

УДК 543.544.3

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

С. Д. МЕЛЬНИЧУК, В. И. ЛОХАНСКАЯ, Ю. С. БАРАНОВ,
В. И. ЦВИЛИХОВСКИЙ, О. В. ЗЕМЦОВА, Е. В. ЖУК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МНОЖЕСТВЕННЫХ ОСТАТКОВ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВАХ ПРИСКЛАДСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

Розроблено методику визначення залишкових кількостей 20 пестицидів (ХОП, ФОП, триазинів, динітроанілінів) у ґрунті з метою контролю територій, прилеглих до складів з непридатними пестицидами. Використовувався метод ГРХ з ДЕЗ та ТІД, а також ГРХ/МС (іонний уловлювач). Межа визначення – 0,001–0,050 мг/кг. Наведено результати використання методики при визначенні залишків пестицидів у ґрунтах, прилеглих до складів пестицидів, у Черкаській та Львівській областях.

The methodology of multiresidues GLC determination for 20 pesticides (organochlorine, organophosphate, triazine, dinitroaniline) in soils nearly storage facilities is developed. Methods used: GLC/AFID, GLC/ECD, GLC/MS. LOQ is 0,001–0,05 ppm. The data of residues analyses for 20 pesticides in soils around storage facilities in Cherkassy and Lviv region under the proposed method is given.

Проблема утилизации непригодных пестицидов является одной из наиболее актуальных в области охраны окружающей среды и токсикологии. По данным ФАО, в мире накоплено около 500 000 т непригодных пестицидов, в том числе в Украине (на начало 2005 г.) находится около 20 000 т, из которых 2000 т принадлежат к стойким органическим загрязнителям (СОЗ, POPs) [1, 2, 3]. Для Украины проблема непригодных пестицидов актуальна – из-за произошедшего изменения системы регистрации и контроля за использованием, хранением и соблюдением норм (регламентов) применения пестицидов. Сложность проблемы обусловлена не только количеством накопленных пестицидов, их размещением практически на всей территории Украины (более чем в пяти тысячах населенных пунктов), а также отсутствием

средств для технического содержания складских помещений, соответствующей инфраструктуры и пр.

Такое положение дел способно в любой момент времени создать (практически в любом регионе страны) чрезвычайную ситуацию с непредсказуемыми последствиями, способными негативно отразиться на здоровье ныне живущих и последующих поколений.

В Украинской лаборатории качества и безопасности продукции АПК Национального аграрного университета с 2004 г. начата разработка (в рамках партнерского проекта с Агентством охраны окружающей среды США — EPA, USA) комплексных подходов к управлению небольшими хранилищами непригодных пестицидов, которые в прошлом принадлежали коллективным хозяйствам. Местами проведения пилотных исследований были выбраны три склада в Жидачевском районе Львовской области (села: Грусятичи, Книсело и Бакивцы) и три склада в Корсунь-Шевченковском районе Черкасской области (села: Квитки, Петрушки и Комаривка). Одним из самых важных этапов проекта является проведение идентификации хранящихся на упомянутых складах непригодных пестицидов и определение остаточных количеств пестицидов в почве прилегающих к складам территорий.

Предметом данной статьи является попытка представить аналитическое решение задачи определения остаточных количеств многокомпонентной смеси персистентных пестицидов в почвах, прилегающих к местам хранения пестицидов — с целью изучения степени их загрязнения и последующей отработки технологии возврата загрязненных земель в севооборот (ремедиация почв). Учитывая отсутствие информации о хранящихся пестицидах, бесконтрольное содержание и применение токсикантов, необходима разработка методики определения множественных остатков пестицидов в одной пробе (multiresidue method). Таким образом, настоящая задача является классическим примером анализа образцов с неизвестными способами их обработки. Такие методы определения остаточных количеств пестицидов наиболее приемлемы для целей мониторинга и широко используются во многих странах [4, 5]. В частности, известны методики определения 29-ти ХОП в питьевой воде [6], 44-х пестицидов из групп ФОС и ХОП в воде [7], комплекса токсикантов, содержащих 91 пестицид (ХОП, ФОС и триазины) во фруктах и овощах [8]. В связи с широким распространением методов ГЖХ/МС и ВЭЖХ/МС в сочетании с твердофазной экстракцией рассматриваемые методики анализа получили новое развитие [9, 10, 11].

В настоящей работе не рассматриваются все подходы к решению упомянутой проблемы, что будет являться темой дальнейших публикаций.

