

УДК 632.95:635:543.544

ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ОВОЩАХ И КАРТОФЕЛЕ

Э. Я. ЧАВАР, В. Г. ЦУКЕРМАН, Н. М. МАМОНОВА

(Юго-Восточный филиал Центрального института
агрохимического обслуживания сельского хозяйства)

В общем объеме сельскохозяйственной продукции, контролируемой на остаточные количества пестицидов, значительную часть составляют картофель и овощи (в том числе огурцы и капуста). Под эти культуры в настоящее время разрешено применение свыше 40 различных пестицидов. Наиболее распространены хроматографические методы определения остаточных количеств пестицидов (газожидкостная и тонкослойная хроматография), реже применяются фотокolorиметрия и спектрофотометрия.

Анализ официально рекомендуемых методик [1] показывает,

что разработаны общие методики выполнения измерений пестицидов (МВИ) в растительном материале, но также имеются МВИ для овощей и даже конкретно для отдельных культур. Так, количество различных МВИ для овощей около 40, картофеля — 25, огурцов — 9, капусты — 6.

В половине указанных МВИ используется полуколичественный метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), в котором при оценке результатов очень велика роль субъективного фактора. Кроме того, в ряде случаев чувствительность ТСХ-метода находится на уровне предельно допустимой концентрации

или даже недостаточна для ее обнаружения. Чувствительность газохроматографических методов (ГЖХ) анализа на порядок и более выше ТСХ. Вместе с тем и тот и другой метод имеют ряд общих недостатков и в большинстве случаев малопроизводительны. В результате возникают трудности, если требуются быстрая оценка загрязнения сельхозкультур пестицидами или проведение сплошного аналитического контроля растительной продукции, который предполагает выполнение большого количества анализов, как правило, в сжатые сроки.

В общих методиках, распространяющихся в целом на растительный материал, не всегда даются варианты подготовки проб отдельных видов сельскохозяйственных культур, поэтому возможны проведение излишних операций, повышение погрешности анализа из-за того, что не учитываются специфические особенности растительного материала.

Подготовительные процедуры при анализе растительных образцов включают стадии экстракции, концентрирования экстракта, его осушивание и очистку, детектирование. В качестве экстрагентов чаще всего применяются ацетон, гексан, хлороформ, ацетонитрил, диэтиловый эфир, реже этанол, в отдельных случаях — метанол; экстракция обычно 3- или 2-кратная.

При определении хлорорганических пестицидов (изомеры ГХЦГ, ДДЕ, ДДТ, кельтан) на одну пробу растительного материала овощей расходуется 100—150 мл ацетона или гексана. Очистка гексановых экстрактов картофеля производится концентрированной серной кислотой, для отделения восков дополнительно применяется вымораживание. При определении кельтана по специальной методике в огурцах очистка не требуется.

Особенно большие объемы раст-

ворителей необходимы при анализе некоторых фосфорорганических пестицидов в овощах. Так, расход ацетона при ГЖХ определении метафоса в капусте составляет 450 мл на одну пробу. В ходе подготовки пробы проводится фильтрация, 2 операции упаривания экстракта [2].

В среднем процедура экстракции занимает 2—3 ч, в ряде МВИ проба с экстрагентом оставляется на ночь (определение карбофоса, актеллика) [3]. Полнота определения пестицидов обычно находится в пределах 70—90 %, реже эти значения бывают выше или ниже. При анализе фозалона в растительном материале методом ГЖХ в МВИ даются варианты экстракции пестицида из свеклы, картофеля и травы, однако для капусты не предусмотрено отдельной методики.

Разработан специальный метод определения трефлана в капусте с применением УФ-спектрофотометрии и ТСХ [4]. Имеется способ ГЖХ-анализа, который, однако, не может найти широкого использования, так как экстрагентом является высокотоксичный и малодоступный метанол, расход которого на одну пробу составляет 300 мл, а общее количество требующихся растворителей — 500 мл. Кроме того, он предусматривает применение центрифугирования органических растворов и другие длительные операции. Значительные объемы экстрагентов необходимы при анализе рамрода в капусте, дактала в овощах методом ТСХ.

