

ВИЗНАЧЕННЯ ІНСЕКТИЦИДУ ПРАЛЕТРИНУ В ПОВІТРІ РОБОЧОЇ ЗОНИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Зазуляк Т.С., Мисак Л.М., Шевчук Л.П.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, м. Львів, Україна

Анотація. Розроблено методику вимірювання масової концентрації пралетрину у повітрі робочої зони методом газової хроматографії з використанням електронно-захоплювального детектора. Робочий діапазон вимірюваних концентрацій – від 0,25 мг/м³ до 1,0 мг/м³ з відносною розширеною невизначеністю виміру (U) – 19,2 %. Методика за своїми характеристиками відповідає стандартизованим вимогам, враховує значення гігієнічного регламенту речовини у повітрі робочої зони та може бути впровадженою у вітчизняну систему управління гігієною та безпекою праці.

Ключові слова: пралетрин, повітря робочої зони, газова хроматографія, методика вимірювання.

Вступ. Пралетрин – це інсектицид широкого спектру дії з високою вибірковою біологічною активністю. Хімічна назва речовини за IUPAC: 2-метил-4-оксо-3-(проп-2-ініл)циклопент-2-єн-1-іл 2,2-диметил-3-(2-метилпроп-1-єніл)циклопропанкарбоксилат,. За хімічною будовою відноситься до ефірів хризантемової кислоти (синтетичні пиретроїди). Застосовується як діюча речовина засобів від комарів у формі фумігаторів та спреїв, а також як компонент препаратів для знищення ос і шершнів [1, 2].

Основним в механізмі токсичної дії речовини є вплив на нервову систему комах, що супроводжується блокадою передачі сигналів до нервових закінчень, внаслідок чого порушується живлення і настає загибель. Інсектицидні засоби на основі пралетрину в Україні виготовляє ТЗОВ «СК ДЖОНСОН» (м. Київ) з використанням як сировини пралетрину, виробництва SC Johnson Europlant B.V. (Нідерланди), Cyberрах Co., Ltd. (Таїланд), Shanghai Johnson Ltd. (Китай). Потрапляння пралетрину у повітря робочої зони може виступати етіологічним чинником професійних захворювань працівників. Одним із основних запобіжних заходів відвернення шкідливого впливу хімічних речовин на виробництві є контроль рівнів концентрацій речовин, що здійснюється за допомогою методик вимірювання, які повинні забезпечувати достатній рівень точності та чутливості [3-5].

Мета дослідження. Розробка методики вимірювання масової концентрації пралетрину у повітрі робочої зони.

Матеріали та методи дослідження: при розробці методики враховували вимоги настанови Eurachem і EUROLAB, а також ДСТУ EN 482:2016 та ДСТУ EN ISO/IEC 17025:2019 [6-8]. Метрологічні характеристики (робочий діапазон, межа кількісного визначення,

невизначеність вимірювання, валідаційні дані) встановлювали відповідно до ДСТУ ISO 8466-1-2001, ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005, ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-4:2005, ДСТУ-Н 7531:2014, ДСТУ-Н РМГ 43:2006, ДСТУ-Н РМГ 76:2008 та ДСТУ ISO 13528:2016 [9-15].

Результати та їх обговорення. Пралетрин за агрегатним станом є в'язкою рідиною жовтого чи світло-коричневого кольору зі слабким характерним запахом. Номер за CAS: 23031-36-9, емпірична формула: C₁₉H₂₄O₃. Структурна формула представлена на рис. 1.

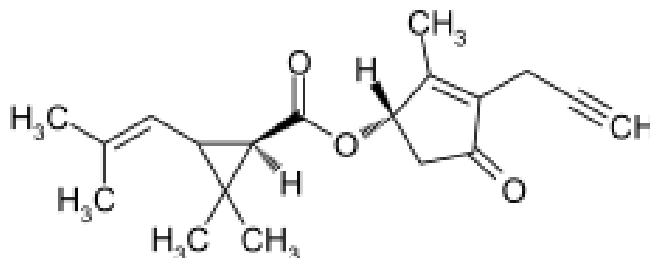


Рисунок 1. Структурна формула пралетрину

Відносна молекулярна маса пралетрину Мг: 300,4, густина: 1,03 г/см³ (при 20 °С), температура плавлення: біля 25 °С, температура кипіння: 313,5 °С. Речовина слабозчинна у воді (8,0 мг/дм³ при 25,0 °С), добре розчинна в метанолі, гексані [1, 2].

