



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62168 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 33/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ФУНГІЦИДІВ КЛАСУ АЦИЛАЛАНІНІВ У ПОВІТРІ

1

2

(21) u201102509

(22) 03.03.2011

(24) 10.08.2011

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) БАРДОВ ВАСИЛЬ ГАВРИЛОВИЧ, БОРИСЕНКО АНДРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, ОМЕЛЬЧУК СЕРГІЙ ТИХОНОВИЧ, ГИРЕНКО ТЕТЯНА ВАЛЕРІЇВНА, МАРУЖЕНКО ГАЛИНА ІВАНІВНА, ВАВРІНЕВИЧ ОЛЕНА ПЕТРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ О.О. БОГОМОЛЬЦЯ

(57) Спосіб визначення фунгіцидів класу ацилаланінів у повітрі, що включає підготовку проб повітря

до екстракції, проведення екстракції, концентрування та власне хроматографування, який **відрізняється** тим, що проводять одночасне хроматографування беналаксилу-М та валіфеналу в тонкому шарі силіказолу на пластинках "Сорбфіл" в суміші гаксан-ацетон (4+1, об.+об.) для чіткого розходження піків речовин (беналаксилу-М та валіфеналу), що знаходяться в одній пробі, після отримання хроматограм вивчають піки кожної речовини, ідентифікують за часом утримання і визначають їх кількість за площею піків.

Корисна модель належить до медицини, а саме – до виробничої токсикології, і може бути використана для одночасного визначення залишкових кількостей фунгіцидів класу ацилаланінів у одній пробі агрохімічними, екологічними, санітарно-епідеміологічними службами для контролю за вмістом беналаксилу-М та валіфеналу у повітрі.

Ацилаланіни, як і інші пестициди, є біологічно високоактивними сполуками, які свідомо і цілеспрямовано розповсюджуються людиною в навколишньому середовищі, що неминуче призводить до забруднення об'єктів навколишнього середовища їх залишковими кількостями [1]. Токсичні речовини, які знаходяться в газоподібному стані, а також у вигляді аерозолу та пилу, проникають в організм через органи дихання. Інгаляційний шлях надходження токсичних речовин в організм людини є провідним [2]. Для достовірної оцінки інгаляційного ризику небезпечного впливу нових хімічних засобів захисту рослин необхідна розробка методів якісного та кількісного визначення пестицидів у повітрі [3].

Серед фунгіцидів класу ацилаланінів (табл. 1) на території України з'явилися нові препарати Фантік М з.п. та Валіс М в.г на основі діючих речовин беналаксил-М (метил-Н-фенілацетил-Н-2,6-ксиліл-Д-аланінат) та валіфенал (R,S-β-аланін-М-[(1-метилетокси)карбоніл]-L-валіл-3-(4-хлорфеніл) метиловий ефір). В той же час у сільськогосподарській практиці широко застосовуються суміші пре-

паратів одного хімічного класу або різних хімічних класів. Саме тому актуальним є питання розробки способу, що дозволить одночасно визначити беналаксил-М та валіфенал у одній пробі повітря.

Для контролю за дотриманням гігієнічних нормативів беналаксилу-М та валіфеналу у повітрі раніше були розроблені аналітичні методи визначення кожної речовини окремо: беналаксилу-М методом газорідинної хроматографії та валіфеналу методом високоефективної рідинної хроматографії.

Відомий спосіб визначення беналаксилу-М у повітрі шляхом газорідинної хроматографії [5] та валіфеналу методом високоефективної рідинної хроматографії, який обраний нами як прототип. Але за допомогою цього способу не можна одночасно ідентифікувати кожну діючу речовину класу ацилаланінів з суміші в одній пробі, оскільки не встановлені умови хроматографування, а можна визначати тільки по одному фунгіциду даного класу.

Задачею корисної моделі є одночасне визначення залишкових кількостей фунгіцидів класу ацилаланінів (беналаксилу-М та валіфеналу) в одній пробі повітря, що дозволить прискорити час аналізу та знизить вартість виконання досліджень.

