

УДК 543.054

М. Ф. ЗАЯЦ

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНГИЦИДА ЦИФЛУФЕНАМИДА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ЯБЛОКАХ И ОГУРЦАХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Разработаны новые эффективные методики экстракционной пробоподготовки и последующего определения остаточных количеств цифлуфенамида в воде, почве, яблоках и огурцах методом газовой хроматографии с электрозахватным детектированием. Условия экстракционного извлечения цифлуфенамида из этих матриц, а также очистки экстрактов подобраны на основании литературных данных по растворимости цифлуфенамида в воде и органических растворителях и экспериментально полученных констант распределения цифлуфенамида. Для извлечения фунгицида использовали ацетонитрил, водно-ацетонитрильную смесь и гексан. Очистку экстрактов осуществляли распределением между гексаном и водой, а также гексаном и водно-ацетонитрильной смесью. Степень извлечения цифлуфенамида по разработанным методикам составляла от 84,0 % из яблок до 101,8 % из воды, стандартное отклонение не превышало 7,1 %. Пределы определения: в воде — 0,05 мкг/дм³, почве и яблоках — 2,5, огурцах — 20 мкг/кг.

New efficient methods of extraction sample preparation and subsequent determination of cyflufenamid residues in water, soil, apples and cucumbers by gas chromatography with electron capture detection was developed. The conditions for the extraction of cyflufenamid from these matrices, and conditions for the purification of the extracts, were selected on the basis of the literature data on the solubility of cyflufenamid in water and organic solvents, as well as on the basis of the experimentally obtained distribution constants of cyflufenamid. Acetonitrile, an aqueous-acetonitrile mixture, and hexane were used for the extraction of the fungicide. The extracts were purified by the distribution between hexane and water, as well as between hexane and a water-acetonitrile mixture. The recoveries of cyflufenamid according to the developed methods were in the range from 84.0 % (apples) to 101.8 % (water), the standard deviation did not exceed 7.1 %. The limits of quantification of cyflufenamid in analyzed matrices were the following: water — 0.05 µg/dm³, soil and apples — 2.5, cucumbers — 20 µg/kg.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; цифлуфенамид; методика пробоподготовки; газовая хроматография; вода; почва; яблоко; огурец.

Keywords: liquid extraction; cyflufenamid; sample preparation technique; gas chromatography; water; soil; apple; cucumber.

Новым пестицидом, проходящим регистрационные испытания в Беларуси для защиты огурца и яблони, является фунгицид Цидели Топ 140, ДК (125 г/дм^3 дифеноконазола + 15 г/дм^3 цифлуфенамида) фирмы Сингента Кроп Протекшн АГ (Швейцария). Одно из требований регистрационных испытаний пестицидов – наличие адаптированных на территории Беларуси методических указаний по определению остаточных количеств входящих в их состав действующих веществ в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды. Адаптированная методика анализа в воде, почве, яблоках и огурцах действующего вещества цифлуфенамида, входящего в состав Цидели Топ 140, до настоящего момента в Беларуси отсутствует.

Цифлуфенамид – гидрофобное термически стабильное вещество [1]. В структуру молекул цифлуфенамида входят ароматические и сильные электроноакцепторные группы (рис. 1). Поэтому цифлуфенамид можно определять как методами газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (ГХ-ДЭЗ) или масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), так и жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым или масс-спектрометрическим детектированием [2–7].

Сегодня известны методики количественного контроля остаточных количеств как индивидуального вещества цифлуфенамида [2–5], так и одновременного его определения совместно с другими пестицидами [6–7]. Известны способы анализа цифлуфенамида в воде, почве, винограде и виноградном соке с использованием ГХ-ДЭЗ и ГХ-МС [2, 3].

В методике [2] цифлуфенамид извлекали из воды трехкратной экстракцией дихлорметаном, дихлорметан осушали безводным сульфатом натрия и упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в смеси метанол – вода (объемное соотношение 1 : 9) и очищали на картридже для твердофазной экстракции с привитой октадецильной фазой. После этого экстракт упаривали досуха, растворяли в ацетоне и анализировали газохроматографически.