При определении стомпа ТСХ позволяет обнаруживать в капусте 0,1 мг пестицида на 1 кг растительного материала, в то время как гигиенический регламент установлен 0,05 мг/кг. Данные о чувствительности ГЖХ варианта МВИ не приводятся, методика характери-

Таблица 1

Характеристика экспресс-методик определения пестицидов в огурцах

Пестицид	МДУ, мг/кг	Диапазон концентрации, мг/кг	Полнота экстракции, %	Норма погрешности, %
α-ГХЦГ	0,5	0,025—5,0	93	15
β-ГХЦГ	(Сумма изомеров)	0,05—10,0	75	21
γ-ГХЦГ	0,5	0,025—5,0	80	11
ДДЭ	0,1	0,05—10,0	68	24
ДДТ	0,1	0,05—25,0	64	24
Кельтан	0,1	0,025—50,0	93	13
Карбофос	0,5	0,025—25,0	63	19
Актеллик	0,2	0,05—10,0	51	13

зуются длительностью экстракции и очистки, упаривания экстракта.

В картофеле часто контролируют остаточные количества прометрина. При этом чувствительность метода находится на уровне максимально допустимых значений (МДУ). Извлечение прометрина из корнеплодов проводится диэтиловым эфиром (проба оставляется на ночь). ГЖХ метод определения гербицида в овощах предусматривает 3-кратную экстракцию гексаном или петролейным эфиром, упаривание экстракта, очистку путем перевода препарата в ионизированную форму и последующее 3-кратное извлечение про-

метрина с помощью хлороформа. МВИ не является специфической для картофеля, в ней отсутствуют метрологические характеристики для этой культуры.

При анализе зенкора в картофеле используют ТСХ и УФ-спектрометрию. ТСХ — неселективна, мешают другие симтриазины (в том числе прометрин), операция экстракции длительна. Спектрометрия используется редко, определение проводится по оксипродукту, полученному в результате гидролиза зенкора.

Следует отметить, что в методиках определения пестицидов в огурцах, капусте и картофеле, а также

Таблица 2

Характеристика экспресс-методик определения пестицидов в капусте

Пестицид	МДУ, мг/кг	Диапазон концентрации, мг/кг	Полнота экстракции, %	Норма погрешности, %
α-ГХЦГ	0,5	0,025—5,0	88	22
β-ГХЦГ	(сумма изомеров)	0,025—5,0	77	23
γ-ГХЦГ	0,5	0,05—1,0	88	24
ДДЭ	0,1	0,05—10,0	61	31
ДДТ	0,1	0,05—25,0	63	13
Трефлан	0,5	0,05—10,0	64	36
Рамрод	0,2	0,10—5,0	64	61
Дактал	Не доп.	0,025—10,0	72	40
Метафос	» »	0,05—25,0	95	50
Фозалон	0,2	0,10—50,0	95	39
Базудин	0,1	0,05—5,0	96	24
Стомп	0,05	0,025—25,0	90	30

других сельскохозяйственных объектах отсутствуют технические требования необходимой и достаточной точности аналитических измерений их содержаний. Поэтому одной из первоочередных задач метрологического обеспечения контроля остаточных количеств пестицидов является разработка аттестованных МВИ с установленными нормами точности.

По мнению В. П. Пильникова [5], при определении норм погрешностей результатов анализов пестицидов в растительном материале в качестве сравнительных могут быть использованы нормы погрешности в природных и питьевых водах, которые в зависимости от диапазона измеряемых значений показателя лежат в пределах 15—100 %. Другим, очень важным с практической точки зрения моментом является создание экономичных, высокопроизводительных, простых в исполнении и доступных методов, позволяющих одновременно определять группу пестицидов.

