

4. Требования к питанию населения: нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Республики Беларусь: санитарные нормы и правила: утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 20.11.2012 г. № 180. – Минск, 2012. – 43 с.
5. *Тырсин, Ю. А.* Микро- и макроэлементы в питании / Ю. А. Тырсин, А. А. Кролевец, А. С. Чижик. – М.: ДеЛи плюс, 2012. – 224 с.
6. *Борисова, О. О.* Питание спортсменов: зарубежный опыт и практические рекомендации / О. О. Борисова. – М.: Советский спорт, 2007. – 132 с.
7. *Колеман, Э.* Питание для выносливости / Э. Колеман; под ред. Б. Смолянского, В. Лифляндского. – Мурманск: «Тулома», 2005. – 192 с.
8. *Ермолаева, Г. А.* Технология и оборудование производства пива и безалкогольных напитков: Учеб. для нач. проф. образования / Г. А. Ермолаева. – М.: «Академия», 2000. – 416 с.
9. Технологические инструкции по производству безалкогольных напитков и кваса. – М.: «Легкая и пищевая промышленность», 1984. – 216 с.

Рукопись статьи поступила в редакцию 01.02. 2017

L. A. Melnikova, K. S. Ryabova

A STUDY OF THE INFLUENCE OF COMPONENT COMPOSITION ON THE OSMOLALITY OF ISOTONIC SOFT DRINKS

The dependences of the component composition of new types of soft drinks with isotonic properties, designed to increase the health and stamina of people leading an active way of life, and osmolality. Determined by the rational ratio of the components in which beverages have izotonicnosti and acceptable taste.

УДК 613.31:543.3

Разработана и валидирована высокочувствительная методика определения содержания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевой и бутилированной воде. Методика позволяет проводить анализ содержания данного вещества на уровне концентраций, регламентируемых санитарно-гигиеническими требованиями Республики Беларусь. Методика отличается экспрессностью и высокой точностью. Предел определения составляет 0,5 мкг/дм³. Повторяемость методики составляет 15,8%; внутрिलाбораторная воспроизводимость – 12,52%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4-Д В ПИТЬЕВОЙ И БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

**РУП «Научно-практический центр гигиены»,
г. Минск, Республика Беларусь**

*Л. С. Ивашкевич, кандидат технических наук, заведующий лабораторией
хроматографических исследований;*

*Т. В. Ковшова, ведущий химик лаборатории хроматографических исследований;
О. Н. Вашкова, научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований*

Одним из самых известных средств для борьбы с сорными растениями является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д). В основном она используется в виде эфиров, щелочных солей и солей с аминами. В середине прошлого столетия препараты на основе 2,4-Д не имели аналогов. Широкое использование 2,4-Д, а также ее стабильность привели к тому, что она в настоящее время является глобальным загрязнителем. Вначале 2,4-Д относили к безопасным ве-

ществам для организма человека. В настоящее время установлено, что препараты на основе 2,4-Д относятся ко 2 классу опасности для человека и 3 классу опасности для пчел, поэтому ее производство во многих странах запрещено или ограничено. В связи с токсичностью данного вещества его содержание в питьевой воде, воздухе, почве, пищевой продукции, кормах должно контролироваться [1-2]. Существует большое количество методов определения 2,4-Д [3-9]. Все методы основаны на экстракции пестицида органическим растворителем, очистке экстракта и определении 2,4-Д методом газовой или жидкостной хроматографии. По сравнению с высокоэффективной жидкостной хроматографией метод газовой хроматографии отличается более высокой чувствительностью, однако при определении необходима стадия дериватизации для получения более подвижных, летучих соединений. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии [9] предпочтителен для анализа питьевой воды, норматив содержания 2,4-Д в которой составляет 30 мкг/м³, для анализа бутилированной воды необходимо проводить концентрирование, что удлиняет и усложняет анализ. В настоящее время для определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевой и бутилированной воде аккредитованными лабораториями республики широко используется методика, изложенная в Методических указаниях [4], разработанная в 1976 г. Согласно данному документу, методика определения основана на экстракции 2,4-Д из подкисленной пробы воды органическим растворителем и последующем определении метилового эфира 2,4-Д газохроматографическим методом с использованием набивной колонки.

Данная методика имеет ряд существенных недостатков.