Из почвы цифлуфенамид по методике [2] извлекали двукратной экстракцией смесью ацетон – вода (объемное соотношение 4 : 1). Экстракт фильтровали, осадок на фильтре промывали смесью ацетон – вода с тем же соотношением компонентов. Аликвоту объединенного отфильтрованного экстракта упаривали до водного остатка, а затем разбавляли водным раствором хлорида натрия. Из водного раствора цифлуфенамид извлекали и очищали экстракты по методике пробоподготовки воды, описанной выше.

Известны похожие методики для определения цифлуфенамида в винограде и виноградном соке [3]. Отличие состоит в том, что из винограда цифлуфенамид извлекали смесью ацетонитрил (АН) – вода (объемное соотношение 8 : 3),

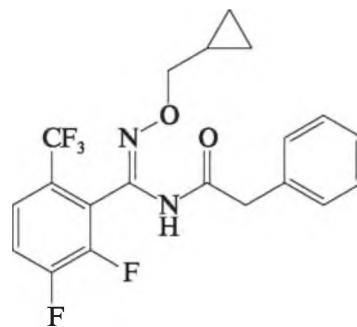


Рис. 1. Структурная формула цифлуфенамида

а виноградный сок разбавляли смесью АН — вода (объемное соотношение 7 : 1) и охлаждали в холодильнике в течение 1–2 ч. Затем экстракт (разбавленный сок) фильтровали, разбавляли ацетонитрилом до фиксированного объема, отбирали аликвоту, которую упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в смеси метанол — вода (объемное соотношение 1 : 9) и очищали на картридже для твердофазной экстракции аналогично описанной выше процедуре пробоподготовки воды.

Названные методики основаны на использовании как широко доступно ГХ-ДЭЗ, так и более дорогостоящего ГХ-МС оборудования и характеризуются низкими пределами обнаружения (0,1 мкг/дм³ в воде и 0,01 мг/кг в почве, винограде и виноградном соке). В то же время они довольно трудоемкие, длительные и многостадийные, а также включают стадии экстракции дихлорметаном (анализ воды и почвы), от которого (как и других хлорорганических растворителей) в современной лабораторной практике стремятся отказаться в пользу менее токсичных веществ. Очевидно, приведенные выше методики нуждаются в упрощении и оптимизации.

Существует также довольно длительная и трудоемкая 23-стадийная методика пробоподготовки почвы с последующим определением микроколичеств цифлуфенамида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с tandemным масс-спектрометрическим детектированием [4]. Помимо трудоемкости ее широкому распространению препятствует необходимость использования дорогостоящего оборудования.

Известна методика определения остаточных количеств цифлуфенамида в моркови, основанная на его извлечении этилацетатом, очистке экстрактов на колонках с активированным углем и оксидом алюминия и последующем анализе экстрактов методом ГХ-МС в режиме отрицательной химической ионизации [5]. Методика характеризуется довольно низким пределом определения (5 мкг/кг), однако довольно трудоемка. Из недостатков стоит отметить также относительную дороговизну масс-детектора и относительную нестабильность получаемых результатов: степень извлечения от 74,9 до 94,6 %, относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) = 9,7 %.

В работе [6] цифлуфенамид совместно со 185 другими пестицидами извлекали из брокколи, спаржи, моркови, шпината, грибов, цветной капусты, апельсинов этилацетатом и очищали на колонке с сильным анионообменником (первичным-вторичным амином). В экстрактах цифлуфенамид определяли методом ГХ-ДЭЗ и ГХ-МС. Степень извлечения составляла 60–100 %. Относительно других методов предел определения цифлуфенамида был относительно высоким (0,1 мг/кг). Стоит отметить, что использование колонок для экстракции несколько упрощает процедуру пробоподготовки, однако не избавляет от применения органических растворителей. Они нужны как на стадии извлечения пестицида из матрицы, так и для подготовки картриджа или колонки для очистки, смыва с них сорбировавшегося аналита.