С учетом этих требований на базе Юго-Восточного филиала Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства (г. Алма-Ата) были разработаны и аттестованы ВНИИ метрологии стандартных образцов (г. Екатеринбург) экспресс-методики определе-

ния пестицидов в огурцах, капусте и картофеле.

При разработке МВИ учитывались гигиенические регламенты содержания пестицидов в этих культурах [6]. В эксперименте применялся метод «добавок». В отдельную навеску гомогенизированного растительного материала вносилось определенное количество исследуемых пестицидов в органическом растворе. Диапазон концентрации пестицидов в подготовленных пробах варьировал в широких пределах (табл. 1—3). Для каждого пестицида исследовалось 4 уровня содержания, при этом имелось не менее 20 параллельных проб.

Режим хроматографирования (табл. 4), при котором достигалось разделение пестицидов, был подобран на основе их смесей, приготовленных с использованием стандартных образцов предприятия и ГСО составов растворов пестицидов. Аналитические сигналы регистрировались с помощью детекторов ДПР и ТИД, колонки стеклянные стандартные, заполненные соответственно сорбентами 3 % OV-17 и 5 % ПЭГА на хроматоне N-AW-DMCS.

Массовая концентрация пестицидов в пробах при аттестации рассчитывалась путем преобразования

Таблица 3
Характеристика экспресс-методик определения пестицидов в картофеле

Пестицид	МДУ, мг/кг	Диапазон концентрации, мг/кг	Полнота экстракции, %	Норма погрешности, %
α-ГХЦГ	0,1	0,005—5,0	87	15
β-ГХЦГ	(сумма изомеров)	0,005—10,0	77	25
γ-ГХЦГ	0,1	0,005—5,0	87	13
ДДЭ	0,1	0,005—10,0	78	22
ДДТ	0,1	0,005—50,0	75	27
Прометрин	0,1	0,005—5,0	81	34
Зенкор	0,25	0,0125—10,0	82	31
Ацетал	Не доп.	0,005—50,0	89	23
Дурсбан	0,05	0,005—10,0	78	29

Условия хроматографирования (хроматрон N=AW=DMCS)

Показатель	ДПР (ЭЗД), сорбент 3 % OV=17, длина колонок 1,0 м	ТИП, сорбент 5 % ПЭГА, длина колонок 2,0 м
Температурный режим, °С:		
колонок	190	190
испарителя	220	220
детектора	220	220
Расход, мл/мин:		
газа-носителя	70	70
водорода		22
воздуха		400
<i>Абсолютное время удерживания</i>		
<i>Огурцы, капуста, картофель</i>		
Пестицид:		
α-ГХЦГ	1 мин 3 с	
β-ГХЦГ	1 мин 22 с	
γ-ГХЦГ	1 мин 24 с	
4,4-ДДЭ	5 мин 8 с	
4,4-ДДТ	9 мин 45 с	
актеллик		1 мин 48 с
карбофос	3 мин 3 с	3 мин 22 с
кельтан	1 мин 59 с	
<i>Капуста</i>		
Пестицид:		
трефлан	00 мин 38 с	
рамрод	00 мин 49 с	
дактал	2 мин 52 с	
метафос	2 мин 25 с	2 мин 5 с
фозалон	22 мин 40 с	
базудин	1 мин 21 с	
		1 мин 27 с
<i>Картофель</i>		
Пестицид:		
прометрин		1 мин 23 с
зенкор		3 мин 00 с
ацетал	1 мин 56 с	00 мин 58 с
дурсбан		1 мин 55 с

аналитического сигнала с помощью уравнения, связывающего значения аналитического сигнала с концентрацией вещества.

