

*П. М. Кислушко, Е. А. Мышкевич, С. А. Арашкович, М. П. Лосева
РУП «Институт защиты растений», аг. Прилуки, Минский р-н*

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дата поступления статьи в редакцию: 29.05.2024

Рецензент: канд. биол. наук Войтка Д. В.

Аннотация. Проведены исследования по разработке способов пробоподготовки образцов почвы с различным содержанием органического вещества при определении остаточных количеств пестицидов химических классов: триазины, симм-триазины, нитро-ксилидины, фенил-карбаматы, пирролидоны, толуидины методом газожидкостной хроматографии. Представлена схема пробоподготовки образцов почв с различным содержанием органического вещества (2, 30, 70 %), извлечение изучаемых действующих веществ составило 75,7–97,3 %.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, пробоподготовка, экстракция, очистка экстрактов, остатки пестицидов, почва.

Введение. Экологическая оценка комплексных систем защиты растений предусматривает контроль за возможным накоплением остаточных количеств пестицидов в различных объектах окружающей среды, в том числе и в почве. При современных способах применения пестицидов на полевых культурах в почву попадает не менее 30 % пестицидов при обработке вегетирующих растений и 100 % при внесении гербицидов до посева или до всходов культуры.

Определение остаточных количеств пестицидов в почве сопряжено с рядом методических трудностей. Наличие в почве неорганических и органических соединений с высокой сорбционной активностью затрудняет и осложняет процессы экстракции, а наличие гидрофильных и гидрофобных органических веществ (вещества гуминовой природы, полифенолы и др.) требует разработки сложных и дорогостоящих способов очистки экстрактов перед проведением анализа методом газожидкостной или высокоэффективной жидкостной хроматографией. Ряд пестицидов, обладающих комплексоновыми свойствами (например,

глифосат), настолько прочно связываются с компонентами почвы, что практически не экстрагируются органическими растворителями.

При определении остаточных количеств пестицидов в почве используются органические растворители (этилацетат, хлороформ, ацетон), а также смеси органических растворителей различной полярности. Широкое распространение получили способы экстракции пестицидов из почвы с использованием смесей ацетона и воды или водных растворов солей [1]. Такие способы дают достаточно хороший эффект на почвах с невысоким содержанием органического вещества (до 8-10 %). При более высоком содержании органического вещества возникают серьезные проблемы с извлечением пестицида из почвы, а также с последующей очисткой полученного экстракта.

Необходимо отметить, что при определении остаточных количеств пестицидов (особенно в растительной продукции и почве) наиболее существенные затраты (свыше 60 % от стоимости анализа) приходятся на этап пробоподготовки (экстракция, очистка экстрактов, приготовление, при необходимости, химических производных определяемого соединения). При этом очень часто используются дорогостоящие и дефицитные импортные расходные материалы (картриджи для очистки экстрактов, сорбенты, реактивы для синтеза производных).

В этом плане проведение исследований по разработке эффективных и экономически обоснованных способов пробоподготовки образцов почвы с различным содержанием органического вещества для определения остаточных количеств пестицидов является актуальным и своевременным.

Цель исследований заключалась в изучении условий экстракции и очистки экстрактов при определении остаточных количеств пестицидов различных классов в образцах почв с различным содержанием органического вещества методом газожидкостной хроматографии.

Материалы и методика проведения исследований. Исследования проводились с образцами почв с различным содержанием органического вещества (2, 30 и 70 %). Образцы почв отбирались в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 [8].

В качестве объектов исследований были использованы действующие вещества гербицидов почвенного действия различных химических классов (таблица 1).

В исследованиях применяли аналитические стандарты изучаемых действующих веществ с содержанием основного вещества более 95 %.

Для определения содержания остаточных количеств гербицидов в образцах почв после проведения этапа пробоподготовки использовали разработанные и опубликованные методики [2–7].