Технічний результат, який отримали в результаті вирішення задачі полягає у визначенні метил-Н-фенілацетил-Н-2,6-ксиліл-Д-аланінату та R,S-β-аланін-К-[(1-метилетокси)карбоніл]-L-валіл-3-(4-

(19) UA (11) 62168 (13) U

хлорфеніл) метилового ефіру в одній пробі повітря, шляхом зниження трудомісткості і вартості реактивів, часу виконання вимірювань і зменшення витрат на проведення аналізу.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі, який включає підготовку проб повітря до екстракції, проведення екстракції, концентрування та власне хроматографування, який відрізняється тим, що проводять одночасне хроматографування в тонкому шарі силіказолу на пластинках "Сорбфіл" в суміші гексан-ацетон (4+1, об.+об.) для чіткого розходження піків речовин (беналаксилу-М та валіфеналу), що знаходяться в одній пробі, після отримання хроматограм вивчають піки кожної речовини, ідентифікують за часом утримання і визначають їх кількість за площею піків.

Спосіб здійснюється наступним чином:

Спосіб ґрунтується на екстракції беналаксилу-М та валіфеналу із проб повітря ацетоном та визначенні методом тонкошарової хроматографії. Попередньо, за допомогою аспіраційного пристрою, повітря протягують через паперовий фільтр «синя стрічка», закріплений у фільтроутримувачі, зі швидкістю 0,5 л/хв. протягом 20 хвилин. Після підготовки проби до вимірювання сухий залишок екстракту переносять в градуйовану пробірку за допомогою ацетону (загальний об'єм: 1 мл).

Наступним етапом є визначення вмісту беналаксилу-М та валіфеналу методом тонкошарової хроматографії.

Для підбору оптимальних умов тонкошарової хроматографії беналаксилу-М та валіфеналу було проведено серію лабораторних експериментів.

На першому етапі було здійснено підбір детектуючих реагентів (табл. 2).

Виходячи із отриманих результатів (табл. 2), було встановлено, що найкращий результат дає детектуючий реагент N-галагенування з наступним обприскуванням розчином О-толїдином з KJ.

Враховуючи те, що розділення досліджуваних речовин та коекстрактивних речовин в значній мірі залежить від розчинника, нами була вивчена ефективність цього процесу із застосуванням різних рухомих фаз (табл. 3). У всіх випадках використовували детектуючий реагент N-галагенування з наступним обприскуванням розчином О-толїдином з KJ.

Із таблиці 3 видно, що в системах рухомих розчинників на основі ацетону та гексан-ацетону (1+1, об.+об.) рухомість беналаксилу-М та валіфе-

налу висока (величина R_f знаходиться практично на рівні фронту).

Встановлено (табл. 3), що для розділення беналаксилу-М та валіфеналу найбільш ефективно використовувати пластинку «Сорбфіл» з сумішшю гексан-ацетон (4+1, об.+об.) як рухомих фазу.

Найменша концентрація беналаксилу-М та валіфеналу, яка детектується за допомогою методу тонкошарової хроматографії складає 1 мкг. Кількісне визначення проводили, візуально порівнюючи площі та інтенсивність забарвлення плям.

Розробка і апробація способу одночасного визначення беналаксилу-М та валіфеналу у пробі повітря проводилась в Інституті гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця.

Література:

1. Проданчук М.Г. Основні проблеми токсикології пестицидів і агрохімікатів та їх регламентації в об'єктах навколишнього середовища / М.Г. Проданчук, П.Г. Жмійко, Н.М. Недопитанська // Журнал АМН України. - 2005. - т. 11. - № 4. - с. 753-774.

2. Кірсенко В.В. Стан повітря робочої зони та атмосферного повітря в умовах застосування сучасних пестицидів у сільському господарстві / В.В. Кірсенко, Л.Г. Александрова, В.Ф. Демченко, Т.О. Яструб / «Чистота довкілля в нашому місті»: матеріали Другої Міжнародної конференції, 25-28 травня, 2004 р. - Трускавець.: Хроматографічне товариство України, Трускавець. - 2004. - с. 113-115.