Цифлуфенамид также определяли методом ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометрическим детектированием [7] с пробоподготовкой по методике QuEChERS, заключающейся в экстракции ацетонитрилом (1 см^3 АН на 1 г матрицы) в присутствии сульфата магния и хлорида натрия и дисперсионной твердофазной очистке с использованием PSA-сорбента (этилендиамин-н-пропил-силоксан). Степень извлечения цифлуфенамида из моркови составляла $79 \pm 7 \%$, из шпината — $109 \pm 3 \%$. Предел обнаружения составлял 5 мкг/кг . Ввиду дороговизны и недостаточной распространенности ВЭЖХ-МС/МС оборудования в Беларуси данный метод не может использоваться для рутинных определений остаточных количеств пестицидов и нуждается в адаптации для применения на более доступном оборудовании.

Из литературных данных следует, что известные к настоящему времени методики определения цифлуфенамида характеризуются трудоемкостью, длительностью и/или подразумевают использование дорогостоящего оборудования, что препятствует их широкому распространению. Кроме того, отсутствуют необходимые для регистрации фунгицида Цидели Топ 140, ДК методики определения остаточных количеств цифлуфенамида в огурцах и яблоках.

Цель работы — разработка простых, экспрессных, эффективных и относительно дешевых методик обнаружения остаточных количеств цифлуфенамида в воде, почве, яблоках и огурцах с использованием метода газовой хроматографии с электронозахватным детектированием, отличающихся высокой точностью, надежностью, повторяемостью результатов и низкими пределами определения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. Использовали аналитический стандарт цифлуфенамида фирмы Сингента (Швейцария) с содержанием основного вещества $99,0 \%$; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ; ацетон, х. ч.; гексан, х. ч.; аммоний сернокислый, ч. д. а.; азот сжатый в баллонах с объемной долей азота $99,996 \%$ (газ-носитель). Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UVSystem (Millipore, США).

Оборудование. Для хроматографического анализа пользовались газовыми хроматографами с детекторами электронного захвата.

Анализ экстрактов огурцов. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 фирмы ЗАО СКБ «Хроматэк» с детектором электронного захвата. Хроматографическое разделение осуществляли на капиллярной хроматографической колонке Rtx-5MS фирмы Restek длиной 30 м , внутренним диаметром $0,32 \text{ мм}$, толщиной неподвижной фазы $0,5 \text{ мкм}$.

Анализ экстрактов воды, яблок и почвы. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000.1 фирмы ЗАО СКБ «Хроматэк» с детектором электронного захвата. Для хроматографического разделения использовали капиллярную хроматографическую колонку Rxi-XLB фирмы

Restek длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной неподвижной фазы 0,5 мкм.

Условия хроматографирования

Анализ экстрактов огурцов. Температура, °С: колонки — 240, испарителя — 275, детектора — 310. Давление газа на входе в колонку — 140 кПа, сброс на делителе потока — 15 см³/мин. В данных условиях время удерживания цифлуфенамида составляло $4,54 \pm 0,01$ мин, общее время анализа — 15 мин. Объем вводимой пробы — 1,00 мкл. Линейный диапазон детектирования — 0,0500–5,00 нг.

Анализ экстрактов воды, яблок и почвы. Температура, °С: испарителя — 280, колонки — 160 в течение 2 мин, поднятие до 250 со скоростью 9 °С/мин, изотермический участок при 250 в течение 18 мин; детектора — 320. Напряжение на спирали детектора — 150 мВ. Давление газа на входе — 120 кПа. Сброс на делителе потока, см³/мин: 0 в течение 1 мин, 80 в течение 2 мин, далее постоянный — 20. В данных условиях время удерживания цифлуфенамида составляло $12,70 \pm 0,05$ мин; общее время анализа — 29 мин. Объем вводимой пробы — 2 мкл. Линейный диапазон детектирования — 0,010–1,00 нг.

Идентификацию цифлуфенамида проводили по сопоставлению времени удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов.

Для количественного определения использовали метод абсолютной калибровки.

Приготовление стандартных растворов. Основной стандартный раствор цифлуфенамида с содержанием 100 мкг/см³ готовили растворением 0,01010 г препарата, содержащего 99,0 % действующего вещества (д. в.), в ацетоне в мерной колбе на 100 см³.