Таблица 1 – Перечень действующих веществ гербицидов, используемых для разработки схемы пробоподготовки образцов почвы при определении остаточных количеств

Наименование действующего вещества	Класс соединений	Растворимость	
		вода, мг/л	органические растворители
Метрибузин	триазины	1200	хорошо растворим
Тербутилазин	симм-триазины	5	изопропанол – 1 % диметилформамид – 10 %
Пендиметалин	нитро-ксилидины	0,3	хорошо растворим
Хлорпрофам	фенил-карбаматы	89	хорошо растворим
Флуорхлоридон	пирролидоны	28	растворим в ацетоне, хлорбензоле, ксилоле
С-метолахлор	толуидины	530	хорошо растворим (кроме алифатических углеводородов)

Результаты исследований и их обсуждение. В 2021–2023 гг. были проведены исследования по подбору эффективных органических растворителей для экстракции из почвы гербицидов почвенного применения (метрибузин, тербутилазин, пендиметалин, хлорпрофам, флуорхлоридон, С-метолахлор). В качестве экстрагентов использовали органические растворители различной растворяющей способности и полярности (гексан, хлороформ, ацетон). Исследования проводили с образцами почв с различным содержанием органического вещества (2, 30 и 70 %). В качестве тестового пестицида был использован пендиметалин. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная эффективность органических растворителей различной полярности при определении остаточных количеств пендиметалина в почве

Тип почвы, (ОВ, %)	Гексан		Хлороформ		Ацетон	
	извлечение, %	$m_{кп}$, мг	извлечение, %	$m_{кп}$, мг	извлечение, %	$m_{кп}$, мг
Дерново-позолистая (2,0)	40,0	18,0	55,5	28,4	91,2	49,6
Торфяная (30,0)	35,0	29,3	48,2	47,2	88,6	58,4
Торфяная (70,0)	22,4	40,6	41,4	74,3	82,4	98,6

Примечания: ОВ – органическое вещество; $m_{кп}$ – масса коэкстрактивных веществ.

Как видно из представленных данных гексан извлекает минимальное количество коэкстрактивных веществ из почв, в связи с чем в ряде случаев отпадает необходимость в трудоемкой очистке экстрактов при определении методом газожидкостной хроматографии. Однако, в случае

использования в качестве органического растворителя гексана (а также более полярного хлороформа) не достигается достаточной степени извлечения гербицида (22,4–40,0 % для гексана и 41,4–55,5 % для хлороформа). Максимальная степень извлечения 82,4–91,2 % достигнута при использовании ацетона.

Проведены исследования по обработке способов очистки ацетоновых экстрактов почв с различным содержанием органического вещества при определении остаточных количеств гербицидов метрибузин, тербутилазин, пендиметалин, хлорпрофам, флуорохлоридон, С-метолахлор. Для очистки ацетоновых экстрактов гербицидов предполагалось применение колоночной хроматографии с использованием сорбента типа Силикагель различных марок.

Для выбора оптимальной схемы очистки экстрактов почвенных проб было изучено поведение гербицидов и коэкстрактивных веществ на пластинах для тонкослойной хроматографии Sorbifil с флуоресцентным индикатором. На пластину наносили ацетоновый экстракт из различных почв и изучаемые действующие вещества гербицидов. Пластины хроматографировали в органических растворителях различной полярности, определяли хроматографическую подвижность (R_f) действующих веществ и коэкстрактивных веществ (таблица 3).

Таблица 3 – Хроматографическая подвижность действующих веществ гербицидов и коэкстрактивных веществ (пластины для тонкослойной хроматографии Sorbifil)

Элюент	Хроматографическая подвижность (R_f)				
	пендиметалин	метрибузин	флуорохлоридон	тербутилазин	коэкстрактивные вещества
Гексан	0	0	0	0	0
Бензол	0,9	0,2	0,6	0,4	0
Дихлорметан	0,9	0,8	0,8	0,9	0
Ацетон	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
Гексан: ацетон (5:1)	0,9	0,4	0,5	0,7	0

Примечания: $R_f = 0$ – вещество не элюируется; $R_f = 1,0$ – вещество полностью элюируется.

