

#### Лекція 4.

### ГРУПА РЕЧОВИН, ЩО ІЗОЛЮЮТЬСЯ ЕКСТРАКЦІЄЮ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ (ПЕСТИЦИДИ)

1. Загальні відомості про пестициди.
2. Класифікація пестицидів
3. Фізико-хімічні властивості, основні закономірності поведінки в організмі, токсична дія груп ХОС і ФОС на організм
4. Методи хіміко-токсикологічного аналізу об'єктів біологічного походження на хлорорганічні і фосфорорганічні сполуки
5. Методи виявлення пестицидів групи ХОС і ФОС

#### 1. Загальні відомості про пестициди.

Народногосподарське значення пестицидів. Негативні чинники впливу пестицидів на людину і довкілля Слово «пестициди» походить від двох латинських слів: *pestis* – зараза, чума; *cido* – вбиваю. Зазначені речовини використовуються для боротьби з різноманітними мікроорганізмами, грибами, комахами, гризунами, бур'янами тощо. Застосування пестицидів у рослинництві сприяє захисту і підвищенню врожайності сільськогосподарських культур. За підрахунками спеціалістів своєчасне проведення заходів щодо захисту рослин дозволяє зберегти з кожного гектара до 2-3 ц зерна, не менше 5 ц рису. Застосування пестицидів сприяє подоланню таких захворювань, як малярія, черевний тиф тощо. Пестициди поряд із позитивними властивостями мають і негативні: вони токсичні для людини і тварин, корисних комах і рослин; деякі накопичуються в навколишньому середовищі, маючи високу стійкість, порушують екологічну рівновагу. У 1939 р. швейцарський біохімік П. Мюллер випадково синтезував наймогутніший інсектицид ДДТ - дихлордифенілтрихлорметилметан. Оброблена ДДТ білизна зберігала інсектицидний ефект після 6-7-разового прання. Ефект обробки засіків і помешкань зберігався до 4 років. Проте поступово захоплення ДДТ стало змінюватися тривогою. Препарат накопичувався в ґрунті, живих організмах, що населяють землю, зберігався в довкіллі понад 10 років. Стали з'являтися стійкі до нього побутові шкідники. Проник ДДТ і в організм людини. У всьому світі зафіксовані випадки гострих і хронічних отруєнь токсичними ефірами фосфорних кислот, тобто органічними сполуками, що містять фосфор. Відзначено випадки смертельних отруєнь хлорофосом, карбофосом, трихлорметафосом, фосфамідом і багатьма іншими пестицидами.

#### 2. Класифікація пестицидів

Існує кілька типів класифікації пестицидів: за призначенням, за характером проникнення до організму, за хімічною структурою, за токсичністю, за стійкістю в навколишньому середовищі. Залежно від призначення існують: інсектициди, фунгіциди, зооциди, акарициди, нематоциди, бактерициди, гербіциди, регулятори росту, дефоліанти, репеленти, атрактанти й т. п. За характером проникнення до організму пестициди

бувають: контактні, дихальні (фуміганти), кишкові, системні. За токсичністю вони діляться на: особливо токсичні (DL50 до 50 мг/кг), високотоксичні (DL50 в межах 50–200 мг/кг), середньотоксичні (DL50 в межах 200–1000 мг/кг), малотоксичні (DL50 - понад 1000 мг/кг).

За стійкістю пестициди бувають: дуже стійкі (період розкладання понад 2 роки), стійкі (6 місяців – 1 рік), помірно стійкі (1–6 місяців), мало- стійкі (1 місяць). За хімічною будовою пестициди поділяють на неорганічні та органічні. Органічні, у свою чергу, – на органічні сполуки, що містять фосфор (ФОС); хлорорганічні (ХОС); похідні карбамінової кислоти; металоорганічні пестициди, наприклад РВП (ртутовмісні пестициди); пестициди на основі природних сполук (піретроїди) та ін. Найзручніша класифікація пестицидів для токсикологічної хімії – це класифікація за хімічною структурою. Зупинимося на стислій характеристиці окремих хімічних груп пестицидів.