Для построения градуировочного графика при определении степени извлечения цифлуфенамида из огурцов готовили рабочие стандартные растворы с концентрациями 5,00; 2,00; 1,00; 0,500; 0,200; 0,100 и 0,0500 мкг/см³ из основного стандартного раствора цифлуфенамида с концентрацией 100,0 мкг/см³ соответствующим последовательным разбавлением ацетоном.

Для построения градуировочного графика при определении степени извлечения цифлуфенамида из воды, почвы и яблок готовили рабочие стандартные растворы с концентрациями 1,00; 0,100; 0,0200 и 0,0100 мкг/см³ из основного стандартного раствора цифлуфенамида с концентрацией 100,0 мкг/см³ соответствующим последовательным разбавлением гексаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка методик пробоподготовки воды, почвы, яблок и огурцов для определения остаточных количеств цифлуфенамида заключалась в выборе условий экстракции для максимально полного и селективного извлечения пестицида из анализируемых матриц, а также условий очистки экстрактов от мешающих последующему хроматографическому анализу матричных компонентов.

Разработка экстракционной пробоподготовки

Разработка методики извлечения цифлufenамида из анализируемых матриц и очистки экстрактов проводилась с использованием литературных данных по растворимости цифлufenамида в воде и органических растворителях (табл. 1), а также на основании констант распределения цифлufenамида, экспериментально полученных в данной работе (табл. 2). Такой подход хорошо зарекомендовал себя ранее при разработке методик определения пестицидов в воде, почве и различной сельскохозяйственной продукции [8–10].

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства цифлufenамида [1, 11]

Свойство	Значение
Растворимость в воде, мг/дм ³ при 20 °С	0,52
Растворимость в органических растворителях, г/дм ³ при 20 °С	Хлороформ, дихлорметан, этилацетат, бензол, ксилол, метанол, ацетон, ацетонитрил > 196; н-октанол – 76,9; н-гексан – 18,6; н-гептан – 15,7.
Температура плавления	62 °С
Температура кипения	257 °С
Давление паров при 20 °С	$3,54 \cdot 10^{-5}$ Па
Гидролитическая стабильность	Стабилен при pH от 5 до 9 при температуре вплоть до 50 °С

Таблица 2

Логарифмы констант распределения цифлufenамида в экстракционных системах гексан – водные растворы ацетонитрила (АН) при 20 °С

Вода	20 % АН	40 % АН	60 % АН	80 % АН	90 % АН	95 % АН	АН
3,90	2,90	0,89	–0,15	–1,09	–1,37	–1,48	–1,56

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что цифлufenамид является гидрофобным веществом и его извлечение из **воды** – довольно простая задача. Из органических растворителей наиболее селективными растворителями представляются алканы [8, 9]. Для последующего концентрирования экстрактов упариванием желательнее, чтобы растворитель имел невысокую температуру кипения и был относительно дешев. Поэтому для экстракции использовали гексан. Чтобы обеспечить быстрое и наиболее полное разделение экстракционной системы на фазы, целесообразно применять высаливание неорганическими солями, из которых был выбран один из наиболее эффективных – сульфат аммония.

Из **почвы** пестициды обычно извлекают экстракцией водой, полярными органическими растворителями и водно-органическими смесями как в при-

сутствии высаливателей, так и без них. Экстрагировать гидрофобный цифлуфенамид водой представляется крайне неэффективным. При экстракции органическими растворителями обычно образуется взвесь почвы в растворителе, которая крайне медленно фильтруется. При этом извлечение часто довольно низкое, по-видимому, из-за сильной сорбции пестицидов на компонентах почвы. Поэтому предпочтение было отдано экстракции водно-органическими смесями. Основная задача добавок воды к органическим растворителям — снижение сорбционной активности полярных центров почвы для увеличения полноты экстракции веществ. В данной работе цифлуфенамид извлекали экстракцией смесью АН — вода (объемное отношение 4 : 1). Для отделения почвы и основной массы воды из экстракта использовали свойство водно-ацетонитрильных смесей расслаиваться при добавлении неорганических солей, таких как хлорид натрия, сульфат аммония, гидрофосфат калия и др. [12, 13]. Добавляли также сульфат аммония непосредственно в экстракционную систему, содержащую почву. Это позволило значительно облегчить и ускорить фильтрование и упаривание экстрактов, поскольку вся почва оставалась в отделявшемся водном слое и в ацетонитрильный слой не переходила. Перед хроматографическим анализом экстракт дополнительно очищали от гидрофильных матричных компонентов распределением в системе гексан — вода.