На основании полученных результатов была разработана схема очистки ацетоновых экстрактов гербицидов из почв с различным содержанием органического вещества. Для этого использовалась хроматографическая колонка, заполненная силикагелем Silica Gel 60. В качестве элюента использовали смесь гексана и ацетона в объемных соотношениях 5:1. Степень очистки экстрактов показана в таблице 4.

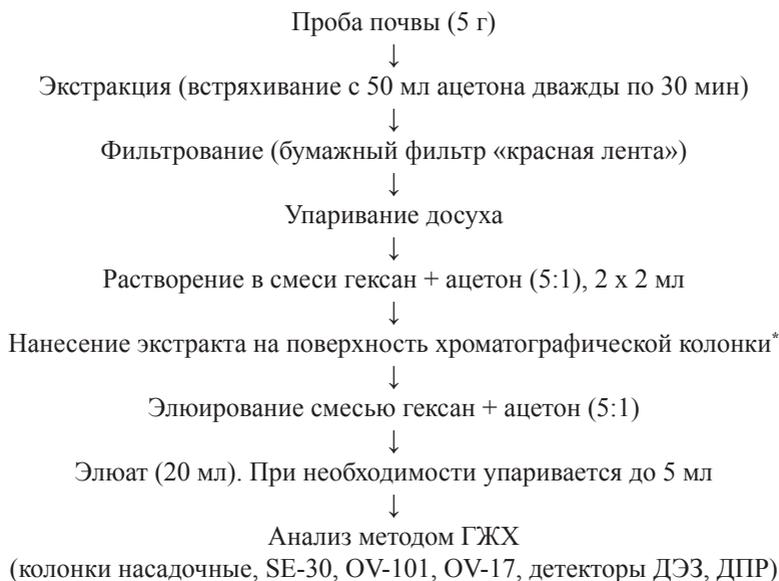
Таблица 4 – Степень очистки экстрактов на колонке с Silica Gel 60

Показатель	До очистки	После очистки
Оптическая плотность экстракта, D	0,702	0,103
Масса коэкстрактивных веществ, мг	77,0	11,0

Как видно из приведены данных, содержание коэкстрактивных веществ после очистки на колонке снижается в 7 раз.

Проведенные исследования позволили разработать схему пробоподготовки образцов почв с различным содержанием органического вещества при определении остаточных количеств пестицидов различных химических классов методом газожидкостной хроматографии.

Схема пробоподготовки образцов почв с различным содержанием органического вещества при определении остаточных количеств гербицидов методом газожидкостной хроматографии



*Хроматографическая колонка: медицинский шприц емкостью 5 мл заполняется сорбентом (Silica Gel 60, 0,063-0,200 мм, масса 2 г). Сорбент уплотняется легким постукиванием.

Разработанная схема пробоподготовки апробирована на модельных образцах почв (дерново-подзолистая и торфяная с содержанием органического вещества 2, 30 и 70 %) (таблица 5).

Таблица 5 – Степень извлечения действующих веществ гербицидов из почв с различным содержанием органического вещества (ОВ) с использованием разработанной схемы пробоподготовки

Действующее вещество	Извлечение, % к внесенному количеству			Предел обнаружения, мг/кг
	дерново-подзолистая почва (2 % ОВ)	торфяная почва		
		30 % ОВ	70 % ОВ	
Метрибузин	97,3	95,4	94,6	0,050
Тербутилазин	80,8	79,1	78,3	0,020
Пендиметалин	94,4	86,2	80,7	0,020
Хлорпрофам	80,5	77,8	75,7	0,005
Флуорохлоридон	95,3	81,5	88,2	0,010
С-метолахлор	89,2	80,4	78,8	0,010

Полученные данные дают основания использовать предложенную схему пробоподготовки в практической работе по определению остаточных количеств гербицидов различных химических классов в почвах с различным содержанием органического вещества методом газожидкостной хроматографии.