Метрологическая аттестация МВИ проводилась с целью установления характеристик погрешности результатов измерений, выполняемых по данным МВИ, с последующей проверкой их соответствия нормам погрешности измерений. Нормативы статистического контроля погрешности определялись согласно РД 52.24.66—86 «Система

контроля точности результатов измерений показателей загрязненности контролируемой среды». Во всем диапазоне измеряемых массовых концентраций пестицидов оценивались показатели воспроизводимости и правильности. Оценку показателей точности результатов проводили в соответствии с ГОСТ 8.207—76 [7] на основе сравнения значений показателей воспроизводимости и правильности измерений.

Разработанные МВИ позволяют проводить одновременное определе-

ние 8 показателей в огурцах (α -, β -, γ -изомеры ГХЦГ, ДДТ, ДДЭ, кельтан, карбофос, актеллик), 12 пестицидов в капусте (3 изомера ГХЦГ, ДДЭ, ДДТ, рамрод, трефлан, дактал, метафос, фозалон, базудин, стопп), 9 пестицидов в картофеле (изомеры ГХЦГ, ДДТ, ДДЭ, прометрин, зенкор, ацетал, дурсбан). Методики унифицированы, отличаются высокой производительностью, экономичностью, простотой.

В подготовительной процедуре масса анализируемой пробы в 2—5 раз ниже массы навесок в аналогичных методиках, в 10—20 раз меньше расход растворителей при экстракции изомеров гексахлорана, ДДЭ, ДДТ, рамрода, стоппа, карбофоса, актеллика, кельтана и в 30—40 раз — для трефлана, метафоса и дактала, сильно сокращено время экстракции (более чем в 4 раза).

В качестве экстрагента при анализе огурцов используется смесь ацетона и воды (при соотношении навески и растворителя 1:1). Однократная экстракция позволяет извлечь до 80—93 % изомеров гексахлорана и кельтана, до 51—68 % остальных пестицидов. Очистка экстрактов не требуется.

При экстракции токсикантов из капусты и картофеля предварительно проводят кратковременное (ручное) перемешивание пробы с ацетоном (или ацетоноводной смесью), а затем встряхивание с гексаном. Для картофеля перед этим выполняют фильтрацию и отделение части экстракта (во избежание образования стойкой суспензии). Далее проводится осушивание и серноокислотная очистка экстрактов. После разделения фаз из гексанового слоя берется аликвота для хроматографирования. Отличительной особенностью при экстракции является высокая интенсивность встряхивания пробы. Процент из-

влечения пестицидов из капусты колеблется от 61 до 96 %, из картофеля — от 75 до 89 % (табл. 2, 3). Эти значения учитываются при расчете содержания пестицидов, в расчетную формулу вводится также показатель погрешности, соответствующий диапазону, в который попадает величина (в таблицах даны средние значения). Нижний предел определения хлороорганических пестицидов составляет от 0,5 до 0,05 МДУ в огурцах и капусте, 0,05 МДУ — в картофеле. Верхняя граница концентраций достигает 10—50 МДУ и более высоких значений.

При проведении метрологической аттестации разработанных МВИ установлено соответствие погрешности измерений нормам погрешности, что свидетельствует о возможности их использования при контроле содержания пестицидов в овощах и картофеле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Госхимкомиссия при МСХ СССР.— Сб. I—XVII.— М., 1971—1985.—
2. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М. А. Клисенко.— М.: Колос, 1977, с. 123.—
3. Определение пестицидов в сельскохозяйственных культурах, почвах и воде.— Л.: ВИЗР, 1989, с. 72.—
4. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, внешней среде / Под ред. М. А. Клисенко.— М.: Колос, 1983, с. 49.—
5. Пильников В. П. Создание и перспективы метрологического обеспечения аналитического контроля за содержанием пестицидов.— В сб.: Аналитический контроль сельхозпродукции.— Новосибирск: Новосибирское отделение ВАСХНИЛ, 1990, с. 132.—
6. Сан П и Н 42-123-4540-87, М., 1987.—
7. ГОСТ 8.207—76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями». Методы обработки результатов измерений.

Статья поступила 5 декабря 1991 г.