В Украине в разное время разрабатывались прототипы современных методик определения множественных остатков пестицидов в одной пробе [12, 13, 14], хотя принципы разработки несколько отличались от представленных выше данных литературных источников. В статье предлагается методика определения 20-ти персистентных пестицидов в одной пробе почвы. Она основана на извлечении комплекса пестицидов из пробы почвы ацетоном путем настаивания, встряхивания и последующего фильтрования, очистке (перераспределением в бинарной системе: водный ацетон — н-гексан), концентрировании экстрактов и их определении методом капиллярной газовой хроматографии с селективными детекторами — ТИД и ДЭЗ. В случае необходимости (при анализе почв с содержанием органического вещества более 3 %), для дополнительной очистки экстрактов может быть использована ТФЭ с патроном для неионогенных соединений (октадецила С 18, оазиса и т. д.).

Для увеличения достоверности идентификации микроколичеств анализируемых пестицидов в соответствии с принципами управления качеством аналитических измерений использовалась капиллярная ГЖХ/МС с ионной ловушкой. При этом достигается возможность не только избежать ошибок результатов определения (особенно на уровне следовых количеств), но и идентифицировать неизвестные пики, используя наличие функции RTL ГЖХ/МС.

Условия хроматографирования:

- газовый хроматограф "Кристал Люкс-4000" с детектором по захвату электронов и термоионным детектором;
- капиллярная колонка Zebron ZB-1 (30 м x 0,32 мм x 0,5 мкм);
- неподвижная фаза — 100 % метилполисилоксана;
- температурный режим: колонка — 190 °С (ТИД), 200 °С (ДЭЗ), испаритель — 220 °С (ТИД), 250 °С (ДЭЗ), детектор — 250 °С (ТИД), 310 °С (ДЭЗ);
- расходы газов: азот — 40 см³/мин, водород — 15 см³/мин, воздух — 250 см³/мин.

Газовый хроматограф *Finigan Trace GC Ultra* с масс-селективным детектором *Polaris Q (Thermo Electron Corporation, USA)* типа "ионная ловушка" в режиме ионизации электронным ударом:

- капиллярная колонка DB-5ms (30 м x 0,32 мм x 0,5 мкм);
- неподвижная фаза — 95 % метилполисилоксана плюс 5 % фенилполисилоксана;
- температурный режим: испаритель — 250 °С, splitless transfer line — 300 °С, детектор — 200 °С, колонка — 40 °С /1мин, 25 °С/мин до 300 °С (3—20 мин);
- расходы газа (гелия) — 1 см³/мин.

Хроматографирование (ГЖХ/МС) проводили в режиме полного сканирования масс в указанном диапазоне. При последующей обработке хроматограмм по полному ионному току использовался метод экстракции по трем характеристическим массовым числам.

Вышеупомянутые условия хроматографирования позволяют достигнуть удовлетворительного разделения компонентов пестицидной смеси (табл. 1).

Достоинством капиллярной колонки (ГЖХ/ТИД) является способность разделять хлор-триазины (симазин, атразин и пропазин), что трудно достигается на набивных колонках, а также изомеры ГХЦГ (α , β , γ). При хроматографировании стандартной смеси пестицидов в режиме программирования температуры колонки (ГЖХ/МС) также достигается удовлетворительное разделение компонентов (рис. 1).

Таблица 1

**Характеристические данные методики определения
множественных остатков пестицидов в почве**

Пестицид	Время удержива- ния, ГЖХ, мин	Предел обнаруже- ния, мг/кг	Обнару- жение, %	Время удержи- вания, ГЖХ/МС, мин	Характеристические ионные массы		
					m/z ₁	m/z ₂	m/z ₃
α -ГХЦГ	3,95	0,001	78,9	8,94	183	181	217
β -ГХЦГ	4,19	0,001	75,6	9,18	183	181	219
γ -ГХЦГ	4,53	0,001	68,4	—	183	181	219
Трефлан	4,56	0,050	79,6	8,65	306	264	43
Симазин	5,12	0,050	78,8	—	201	186	44
Атразин	5,30	0,050	79,3	9,06	200	215	173
Пропазин	5,42	0,050	87,9	9,08	214	229	172
Семерон	7,51	0,050	84,2	9,59	213	198	58
Прометрин	8,80	0,050	84,8	9,76	241	184	226
Диметоат	4,98	0,010	84,5	9,03	87	93	125
Диазинон	6,28	0,010	83,9	9,24	179	137	152
Паратион-метил	8,12	0,010	86,8	9,73	109	263	125
Малатион	10,25	0,010	92,3	9,97	125	173	93
Алдрин	8,45	0,001	81,4	10,15	66	263	79
Гептахлор	6,95	0,001	69,5	9,86	100	272	274
Пендиметалин	13,67	0,050	81,3	10,36	252	162	281
ДДД	17,86	0,001	72,3	11,20	235	237	165
ДДЕ	14,23	0,001	77,4	10,87	246	248	318
ДДТ	23,10	0,001	81,6	11,49	235	237	165
Фозалон	55,44	0,050	82,8	12,23	182	121	97