Заключение. Изучены условия экстракции (подобраны оптимальные органические растворители) и очистки полученных экстрактов при анализе почвенных образцов с различным содержанием органического вещества на содержание остаточных количеств пестицидов различных химических классов. Оработана схема очистки экстрактов с использованием колоночной хроматографии. Разработана и апробирована схема определения остаточных количеств действующих веществ гербицидов различных химических классов в образцах почв с содержанием органического вещества 2, 30 и 70 % с использованием метода газожидкостной хроматографии. Результаты анализов показали достаточно высокую степень очистки экстрактов (85,7 %) и извлечение (78,7–97,3 %) действующих веществ гербицидов из почвенных образцов с различным содержанием органического вещества. Разработанная схема пробоподготовки может быть использована при определении остаточных количеств гербицидов следующих химических классов: триазины, симм-триазины, нитро-ксилидины, фенил-карбаматы, пирролидоны, толуидины из почвенных образцов с содержанием органического вещества 2–70 %.

Список литературы

1. Хроматография в агроэкологии / Т. А. Банкина [и др.] ; ред. Т. М. Петрова. – СПб: [б. и.], 2002. – 587 с.
2. Временные методические указания по определению метрибузина в сое и соевом масле методом газожидкостной хроматографии : ВМУ № 211-2000, утв. МЭПР Украины, 27.09.2000 // Методичні вказівки з визначення мікрочільстей пестицидів в продуктах харчування, кормах та зовнішньому середовищі : зб. – Київ, 2003. – № 34. – С. 52–56.

3. Кирейчик, Д. Ю. Определение остаточных количеств флуорохлорида в клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии / Д. Ю. Кирейчик // Защита растений: сб. науч. тр. / Науч.-практ. центр НАН Беларуси по земледелию, Ин-т защиты растений ; редкол.: Л. И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 43. – С. 302–309.

4. Кислушко, П. М. Определение остаточных количеств С-метолахлора в растительном материале, почве и воде методом газожидкостной хроматографии / П. М. Кислушко, С. А. Арашкovich // Защита растений: сб. науч. тр. / Науч.-практ. центр НАН Беларуси по земледелию, Ин-т защиты растений ; редкол.: Л. И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 43. – С. 310–317.

5. Методические указания по определению остаточных количеств гардоприма в воде, почве и растительном материале : МУК № 1801, утв. МЗ СССР 18.11.77 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : сб. – М., 1979. – № 9. – С. 147–154.

6. Методические указания по определению остаточных количеств Хлорпрофама в воде, почве и картофеле : МУК 4.1.1826-03, утв. Гл. гос. санитарным врачом РФ Г. Г. Онищенко, 18 дек. 2003 // Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: сб. – М., 2007. – Вып. 5. – С. 226–234.

7. Методические указания по определению пендиметалина (Стомпа) в воде, почве, зерновых культурах (пшеница, ячмень, рожь, рис, кукуруза), бобовых (горох, соя), технических (сахарная свекла, подсолнечник), овощных (капуста, морковь, лук-репка, лук-перо, чеснок, томаты), плодовых (яблоки) методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде : сб. – Киев, 2001. – № 31. – С. 70 – 75.

8. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа : ГОСТ 17.4.4.02-84. – Введ. 01.01.1986. – М. : Госстандарт СССР, 1986. – 12 с.

P. M. Kislusko, E. A. Myshkevich, S. A. Arashkovich, M. P. Loseva
RUE «Institute of Plant Protection», Priluki, Minsk region

FEATURES OF SAMPLE PREPARATION IN DETERMINING PESTICIDE RESIDUES IN SOILS WITH DIFFERENT ORGANIC MATTER CONTENT BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Annotation. Studies have been conducted on the development of methods for sample preparation of soil samples with different organic matter content when determining pesticide residues of chemical classes: triazinones, sym-triazines, nitro-xylydines, phenyl-carbamates, pyrrolidones, toluidines by gas-liquid chromatography. A scheme for sample preparation of soil samples with different organic matter content (2, 30, 70 %) is presented, the extraction of the studied active substances was 75.7–97.3 %.

Key words: gas-liquid chromatography, sample preparation, extraction, extract purification, pesticide residues, soil.