Из измельченных **яблок** цифлуфенамид также успешно извлекали экстракцией смесью ацетонитрила и воды (4 : 1, по объему). В отличие от почвы матрица отделялась фильтрованием без особых затруднений. Из водно-ацетонитрильного экстракта цифлуфенамид извлекали гексаном, для чего экстракт предварительно разбавляли водой в 4 раза и добавляли сульфат аммония.

Из измельченных **огурцов** цифлуфенамид успешно извлекали ацетонитрилом. Стоит отметить, что вследствие содержания в плодах **огурца** большого количества воды и перехода воды из матрицы в ацетонитрил фактически экстрагентом выступала водно-ацетонитрильная смесь.

Для облегчения отделения ацетонитрильного экстракта от анализируемой матрицы, а также для отделения основной массы воды из экстракта с целью облегчения концентрирования упариванием на ротаторном вакуумном испарителе непосредственно в экстракционную систему, содержащую анализируемую матрицу, добавляли сульфат аммония и гексан. Гексан добавляли с целью уменьшения растворимости в ацетонитриле воды и сульфата аммония, а также для отделения высокогидрофобных матричных компонентов.

После экстракции и центрифугирования полученная система расслаивалась на три жидких слоя: водно-солевой (над осадком анализируемой матрицы и нерастворившейся частью сульфата аммония), ацетонитрильный и гексановый. Для дальнейшей очистки отбирали аликвоту среднего ацетонитрильного слоя.

Значения констант распределения P , определенных экспериментально или рассчитанных по растворимостям цифлуфенамида в гексане, воде и ацетонитриле (см. табл. 2), свидетельствуют, что для очистки ацетонитрильных экс-

трактов, полученных из растительного материала, можно успешно использовать экстракционную систему гексан – 20 % водный раствор ацетонитрила (по объему). При этом цифлуфенамид будет селективно извлекаться в гексан, а гидрофильные вещества останутся в водно-ацетонитрильной фазе.

Пробоподготовка воды, почвы и растительной продукции

Полученные данные по экстракции цифлуфенамида позволили разработать конкретные методики его определения в реальных объектах. Описание их приведено ниже.

Вода. Образец воды объемом 400 см³ помещали в делительную воронку объемом 500 см³, добавляли 50 г сульфата аммония и перемешивали до растворения соли. Цифлуфенамид извлекали двумя порциями гексана по 40 см³, интенсивно встряхивая делительную воронку в течение трех минут. Экстракты фильтровали через фильтр «синяя лента», объединяли и упаривали до ~ 0,5 см³ на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдували досуха в токе воздуха. Сухой остаток в грушевидной колбе растворяли в 1 см³ гексана. Аликвоту 2 мм³ вводили в хроматограф.

Почва. Образец почвы массой 20 г помещали в плоскодонную колбу объемом 250 см³, прибавляли 20 см³ деионизованной воды, 80 см³ ацетонитрила и экстрагировали на перемешивающем устройстве в течение 20 мин при 25 °С и 150 об/мин. Затем в колбу с почвой и смесью для экстракции добавляли 15 г (NH₄)₂SO₄ и перемешивали на перемешивающем устройстве 10 мин при 150 об/мин и 25 °С. Верхний слой (без почвы) декантировали и фильтровали через фильтр «синяя лента». Из водного слоя с почвой цифлуфенамид экстрагировали 10 см³ ацетонитрила, ацетонитрил декантировали и фильтровали через тот же фильтр. Объединенный экстракт упаривали до ~ 0,5 см³ на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдували досуха в токе воздуха (в колбе возможен небольшой ~ 0,5 см³ остаток воды). К остатку добавляли 10 см³ гексана, 1 см³ воды и встряхивали в течение 2 мин. Верхний гексановый слой отбирали, упаривали до ~ 0,5 см³ на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдували досуха в токе воздуха. Сухой остаток в грушевидной колбе растворяли в 1 см³ гексана. Аликвоту 2 мм³ вводили в хроматограф.