Гігієнічний норматив – гранично допустима концентрація (ГДК) пралетрину у повітрі робочої зони – 0,5 мг/м³, агрегатний стан у повітрі – пари та аерозоль, 2 клас небезпечності відповідно до Наказу МОЗ України № 1596 від 14 липня 2020 р. [16].

Визначення пралетрину виконують методом газової хроматографії на хроматографі «Кристал 2000» з використанням електронно-захоплювального детектора. Тип колонки – капілярна кварцова DB-5 (фаза: 5 % феніл – 95 % диметилполісилоксан) довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною фази 0,25 мкм, виробник «Agilent Technologies», США).

Аналізування проводять шляхом аспірації парів та аерозолі речовини з концентруванням на послідовно з'єднані фільтр АФА-ХП-20 та швидкісний поглинач Ріхтера, заповнений гексаном.

Обчислюють масову концентрацію пралетрину за градуовальною характеристикою залежності величини аналітичного сигналу від кількості речовини у градуовальних розчинах. Час виконання методики – 2 години.

Визначенню речовини можуть заважати сполуки, які є ефірами 1R,3R)-транс-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропеніл)циклопропан-1-карбонової кислоти (хризантемової кислоти) і мають подібні з пралетрином умови хроматографування. Не заважає визначенню циперметрин, дельтаметрин, іміпротрин, цифлутрин.

Умови хроматографування:

–температура колонки: 280 °С

–температура випаровувача: 290 °С

–температура детектора: 330 °С

–газ-носії: азот особливої чистоти

–витрата азоту: 40 см³/хв (газ 1), 50 см³/хв (газ 2)

–об'єм проби, внесеної у випаровувач: 1 мм³

–час утримування пралетрину: 2,7 хв.

Градувальну характеристику методики встановлювали за результатами аналізу серії градувальних розчинів (табл. 1).

Таблиця 1

Розчини пралетрину для встановлення градувальної характеристики

№ градувального розчину	Об'єм робочого розчину, см ³ (концентрація 10 мкг/см ³)	Вміст пралетрину, мкг
1	1,0	10,0
2	1,4	14,0
3	1,8	18,0
4	2,0	20,0
5	2,8	28,0
6	3,6	36,0
7	4,0	40,0

Будують градувальний графік залежності площі піка пралетрину в умовних одиницях (вісь ординат) від маси речовини в мікрограмах (вісь абсцис). Для встановлення градувальної характеристики отримані результати обробляють за методом найменших квадратів, визначаючи параметри a та b лінійної градувальної функції відповідно до ISO 8466-1-2001 [9].

Градувальну характеристику описує рівняння функціональної залежності:

$$S = a + bm_{gp}$$

де:

S – площа піка пралетрину на хроматограмі, мм;

m_{gp} – вміст пралетрину у відповідному градувальному розчині, мкг;

a – параметр регресії, що дорівнює довжині відрізка, який відсікає градувальна пряма на осі ординат;

b – параметр регресії, який дорівнює тангенсу кута нахилу градувальної прямої.

Отримане рівняння градувальної характеристики методики:

$$S = 1,718 + 0,1663m_{2p}$$

Хроматограма пралетрину наведена на рис. 2.

