагент.

Хотелось бы отметить, что при экстракции гексаном с применением ультразвука 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД извлекались в немного большей степени, чем при использовании этилацетата без ультразвукового воздействия. Но, в целом, большее содержание пестицидов было найдено при экстракции этилацетатом. При извлечении гексаном без воздействия ультразвуковых волн было обнару-

жено значительно меньшее количество хлорорганических пестицидов, чем в остальных вариантах экстракции.

Таблица 4. Результаты определения хлорорганических пестицидов в яблоках

Компонент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл			
		Экстракция этилацетатом с применением ультразвука	Экстракция этилацетатом без применения ультразвука	Экстракция гексаном с применением ультразвука	Экстракция гексаном без применения ультразвука
α -ГХЦГ	1,157	1,007	0,888	0,820	0,677
β -ГХЦГ	0,796	0,703	0,697	0,650	0,512
γ -ГХЦГ	1,222	1,091	0,961	0,871	0,742
4,4'-ДДЭ	1,486	1,233	1,018	1,077	0,980
4,4'-ДДД	1,488	1,251	0,994	1,105	1,030
4,4'-ДДТ	0,895	0,757	0,650	0,631	0,544

Сравнение гексана и этилацетата в качестве экстрагентов показало, что более подходящим растворителем для извлечения 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ, α -ГХЦГ, β -ГХЦГ и γ -ГХЦГ является этилацетат. Применение ультразвука позволило увеличить степень извлечения пестицидов.

Таким образом, предложенный вариант газохроматографического определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов может быть использован для определения содержания пестицидов в других фруктах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потороко, И.Ю., И.В. Калинина, И.В. Перспективы использования ультразвукового воздействия в технологии экстракционных процессов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2014. – Том 2. – № 1. – С. 42.
2. Lijun Wu, Yewei Zhu, Xianghong Hao, Shengfeng Ye, Qianqian Li, Shungeng Min. Determination of organochlorine pesticide residues in rice by gas chromatography-mass spectrometry following directly suspended droplet microextraction // Журнал аналитической химии. – 2014. – Том 69. – №3. – С. 279.

3. Normatova S.A. Hygienic assessment of persistent organochlorine pesticides in milk products // European science review. 2016. № 3-4. P 141.