Яблоки. Образец яблок массой 20 г помещали в плоскодонную колбу объемом 250 см³. Цифлуфенамид извлекали 2-кратной экстракцией 45 см³ смеси ацетонитрил – вода (объемное отношение 4 : 1) на ультразвуковой бане в течение 10 мин при 25 °С. Верхний слой (без яблок) декантировали и фильтровали через фильтр «синяя лента». Образец яблок промывали 10 см³ смеси ацетонитрил – вода (объемное отношение 4 : 1) и фильтровали через тот же фильтр. К объединенному экстракту добавляли 300 см³ воды, 20 г (NH₄)₂SO₄ и перемешивали на перемешивающем устройстве 5 мин при 150 об/мин и 25 °С (до растворения соли). Цифлуфенамид извлекали 2-кратной экстракцией по 50 см³ гексана на перемешивающем устройстве при 150 об/мин и 25 °С. Для отделения гексана использовали делительные воронки на 500 см³. Гексановые

экстракты фильтровали через фильтр «синяя лента», объединяли и упаривали до $\sim 0,5 \text{ см}^3$ на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 40°C и выдували досуха в токе воздуха. Сухой остаток в грушевидной колбе растворяли в 1 см^3 гексана. Аликвоту 2 мкл вводили в хроматограф.

Огурцы. Образец измельченных огурцов массой 10 г помещали в центрифужную пробирку объемом 50 см^3 , прибавляли 30 см^3 ацетонитрила. Пробирку закрывали завинчивающейся крышкой и интенсивно встряхивали 2 мин. Далее в пробирку добавляли 7 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 5 см^3 гексана и еще встряхивали 2 мин. Пробирку центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин. Из среднего ацетонитрильного слоя отбирали аликвоту 25 см^3 и упаривали до $\sim 0,3 \text{ см}^3$ на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 40°C , а затем выдували досуха в токе воздуха. К сухому остатку добавляли 2 см^3 гексана, $0,5 \text{ см}^3$ смеси ацетонитрил – вода (объемное отношение 1 : 4) и интенсивно встряхивали 2 мин. После расслоения фаз нижний слой отбрасывали, а верхний гексановый анализировали газохроматографически, вводя в хроматограф аликвоту объемом 1 мм^3 .

Разработанные методики пробоподготовки позволили определять цифлуфенамид методом ГХ-ДЭЗ в исследованных матрицах на достаточно низком уровне, сопоставимом (в огурцах), а в ряде случаев (в воде, почве, яблоках) ниже, чем по известным до этого методикам. Разработанные методики характеризуются высокой точностью (степенями извлечения), повторяемостью результатов и позволяют определять остаточные количества цифлуфенамида на максимально допустимом уровне (МДУ), установленном в странах Европейского Союза [14] и России [15], или ниже (в Беларуси МДУ не установлен [16]) с помощью широко распространенной газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (табл. 3 и рис. 2).

Таблица 3

**Метрологические параметры разработанных методик определения
цифлуфенамида в воде, почве и растительной продукции, а также МДУ
в странах Европейского Союза [14] и России [15]**

Анализируемый объект	МДУ в странах ЕС; России, мг/кг	Метрологические параметры, при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе экспериментов $n = 6$				
		Предел определения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Среднее значение определения, %	СКО, %	Довер. интервал среднего, %
Вода	—	$5 \cdot 10^{-5}*$	$5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-3}*$	101,8	5,9	$\pm 4,1^{**}$
Почва	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3} - 0,05$	85,1	7,0	$\pm 5,6$
Яблоки	0,06; 0,05	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3} - 0,05$	84,0	7,1	$\pm 5,7$
Огурцы	0,05; 0,04	0,02	0,02–0,4	89,8	5,0	$\pm 4,0$

* Значения приведены в мг/дм^3 .