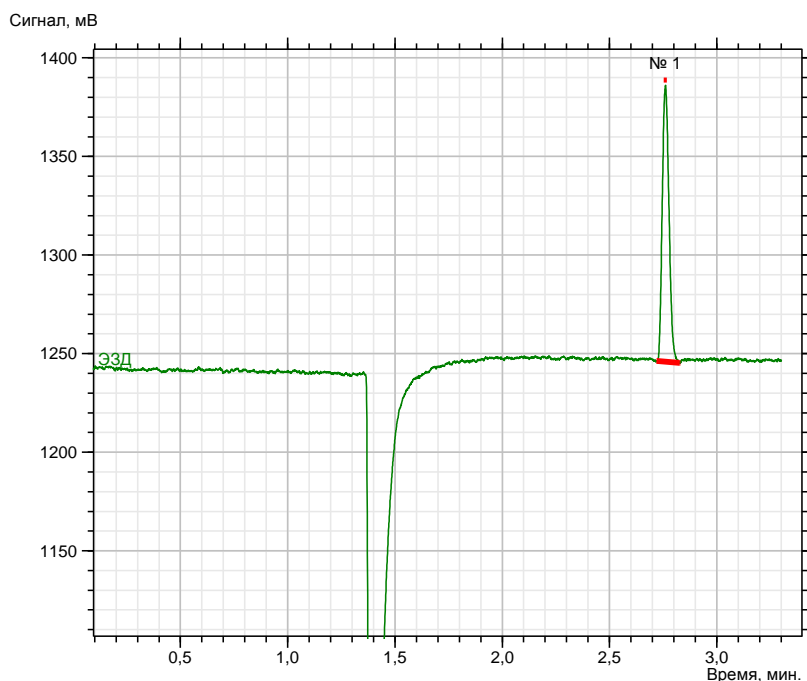


Рисунок 2. Хроматограма пралетрину

Для визначення концентрації пралетрину у повітрі робочої зони проби повітря протягують за допомогою аспіраційного пристрою крізь послідовно з'єднані між собою фільтр АФА-ХП-20 та швидкісний поглинач Ріхтера, що містить 4,0 см³ гексану. Об'ємна витрата повітря – 4,0 дм³/хв, час відбору – 10,0 хвилин.

Після закінчення відбору фільтр з речовиною поміщають у колбу місткістю 25 см³ та накривають пробкою. Поглинач з поглинаючим розчином закривають заглушками. Проби зберігають в затемненому місці. Строк зберігання проб – не довше 6 годин за температури не вище 20 °С та за відносної вологості повітря не більше 75 %.

Для підготовки проб до аналізу вмістиме поглинача переносять у конічну колбу, в якій зберігається фільтр з відібраною пробкою пралетрину. Поглинач двічі прополіскують приблизно 2 см³ гексану та об'єднують з поглинаючим розчином в конічній колбі. Колбу струшують за допомогою струшувача лабораторного упродовж 3-4 хв для екстракції речовини з фільтра. Екстракт переносять у мірну пробірку місткістю 10 см³, фільтр промивають 2 см³ гексану, струшують та отриманий екстракт переносять у цю ж пробірку, віджимаючи фільтр скляною паличкою. Вмістиме мірної пробірки за необхідності доводять до позначки 10 см³ гексаном. Одержані розчини розчини аналізують за умов, наведених вище.

Масову концентрацію пралетрину в пробі Y_i , мг/м³, обчислюють за формулою:

$$Y_i = \frac{m_i}{V_{20}}$$

або:

$$Y_i = \frac{S - a}{b \times V_{20}}$$

де:

S – площа піка на хроматограмі, мм;

i – номер паралельної проби ($i = 1, 2$).

m_i – маса пралетрину в i -тій паралельній пробі, знайдена за градуювальною характеристикою, мкг;

V_{20} – об'єм відібраного повітря, зведений до стандартних умов, дм³;

a та b – отримані параметри градуювальної характеристики.

Робочі характеристики методики вимірювання масової концентрації пралетрину у повітрі робочої зони наведені у табл. 2

Таблиця 2

Робочі характеристики методики	
Назва характеристик	Значення характеристик
Загальні дані	
Робочий діапазон (мг/м ³)	0,25-1,0
Межа кількісного визначення (мг/м ³)	0,25
Відносна розширена невизначеність виміру (U , %)	19,2
Показники для оцінювання достовірності результатів вимірювань	
Межа прецизійності в умовах повторюваності (повторюваності) (r , %)	5,1
Межа проміжної прецизійності (r_f , %)	11,6
Межа відтворюваності (R , %)	19,4
Показник правильності (b , %)	7,3
Показник стабільності градуювальної характеристики (K_{sp} , %)	8,2