Нижний предел определения 2,4-Д в воде методом газожидкостной хроматографии составляет 2,0 мкг/дм³, тогда как согласно СанПиН «Гигиенические требования к питьевой воде, расфасованной в ёмкости» ПДК 2,4-Д в питьевой воде, расфасованной в емкости, составляет 1,0 мкг/дм³.

Используемый для экстракции диэтиловый эфир представляет собой очень подвижную, летучую, легко воспламеняющуюся жидкость, разлагающуюся под действием света, тепла, воздуха и влаги с образованием токсичных веществ. Помимо этого, образование метилового эфира 2,4-Д, согласно методике [4], связано с получением диазометана из нитрозометилмочевины. Диазометан токсичен при вдыхании и контакте с глазами и кожей, а также может детонировать при контакте с острыми гранями твёрдых предметов, в частности, с трещинами в стекле и шлифованными поверхностями.

В связи с вышеизложенным возникла необходимость модификации методики [4] для повышения ее чувствительности.

Цель данного исследования – разработка высокочувствительной методики определения 2,4-Д в питьевой и бутилированной воде.

Материалы и методы исследования. Исследования проведены с использованием газового хроматографа Agilent 6890 с детектором электронного захвата и капиллярной колонкой HP-5 (30мЧ0,32ммЧ0,25мкм).

Объектами исследования явились образцы питьевой воды, подкисленной до рН=1–3, с внесенным определенным количеством 2,4-Д, и образцы питьевой воды.

В работе использовали органические растворители (н-бутанол, гексан, хлористый метилен, метанол) и химические реактивы (натрия гидрокарбонат, кислоту серную концентрированную, кислоту соляную). Все реактивы квалификации не ниже хч («химически чистый»).

Результаты и их обсуждение. В качестве экстрагента нами предложено использовать вместо диэтилового эфира хлористый метилен, который широко применяется в лабораториях как экстрагент в связи с его высокой способностью растворять многие органические вещества, лёгкостью удаления, относительно малой токсичностью, дешевизной. Для того чтобы исключить работу со взрывоопасными веществами, стадию метилирования предложено заменить на бутилирование. Разработаны условия хроматографирования: температура испарителя, температура детектора, давление потока газа-носителя, в качестве которого используется гелий, и определено время выхода пика 2,4-Д.

Суть предлагаемой методики заключается в следующем: 1 дм³ исследуемой пробы воды помещают в делительную воронку, подкисляют соляной кислотой до рН=1–3 (контроль по бумаге индикаторной универсальной) и экстрагируют 2,4-Д тремя порциями хлористого метилена (100, 50 и 50 см³), встряхивая каждый раз воронку в течение 10 минут. Объединенную органическую фазу переносят в делительную воронку, прибавляют 50 см³ 5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия и встряхивают в течение 10 минут. Экстракцию 2,4-Д раствором гидрокарбоната натрия порциями по 50 см³ каждая повторяют еще дважды.

Объединенный водный раствор переносят в делительную воронку, дважды промывают гексаном порциями по 50 см³, встряхивая в течение 5 минут. Верхний гексановый слой отбрасывают, а водный раствор подкисляют соляной кислотой до рН=1–3 (контроль по бумаге индикаторной универсальной) и экстрагируют 2,4-Д трижды хлористым метиленом порциями по 50 см³, встряхивая воронку в течение 10 минут. Объединенный экстракт переносят в круглодонную испарительную колбу, растворитель удаляют на ротационном вакуумном испарителе до объема 1-2 см³ и количественно переносят в стеклянный флакон. Растворитель из стеклянного флакона удаляют досуха током аргона.

К сухому остатку в стеклянных флаконах добавляют 1 см³ двухпроцентного раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле, закрывают плотно завинчивающейся крышкой и проводят бутилирование в течение 60 минут в сушильном шкафу при 100 °С. Стеклянные флаконы охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20-25 см³ дистиллированной воды, 2 см³ гексана. Смесь интенсивно встряхивают и после разделения фаз аликвоту 2 мм³ из верхнего гексанового слоя вводят в испаритель хроматографа при следующих условиях:

температура испарителя	260 °С
температура детектора	300 °С
давление потока газа-носителя, гелий	150 кПа
время анализа	9,6 мин
время выхода 2,4-Д	4,02 мин

Полученные хроматограммы обрабатывают путем измерения площадей пиков.