** $n = 8$.

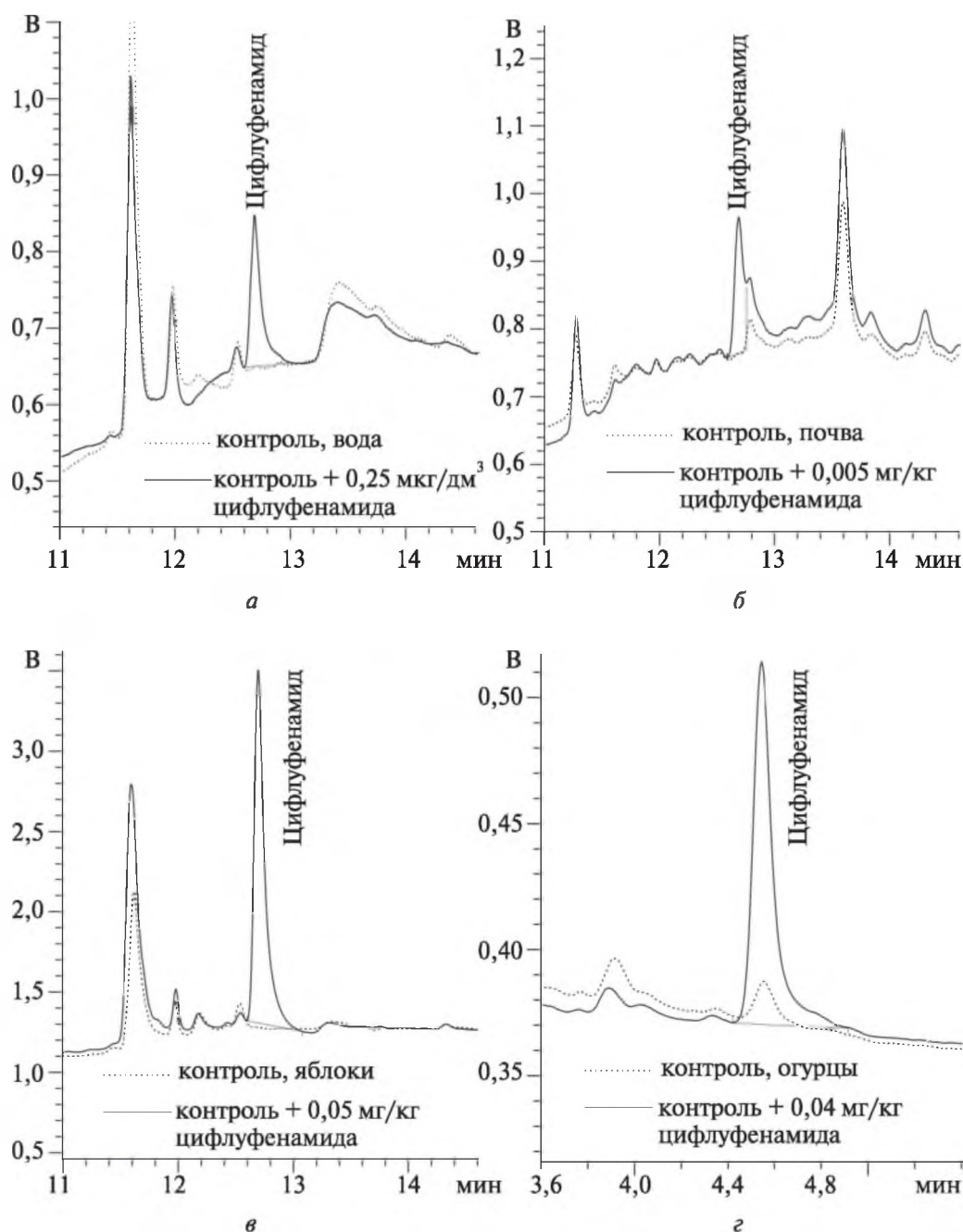


Рис. 2. Хроматограммы образцов воды, почвы, яблок и огурцов без добавки (пунктирная линия) и с искусственной добавкой цифлуфенамида (сплошная линия), подготовленных по разработанным методикам

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны простые, надежные, относительно быстрые (2–3 ч на 4 образца) и дешевые методики определения цифлуфенамида в воде, почве, яблоках и огурцах широко распространенным методом газовой хроматографии с электрозахватным детектированием.