Висновки. Розроблена методика за своїми характеристиками відповідає стандартизованим вимогам, враховує значення гігієнічного регламенту речовини у повітрі робочої зони та може бути впровадженою у вітчизняну систему управління гігієною та безпекою праці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Igho O.E., Afoke I.K. A histomorphologic analysis of pyrethroid pesticide on the cerebrum and cerebellum of adult albino rats. *Journal of Experimental and Clinical Anatomy*. 2014. №13. P.54–59. DOI: 10.4103/1596-2393.154401.
2. Federal Register. Prallethrin; Pesticide Tolerances. <https://www.federalregister.gov/documents/2014/10/29/2014-25732/prallethrin-pesticide-tolerances> (дата звернення: 14.12.2022).
3. Mossa A-T.H., Refaie A.A., Ramadan A., Bouajila J. Amelioration of Prallethrin-Induced Oxidative Stress and Hepatotoxicity in Rat by the Administration of Origanum majorana Essential Oil. *BioMed Research International*. 2013. 2013:ID 859085. DOI: 10.1155/2013/859085.
4. Прохоров Н.И., Ходыкина Т.М., Виноградова А.И., Бидевкина М.В., Иванова А.О., Андреев С.В. Оценка безопасности бытовых инсектицидных электрофумигирующих средств на основе трансфлутрина и праллетрина. *Гигиена и санитария*. 2019. № 98(4). С. 374-379.
5. Воронина В. М. Токсикологическое обоснование гигиенических нормативов праллетрина в воздухе. *Сучасні проблеми токсикології*. 2011. № 1-2 (52). С. 27-29.
6. Настанова Eurachem «Придатність аналітичних методів для конкретного застосування. Настанова для лабораторій з валідації методів та суміжних питань»: за ред. Б. Магнуссона та У. Ернемарка: переклад другого видання 2014 р. К. 2016. 92 с.
7. ДСТУ EN ISO/IEC 17025:2019. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (EN ISO/IEC 17025:2017, IDT; ISO/IEC 17025:2017, IDT). К.: ДП «УкрНДНЦ», 2020. 23 с.
8. ДСТУ EN 482:2016. Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин. (EN 482:2012+A1:2015, IDT). К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016. 22 с.
9. Якість води. Визначання градуовальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градуовальної характеристики (ISO 8466-1:1990, IDT): ДСТУ ISO 8466-1-2001. К.: Держстандарт України, 2002. 13 с.
10. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання (ГОСТ ИСО 5725-2-2003, IDT): ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005. К.: Держспоживстандарт України, 2006. 49 с.
11. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 4. Основний метод визначення правильності стандартного методу вимірювання (ГОСТ ИСО 5725-4-2003, IDT): ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-4:2005. К.: Держспоживстандарт України, 2006. 34 с.

12. Метрологія. Впровадження концепції невизначеності вимірювання під час випробування з урахуванням вимог ДСТУ ISO/IEC 17025: ДСТУ-Н 7531:2014. К.: МІНЕКОНОМПРОЗВИТКУ УКРАЇНИ, 2015. 4 с.
13. ДСТУ-Н РМГ 43:2006 Метрологія. Застосування «Руководства по выражению неопределенности измерений» (РМГ 43-2001, IDT). Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 19 с.
14. Метрологія. Внутрішній контроль якості результатів кількісного хімічного аналізу (РМГ 76-2004 IDT): ДСТУ-Н РМГ 76:2008. Київ: Держспоживстандарт України, 2009. 155 с.
15. Статистичні методи для застосування під час перевірки професійного рівня за допомогою міжлабораторних порівнянь: ДСТУ ISO 13528:2016 (ISO 13528:2015, IDT). Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2016. 58 с.
16. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони: Наказ МОЗ України від 14.07.2020 № 1596. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text> (дата звернення: 28.12.2022).

REFERENCES

1. Igho OE, Afoke IK. A histomorphologic analysis of pyrethroid pesticide on the cerebrum and cerebellum of adult albino rats. *Journal of Experimental and Clinical Anatomy*. 2014;13:54–59. DOI: 10.4103/1596-2393.154401.
2. Federal Register. Prallethrin; Pesticide Tolerances. <https://www.federalregister.gov/documents/2014/10/29/2014-25732/prallethrin-pesticide-tolerances> (accessed on: 14.12.2022).
3. Mossa A-TH., Refaie AA, Ramadan A, Bouajila J. Amelioration of Prallethrin-Induced Oxidative Stress and Hepatotoxicity in Rat by the Administration of Origanum majorana Essential Oil. *BioMed Research International*. 2013;13:ID 859085. DOI: 10.1155/2013/859085.
4. Prokhorov NY, Khodykina TM, Vynohradova AY, Bydevkyna MV, Yvanova AO, Andreev SV. Assessment of the safety of household insecticidal electrofumigants based on transfluthrin and pralletrin. *Hyhyena y sanytaryia*. 2019;98(4):374-379. Ukrainian.
5. Voronyna VM. Toxicological substantiation of hygienic standards for pralletrin in the air. *Suchasni problemy toksykolohii*. 2011;1-2(52):27-29. Ukrainian.
6. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: B. Magnusson and U. Örnemark (eds.): translation of the second edition, 2014, Kyiv, LLC «Yurka Liubchenka"», 2016, 92 p. Ukrainian.
7. Highly advanced to the competence of testing and calibration laboratories. DSTU EN ISO/IEC 17025:2019. (EN ISO/IEC 17025:2017, IDT; ISO/IEC 17025:2017, IDT). DP «UkrNDNTS», 2020. 23 s.