Типичная хроматограмма 2,4-Д приведена на рис. 1.

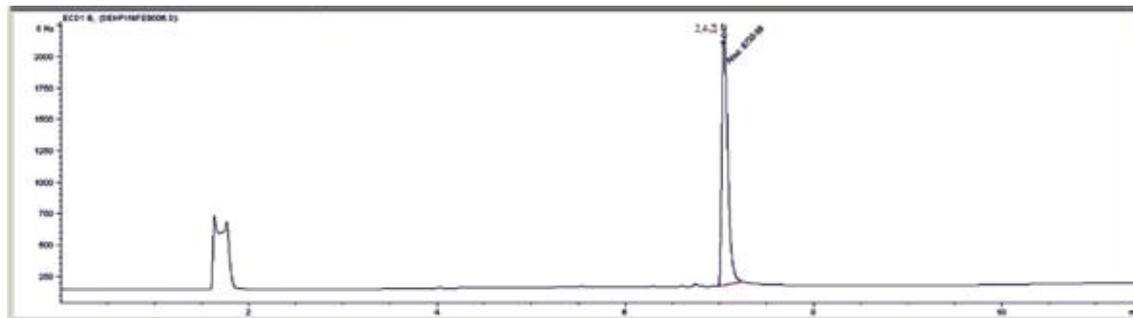


Рис. 1. Типичная хроматограмма 2,4-Д

Для получения результата измерений концентраций 2,4-Д в питьевой воде проводят анализ двух параллельных проб. Концентрацию 2,4-Д, содержащуюся в пробе питьевой воды, рассчитывают по градуировочным зависимостям.

Минимально детектируемое количество 2,4-Д составляет 0,5 нг.

Для построения градуировочного графика использовали основной раствор 2,4-Д в метаноле с концентрацией 10 мкг/см³. В пробы дистиллированной воды объемом 1,0 дм³ вносили 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,5 см³ основного раствора для получения конечных концентраций 2,4-Д в градуировочных растворах: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 15,0 мкг/дм³ соответственно. Полученные градуировочные растворы проанализированы по вышеописанной методике. Градуировочный график представлен на рис. 2.

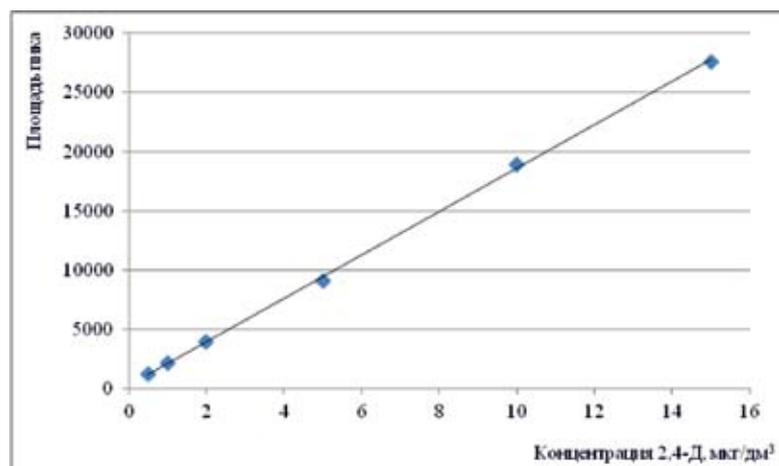


Рис. 2. Градуировочный график

Из рис. 2 видно, что градуировочный график подчиняется зависимости $Y = bx$ и имеет линейную зависимость высоты (площади) пика от концентрации 2,4-Д в диапазоне от 0,5 до 15,0 мкг/дм³.

Для подтверждения пригодности методики проведены валидационные испытания в диапазоне концентраций от 0,5 до 15,0 мкг/дм³ в соответствии с [10]. Установлены пределы повторяемости σ и промежуточной прецизионности R , которые составляют 15,8 % и 12,52 % соответственно. Чувствительность методики составляет 0,5 мкг/дм³.

При проведении анализа образцов воды на содержание 2,4-Д часто наблюдается значительное содержание этого вещества в контрольном образце, что может свидетельствовать о недостаточной чистоте используемых реактивов или о загрязнении образца в процессе анализа, состоящего из большого количества стадий.