3. Фізико-хімічні властивості, основні закономірності поведінки в організмі, токсична дія груп ХОС і ФОС на організм

Хімічна будова. ХОС різноманітні за хімічною будовою, але їх об'єднує наявність атомів хлору в органічній молекулі. Усі ХОС можна поділити на: а) групу дихлордифенілтрихлорметилметану  $\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}_3\text{C}_1$  ДДТ б) групу гексахлорциклогексану (гексахлорану)  $103\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_2\text{C}_1$  ГХЦГ в) групу поліхлорциклодієнів  $\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_1$  гептахлор Фізико-хімічні властивості. ХОС – тверді речовини, які не розчиняються або незначно (слабко) розчиняються у воді, добре – в органічних розчинниках, легкі, дуже стійкі сполуки. Вони не руйнуються при кип'ятінні, навіть у присутності соди. ХОС – ліпідорозчинні неелектроліти. Установлено, що через 7 років після обробки ґрунту в ньому ще зберігається 29 % початкової кількості ХОС, в іншому випадку було визначено 80 % вихідної кількості. ДДТ і деякі інші ХОС можуть зберігатися в ґрунті 10 і більше років. (Стійкість у навколишньому середовищі називають персистентністю). Такі ХОС, як ДДТ, альдрин, дилдрин, заборонені. Заборону на застосування ДДТ у сільському господарстві в колишньому СРСР було введено ще 1968 року.

4. Методи хіміко-токсикологічного аналізу об'єктів біологічного походження на хлорорганічні і фосфорорганічні сполуки

Направленість аналізу. При загальному дослідженні на невідому отруту хіміко-токсикологічний аналіз на ФОС обов'язковий, на ХОС – проводиться в тих випадках, коли є спеціальні вказівки або з'явилися якісь свідчення в процесі дослідження біологічних об'єктів, що зумовлюють необхідність аналізу на ХОС. Об'єкти дослідження на ФОС: шлунок із вмістом, печінка з жовчним міхуром, нирка, тонкий і товстий кишечник із вмістом, кров, сеча. При інгаляційному отруєнні в усіх випадках беруть легені, а за деякими рекомендаціями і мозок. Об'єкти дослідження на ХОС: шлунок із вмістом, печінка, нирка, мозок, жирова тканина (сальник). Терміни проведення аналізу. Рекомендується розпочинати аналіз удень надходження об'єктів. Якщо такої можливості немає, то можна зберігати об'єкти в холодильнику до 3 діб, а після ізолювання пестицидів екстракти з ФОС – не більше 5 діб, із ХОС – 10 діб при температурі від +2 до +4 °С. Об'єкти дозволяється консервувати етанолом, рівень якого над внутрішніми органами у

склянках повинен бути висотою не менше 1 см. Крім органів і біологічних рідин людини чи тварин, об'єктами аналізу на пестициди можуть бути: препарати пестицидів, продукти харчування, вода, повітря, фураж. Основні етапи хіміко-токсикологічного дослідження на пестициди: - відбір і підготовка проб; - ізолювання пестицидів; - очищення від співекстрактивних речовин; - ідентифікація і кількісне визначення пестицидів. Методи аналізу мають бути високочутливими і специфічними.

## 5. Методи виявлення пестицидів групи ХОС і ФОС

Для аналізу екстрактів використовують такі методи дослідження: хі-мічний, біохімічний, тонкошарової хроматографії, газо-рідинної хроматографії. Інші методи, зокрема спектральні в УФ- та ІЧ-областях, використовують досить рідко.

Для виявлення ФОС із хімічних реакцій найбільше практичне застосування знайшли такі реакції – на фосфор і гідроперекисна проба. ФОС за фосфором визначають після мінералізації пестицидів до фосфат-іона. Проводять реакцію з амонію молібдатом в присутності відновлювачів – утворюється фосфорно-молібденова синь. Реакція високочутлива і загальна для ФОС.  $H_7P(Mo_2O_7)_6$  – фосфорно-молібденова кислота,  $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 + nH_2O$  – молібденова синь,  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O$  – фосфорно-молібденова синь. Другою загальною чутливою реакцією на ФОС є гідроперекисна проба, в результаті якої утворюється азобарвник:

### Біохімічний метод

Біохімічний метод використовується для виявлення ФОС за зміною швидкості гідролізу ацетилхоліну (можна взяти інший ефір) до і після контактування з ФОС. Чим більша активність холінестерази, тим швидше йде гідроліз ацетилхоліну (при цьому більше виділяється оцтової кислоти) – тим нижче буде значення рН середовища. На зміну рН середовища реагують індикатори, зокрема, бромтимоловий синій у буферному розчині. Він у присутності оцтової кислоти змінює синє забарвлення на зелене, а потім на жовте. Описано також модифікації вказаного методу. У деяких випадках проводять виявлення не за оцтовою кислотою, а за незруйнованим ацетилхоліном, що залишився. Так поведуться при аналізі ФОС за методом Хестріна при дослідженні крові. Хімізм процесів, що відбуваються при аналізі крові на ФОС за методом Хестріна, такий:  $\lambda_{max} = 520 \text{ нм}$