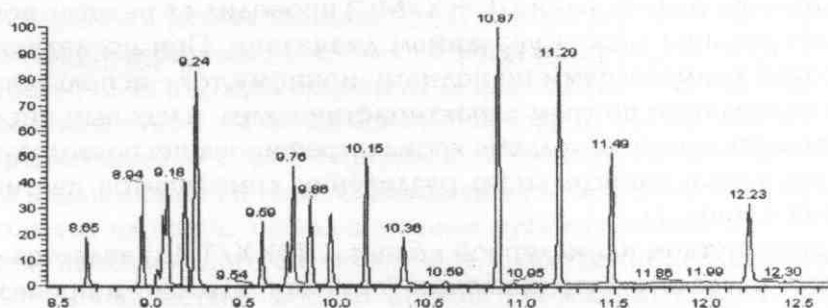


Рис. 1. Хроматограмма комплекса пестицидов по полному ионному току (ГЖХ/МС)

Метрологические характеристики методики определения комплекса пестицидов в почве, полученные методом введения в анализируемую пробу добавленных количеств пестицидов. Были введены три концентрации по каждому пестициду, перекрывающие линейный диапазон определения (таблица 1), которые удовлетворяют требованиям санитарно-гигиенического контроля (в частности, ПДК пестицидов в почве более чем на порядок превышают нижний предел определения).

Таблица 2

Определение остатков пестицидов в почвах прикладских территорий

Остаточные количества пестицидов, мг/кг	Львовская область		Черкасская область	
	Расстояние от склада до почвы, м		Расстояние от склада до почвы, м	
	1-3	20	1-3	20
α -ГХЦг	Не обнаружен	0,01	0,04	Не обнаружен
β -ГХЦг	0,25	0,44	4,24	0,28
γ -ГХЦг	0,05	0,26	0,03	0,03
Трефлан	Не обнаружен	Не обнаружен	113,00	Не обнаружен
Симазин	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Атразин	Не обнаружен	Не обнаружен	31,82	0,10
Пропазин	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Семерон	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Прометрин	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Диметоат	Не обнаружен	Не обнаружен	0,28	0,01
Диазинон	Не обнаружен	Не обнаружен	0,05	0,01
Паратион-метил	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Малатион	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Алдрин	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	0,01
Гептахлор	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Пендиметалин	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
ДДД	0,01	Не обнаружен	0,06	0,10
ДДЭ	0,18	0,01	0,11	2,67
ДДТ	0,15	0,01	0,28	0,32
Фозалон	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен

Разработанная методика проста в применении, позволяет экономить значительное количество растворителей, быстро воспроизводится (продолжительность анализа не превышает 4 ч, а при использовании ускоренных методов экстракции — еще меньше). Это дает основание предложить методику для использования в государственном санитарно-гигиеническом контроле остатков пестицидов.

В качестве примера в таблице 2 приведены результаты применения методики для анализа множественных остатков пестицидов в пробах почв, отобранных на территориях, прилегающих к складам ядохимикатов. Учитывая состояние условий хранения пестицидов на этих складах, высокая степень загрязнения почв вокруг хранилищ не вызывает удивления, но требует придания факту чрезвычайного значения.

Анализ данных (табл. 2) показывает, что остатки персистентных ХОП (β и γ -ГХЦГ, ДДТ и ДДЭ) значительно превышают установленные ПДК, а слишком высокие концентрации в почве трефлана и атразина свидетельствуют о грубейших нарушениях правил хранения пестицидов, утилизации тары и т. д. При этом характер хроматограммы (рис. 2) свидетельствует о достаточно надежной идентификации остатков пестицидов различных классов при совместном присутствии в реальных образцах почв и о возможности использования методики определения множественных остатков пестицидов в одной пробе почвы для целей санитарно-гигиенического надзора.