Для бутилированной воды нами было предложено отказаться от стадий очистки (реэкстракция гидрокарбонатом натрия и очистка реэкстракта гексаном) и проводить бутилирование непосредственно после экстракции хлористым метиленом. При использовании данного изменения методики в контрольном образце не обнаруживалось пиков на месте удерживания 2,4-Д.

Для подтверждения возможности использования разработанного метода были проведены сравнительные исследования по методике [4] и по разработанной методике по принципу «вне-сено – найдено». Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительные исследования содержания 2,4-Д в образцах бутилированной воды

Внесено	Содержание 2,4-Д, мкг/дм³			Сходимость, %	
	Методика [4]	Разработанная методика		с очисткой	без очистки
		с очисткой	без очистки		
10,0	8,5±2,3	9,1±1,4	9,4±1,5	6,8	10,1
1,0	0,81±0,21	0,92±0,15	0,97±0,15		

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, разработанная методика имеет хорошую сходимость с методикой [4] и больший процент извлечения 2,4-Д. Таким образом, для бутилированной воды возможно использование методики без дополнительной очистки экстракта, что значительно снижает время проведения анализа.

По разработанной методике был проведен анализ 100 образцов бутилированной и питьевой воды. Все исследованные образцы соответствовали гигиеническим требованиям к питьевой воде по содержанию 2,4-Д. Около 10 % образцов содержали 2,4-Д до 0,9 мкг/см³, в остальных образцах пестицида на уровне чувствительности методики обнаружено не было.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана и валидирована высокочувствительная методика определения содержания 2,4- дихлорфеноксиуксусной кислоты

в бутилированной и питьевой воде, которая позволяет проводить анализ содержания данного вещества на уровне концентраций, нормируемых санитарно-гигиеническими требованиями Республики Беларусь. Методика отличается экспрессностью и высокой точностью, установлены метрологические характеристики: повторяемость и промежуточная прецизионность, которые составили 15,8 и 12,52 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. СанПиН 10-124 РБ 99. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»: утв. постановлением Гл. гос. сан. врача Респ. Беларусь от 19.10.1999 г. № 46, с изменениями, утв. постановлением Гл. гос. сан. врача Респ. Беларусь от 26.03.2002 г. № 16. – Мн., 2000. – С. 6–108.
2. Санитарные нормы и правила «Требования к питьевой воде, расфасованной в емкости»: утв. постановлением МЗ РБ от 15.12.2015г № 123, с изменениями, утв. постановлением МЗ РБ от 22.11.2016 г. № 120.
3. Методические указания по измерению концентраций 2,4-Д в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом. Утв. МЗ СССР 01.06.1986 г. № 4122-86
4. Методические указания по определению 2,4-Дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в воде, почве, фураже, продуктах питания растительного и животного происхождения хроматографическими методами: утв. МЗ СССР 20.12.1976г № 1541-76 // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Том 2. – М.: ВО «Агропромиздат», 1992. – С.121-135.
5. Методические рекомендации по определению 2,4-Д и аминной соли 2,4-Д в почве методом газожидкостной хроматографии: утв. 08.06.87 № 4383-87 // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Т. 1. – М.: ВО «Колос», 1992. – С.107-134.
6. Методические указания. Определение 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: утв. Гл. гос. сан. врачом РФ от 01.01.2003г № 4.1.1132-02 // Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. – Выпуск 1. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 140 с.
7. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples liquid chromatographic analysis / O. P. de San Mladic [et al.] // Talanta. – 2003. – Vol. 60, iss. 1. – P. 115-121.
8. Халаф, В. А. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных объектах окружающей среды / В. А. Халаф, В. О. Турчин, В. Н. Зайцев // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т.4, № 1. – С.67–72.
9. ГОСТ 31941-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания 2,4-Д. – Введ. 01.11.2016. – М.: Стандартином, 2012. – 24 с.
10. СТБ ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – Введ. 01.07.2003. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 56 с.

Рукопись статьи поступила в редакцию 25.02. 2017

L. S. Ivashkevich, T. V. Kovshova, O. N. Vashkova

DETERMINATION OF 2,4-D IN DRINKING AND BOTTLED WATER

The highly sensitive method of determining the content of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in drinking and bottled water has been. The method allows to carry out an analysis of content of that substance according to the level of normative values Republic of Belarus. The method is characterized by its rapidity and high precision. The limit of detection is 0,5 mcg/dm³. The repeatability is 15,8 %; intralaboratory reproducibility – 12,52 %.