Предложенные методики пробоподготовки позволили определять цифлуфенамид в исследованных матрицах на достаточно низком уровне, сопоставимом (в огурцах), а в ряде случаев (в воде, почве, яблоках) ниже, чем по известным до этого методикам.

Степень извлечения цифлуфенамида по разработанным методикам составляла от 84,0 % из яблок до 101,8 % из воды, стандартное отклонение не превышало 7,1 %. Пределы определения составляли: в воде – 0,05 мкг/дм³, почве и яблоках – 2,5, огурцах – 20 мкг/кг.

Методики позволяют определять остаточные количества цифлуфенамида в воде, почве, яблоках и огурцах на уровне, равном или ниже максимально допустимого, установленном в странах Европейского союза и России.

Они апробированы и успешно использованы в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений» для анализа плодов огурца и яблони на содержание остаточных количеств цифлуфенамида после применения препарата Цидели Топ 140, ДК (дифеконазол, 125 г/дм³ + цифлуфенамид, 15 г/дм³) на данных культурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Cyflufenamid. IUPAC Pesticides Properties DataBase [Electronic resource]. URL: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/191.htm> (date of access: 19.10.2020).

2. МУК 4.1.3374–16. Определение остаточных количеств цифлуфенамида в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания: утв. Роспотребнадзором 08.07.2016. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.

3. МУК 4.1.3243–14. Определение остаточных количеств цифлуфенамида в винограде и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания : утв. Роспотребнадзором 29.12.2014. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.

4. Determination of NF-149 (cyflufenamid) and its metabolites in soil [Electronic resource]. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/47771201-cyflufenamid-ecm-soil.pdf> (date of access: 19.10.2020).

5. Yang W., Shen W., Zhao Z. [et al.]. Determination of cyflufenamid residue in carrots by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry // Chinese Journal of Chromatography. 2008. Vol. 26, № 4. P. 526–528.

6. Hirahara Y., Kimura M., Inoue T. [et al.]. Validation of Multiresidue Screening Methods for the Determination of 186 Pesticides in 11 Agricultural Products Using Gas Chromatography (GC) // J. Health Science. 2005. Vol. 51, № 5. P. 617–627.

7. *Sack C., Smoker M., Chamkasem N.* [et al.]. Collaborative Validation of the QuEChERS Procedure for the Determination of Pesticides in Food by LC–MS/MS // *J. Agric. Food Chem.* 2011. Vol. 59. P. 6383–6411.

8. *Заяц М. Ф., Лецев С. М.* Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галауксифен-метил в ячмене и рапсе // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* 2019. № 1. С. 59–65.

9. *Заяц М. Ф., Петрашкевич Н. В., Лецев С. М., Заяц М. А.* Экстракционная пробоподготовка яблок для газохроматографического определения остаточных количеств тебуфенпирада // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2010. № 3. С. 42–48.

10. *Заяц М. Ф.* Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2017. № 1. С. 57–65.

11. Public Release Summary on the Evaluation of the New Active Cyflufenamid in the Product Cyflamid 50EW Fungicide [Electronic resource]. URL: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/13656-prs-cyflufenamid.pdf>. (date of access: 19.10.2020).

12. *Wen R. Z., Yu M. Q., Jiang L.* [et al.]. A Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) investigation of NaCl-induced phase separation of acetonitrile-water mixtures // *American Journal of Analytical Chemistry.* 2017. № 8. P. 657–667.

13. *Valente I. M., Gonçalves L. M., Rodrigues J. A.* Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/ water mixtures // *Journal of Chromatography A.* 2013. Vol. 1308. P. 58–62.

14. Plants. EU Pesticides database. Current MRL values [Electronic resource]. URL: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN> (date of access: 19.10.2020).

15. ГН 1.2.3539-18. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень), утв. Пл. гос. сан. врачом Рос. Федер. Постановление от 10 мая 2018 г. № 33 [Электронный ресурс]. URL: <http://base.garant.ru/71954956/1b93c134b90c6071b4dc3f495464b753/> (дата обращения: 19.10.2020).

16. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах : постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 27 сент. 2012 г., № 149 // *Гигиен. норматив. Минск, 2012.*

Поступила в редакцию 20.10.2020