3. Чміль В.Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине / В.Д. Чміль // Современные проблемы токсикологии. - 2002. - № 2. - с. 56-61.

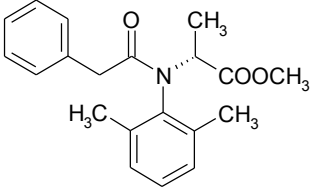
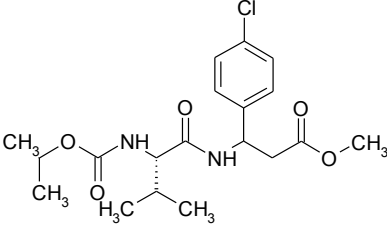
4. Методичні вказівки з визначення беналаксилу-М в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом газорідної хроматографії: МВ № 906-2009 (подано до друку).

5. Qiu J., Wang Q., Zhu W., Jia G., Wang X., Zhou Z. Stereoselective determination of benalaxyl in plasma by chiral high-performance liquid chromatography with diode array detector and application to pharmacokinetic study in rabbits // Chirality. - 2006. - 19(1): 51-5.

6. Методичні вказівки з визначення валіфеналу в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії: МВ № 944-2009 (подано до друку).

Таблиця 1

Спосіб одночасного визначення беналаксилу-М та валіфеналу у повітрі

| Діюча речовина | Хімічна назва за IUPAC | Хімічна формула | Емпірична формула | Молекулярна маса |
|----------------|---|--|------------------------|------------------|
| Беналаксил-М | метил-Н-фенілацетил-Н-2,6-ксиліл-Д-аланінат |  | $C_{20}H_{23}NO_3$ | 325,4 |
| Валіфенал | R,S-β-аланін-N-[(1-метилетокси)карбоніл]-L-валіл-3-(4-хлорфеніл) метиловий ефір |  | $C_{19}H_{27}ClN_2O_5$ | 398,9 |

Таблиця 2

Проявлення беналаксилу-М та валіфеналу різними детектуючими реагентами

| Детектуючий реагент | Опис отриманого результату | | | |
|--|---|---|---|--|
| | Беналаксил-М | | Валіфенал | |
| | Пластика «Sorbfil» | Пластика «Merk» | Пластика «Sorbfil» | Пластика «Merk» |
| Реагент Драгендорфа | Нечіткі плями світло-жовтого кольору на сірому фоні | не проявився | Вузькі білі кільцеподібні плями на сірому фоні | не проявився |
| Нітрат срібла з наступним ультрафіолетовим опроміненням | не проявився | не проявився | не проявився | не проявився |
| N-галагенування з наступним обприскуванням розчином О-толідином з KJ | Плями бузкового кольору на світло-блакитному фоні | Плями білого кольору на сірому фоні | Чіткі кільцеподібні плями темно-синього кольору на світло-блакитному фоні | Кільцеподібні плями блакитного кольору на сірому фоні |
| Бромфеноловий синій + 10 % водний р-н оцтової кислоти | Нечіткі плями білого кольору на жовто-зеленому фоні | Чіткі плями білого кольору на жовто-зеленому фоні | Вузькі кільцеподібні плями білого кольору на жовто-зеленому фоні | Чіткі вузькі кільцеподібні плями білого кольору на жовто-зеленому фоні |

Таблиця 3

Рухомість беналаксилу-М та валіфеналу (Rf) в різних умовах хроматографування

| Система рухомих розчинників (об'ємні співвідношення) | Значення Rf в рухомій фазі | |
|---|----------------------------|-----------|
| | Беналаксил-М | Валіфенал |
| ацетон | фронт | фронт |
| хлороформ | 0,77 | 0,37 |
| гексан-ацетон (1+1, об.+об.) | фронт | фронт |
| гексан-ацетон (4+1, об.+об.) | 0,55 | 0,25 |
| хлороформ-гексан (9+1, об.+об.) | 0,7 | 0,3 |

Примітка: відносна похибка визначення Rf - $\pm 0,05$.