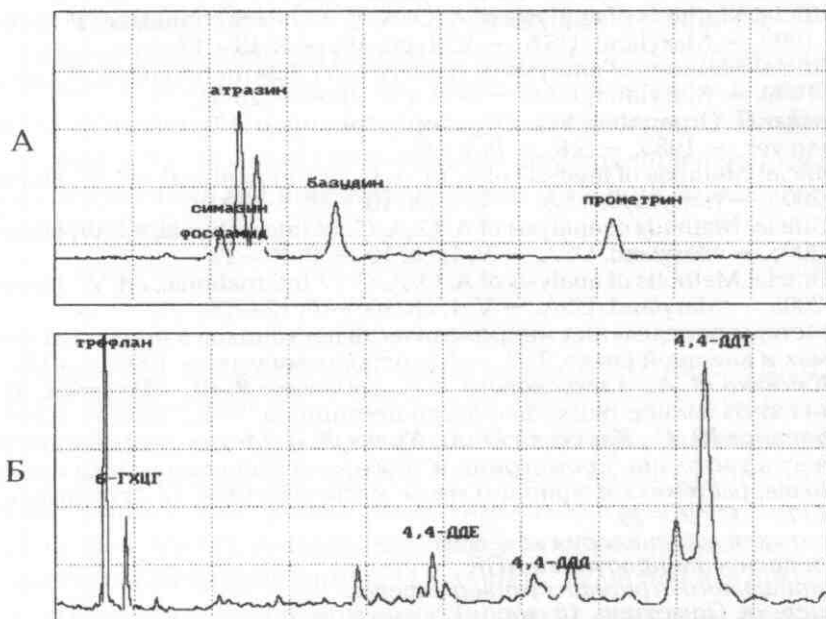


Рис. 2. Хроматограмма образцов почвы прискладских территорий (Черкасская обл.) А — ГЖХ/ТИД, Б — ГЖХ/ДЭЗ.

Кроме того, разработанная методика может быть использована для определения множественных остатков иных пестицидов в почве. В частности, при анализе почв, прилегающих к складу агрохимикатов с. Квитки Черкасской обл., нами были обнаружены и идентифицированы методами ГЖХ/МС и ГЖХ с ТИД остаточные количества хлорпирифоса (Rt-11,30) и пропиконазола, причем последний определяли в виде изомеров с временами удерживания 33, 85 и 35, 36 мин соответственно.

Литература

1. **Ligostayeva Ye. V., Antonov A. V.** Analysis of the Current Status of Treatment of Prohibited and Obsolete Pesticides in the Context of the Development of the National Plan for Implementation of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. — Environmentally Sound Management (ESM) practices on Cleaning up Obsolete Stock-piles of Pesticides for Central European and EECOA Countries. // Abstracts, 8th International HCH and Pesticides Forum. — 26-28 May 2005. — Sophia, Bulgaria. — P. 22–23.
 2. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі. — Офіційний переклад на українську мову. Затверджено Правовим департаментом МЗС України. // Вид. СПД "Вальд", К., 2004 — 47 с.
 3. Світ СОЗ і Стокгольмська конвенція. — Харків, 2004. — 11 с.
 4. **Чміль В. Д.** Современные тенденции развития методов анализа остатков пестицидов (по материалам 10-го Международного конгресса ИЮПАК по химии защиты растений). // Совр. проблемы токсикологии. — 2004. — № 2. — С. 56–62.
 5. **Чміль В. Д.** Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине. // Совр. проблемы токсикологии. — 2002. — № 2. — С. 56–62.
 6. Official Methods of analysis of A. O. A. C. // International, ed. P. Gunnif, 16 ed. — 1999. — Maryland, USA. — V. 1, ch. 10. — P. 13–17.
 7. Official Methods of analysis of A. O. A. C. // International, ed. P. Gunnif, 16 ed. — 1999. — Maryland, USA. — V. 1, ch. 10. — P. 26–31.
 8. **Becker G.** Organohalogen, Organophosphorus and Triazine Compounds. // German ver. — 1985. — S 8. — P. 2–8.
 9. Official Methods of analysis of A. O. A. C. // International, ed. W. Horwitz, 18 ed. — 2005. — Maryland, USA. — V. 1, ch. 10. — P. 1–10.
 10. Official Methods of analysis of A. O. A. C. // International, ed. W. Horwitz, 18 ed. — 2005. — Maryland, USA. — V. 1, ch. 10. — P. 10–12.
 11. Official Methods of analysis of A. O. A. C. // International, ed. W. Horwitz, 18 ed. — 2005. — Maryland, USA. — V. 1, ch. 10. — P. 12–17.
 12. Методи определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Т. 2. — М., Агропромиздат. — 1992. — 413 с.
 13. **Клісєнко М. А., Александрова Л. Г., Демченко В. Ф., Макаручук Т. Л.** Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів. — К., 1999. — 238 с.
 14. **Баранов Ю. С., Клисенко М. А., Хилик Л. А.** Метод определения микроколичеств трефлана, прометрина и тербацила при совместном присутствии в почве, растениях и эфирном масле мяты перечной. // Агрохимия. — 1983. — Т. 7. — С. 26–29.
- Українська лабораторія якості
і безпеки продукції АПК
Національного аграрного університету.
г. Київ, ул. Потехина, 16, корп. 12
tsv.val@twin.nauu.kiev.ua

Поступила в редакцію 02.03.2006 р.