8. Workplace exposure - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents: DSTY EN 482:2016 (EN 482:2012+A1:2015, IDT). Nadannya chy`nnosti z 01 ly`stopada 2016 roku., 22 s.
9. Yakist water. Determination of the grading characteristics of the methods of calculus chemical analysis. Part 1. Статистичне оцінювання лінійної градууювальної характеристики (ISO 8466-1:1990, IDT): DSTY ISO 8466-1-2001. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2002. 13 s. Ukrainian.
10. Accuracy (accuracy and precision) of measurement methods and results. Part 2. The main method of determining the repeatability and reproducibility of a standard measurement method. (HOST YSO 5725-2-2003, IDT). DSTU HOST YSO 5725-2:2005. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006, 59 s. Ukrainian.
11. Accuracy (accuracy and precision) of measurement methods and results. Part Accuracy (accuracy and precision) of measurement methods and results. Part 4. The main method for determining the correctness of the standard measurement method (HOST YSO 5725-4-2003, IDT): DSTU HOST YSO 5725-4:2005. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006, 34 s. Ukrainian.
12. Metrology. Implementation of the concept of non-insignificance and vimiruvannya under the hour of testing with improvement DSTU ISO/IEC 17025: DSTU-N 7531:2014. MINEKONOMROZVYTKU UKRAINY, 2015. 4 s. Ukrainian.
13. Metrology. Applying the «Uncertainty Measurement Manual» (RMG 43-2001, IDT): DSTU-N RMG 43:2006, Vved. 2007-01-01, K., Derzhspozhy`vstandart Ukrayiny, 2006, 19 s. Ukrainian.
14. Metrology. Internal quality control of the results of quantitative chemical analysis (RMG 76-2004 IDT): DSTU-N RMG 76:2008, Vved. 2009-01-01, K.: Derzhspozhyvstandart Ukrayiny, 2009, 155 s. Ukrainian.
15. Statistical methods for stosuvannya pid hour reverification of professional peers for the help of interlaboratory peers: DSTU ISO 13528:2016 (ISO 13528:2015, IDT). DP «UkrNDNTS», 2016. 58 s. Ukrainian.
16. [On the approval of hygienic regulations on the permissible content of chemical and biological substances in the air of the working area]: Order of the Ministry of Health of Ukraine on July 14.2020 № 1596. [cited 2022 December 28]. Available from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text>.

DETERMINATION OF THE INSECTICIDE PRALETHRIN IN THE AIR OF THE WORKING AREA BY THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY

Zazulyak T.S., Mysak L.M., Shevchuk L.P.

Abstract. The method of measuring the mass concentration of pralethrin in the air of the working area by gas chromatography using an electron capture detector has been developed. The working range of measured concentrations is from 0.25 mg/m³ to 1.0 mg/m³ with a relative expanded

measurement uncertainty (U) of 19.2%. By its characteristics, the methodology meets standardized requirements, takes into account the importance of the hygienic regulation of substances in the air of the working area and can be implemented in the national system of management of occupational hygiene and safety.

Key words: *pralethrin, air of the working area, gas chromatography, measurement technique.*

Зазуляк Тетяна Степанівна ORCID ID 0000-0001-5896-0475, +38 0502094871,
tetyanazazulyak@gmail.com

Мисак Л.М. – ORCID ID 0000-0003-4628-0418

Шевчук Л.В.П. – ORCID ID 0000-0001-6812-4649