

УДК:614.3:632.95:63-027.3:339.564

КУЧМА П.О., КУШНІР А.Г., ЗЕМЦОВА О.В., БАРАНОВ Ю.С.
**КОМПЛЕКСНИЙ КОНТРОЛЬ БАГАТОЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ
ТА ПАВ В ҐРУНТАХ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

В УЛЯБП АПК модифіковано методику вимірювання залишків пестицидів в ґрунті, що базується на методі пробопідготовки QuEChERS, ГРХ-МС та ВЕРХ-МС-МС. Методика відповідає міжнародним метрологічним вимогам згідно SANCO/12571/2013. Методику застосовано для контролю рівня забрудненості ґрунтів сільськогосподарського призначення та ґрунтів зон екологічних катастроф (завод «Радикал», звалища хімічних відходів Калуського хімкомбінату, складів зберігання непридатних пестицидів, нафтобази біля Василькова). Методика дозволяє визначати залишки не лише пестицидів, але також і деяких ПХБ та ПАВ на рівні ГДК.

Ключові слова: ґрунт, пестициди, хроматографія, мас спектрометрія, екологічна катастрофа, сільське господарство.

В УЛЯБП АПК модифіцирована методика измерения остатков пестицидов в почве, основанная на методе пробоподготовки QuEChERS, ГЖХ-МС и ВЭЖХ-МС-МС. Методика соответствует международным метрологическим требованиям согласно SANCO/12571/2013. Методика применена для контроля уровня загрязненности почв сельскохозяйственного назначения и почв зон экологических катастроф (завод «Радикал», свалки химических отходов Калушского химкомбината, складов хранения непригодных пестицидов, нефтебазы возле Василькова). Методика позволяет определять остатки не только пестицидов, но также и некоторых ПХБ и ПАУ на уровне ГДК.

Ключевые слова: почва, пестициды, хроматография, масс-спектрометрия, экологическая катастрофа, сельское хозяйство.

In ULQSAF there was modified method of measuring pesticide residues in soil, based on the method of QuEChERS sample preparation, GC-MS and HPLC-MS-MS. The method meets the international metrological requirements under SANCO/12571/2013. The method was used for the control of soil contamination by agricultural land and soil zones of ecological disasters (the plant "Radical", dump chemical waste Kalush chemical plant, warehouse storage of obsolete pesticides, depot near Vasytkov). The method allows to determine not only pesticide residues, but also some PCBs and PAHs on MRL.

Key words: soil, pesticides, chromatography, mass spectrometry, ecological disaster, agriculture.

Захист ґрунтів як невід'ємної складової агробіоценозів в умовах інтенсивного землеробства набуває все більшого значення. З цієї точки зору актуальними є дослідження стану хімічного забруднення ґрунтів сільськогосподарського призначення, санітарних зон складів отрутохімікатів, територій хімічних звалищ, зон екологічних катастроф та інших. Подібні дані не тільки визначають реальні рівні антропогенного навантаження на ґрунти але й забезпечать запобігання забруднення продукції АПК та дозволять створити необхідні умови для захисту здоров'я населення від негативного впливу ксенобіотиків.

Важливою умовою дослідження рівнів забруднення ґрунтів агрохімікатами є наявність точних, інформативних методик вимірювання тих чи інших токсикантів. Сучасні санітарно-гігієнічні потреби вимагають створення комплексних методик визначення багатозалишкових мікрокількостей ксенобіотиків, заснованих на застосуванні швидких способів пробопідготовки та високоточного і продуктивного обладнання, здебільшого

хроматографічного. В УЛЯБП АПК НУБіП було розроблено засновану на використанні ГРХ/ДЕЗ/ТІД з елементами ГРХ/МС методику вимірювання багатозалишкових кількостей пестицидів у ґрунті [1]. Методику було застосовано для дослідження рівнів забруднення залишками пестицидів територій санітарних зон складів непридатних пестицидів в межах партнерського проекту з EPA USA P169 [2, 3]. На певному етапі методика задовольняла вимоги досліджень, але зі зростанням об'ємів зразків та кількості аналітів межі застосування методики стали очевидними.

Стандартний європейський метод визначення мультизалишків пестицидів EN 15662 (відомий як QuEChERS-метод) у модифікації до ґрунтів, на наш погляд, найбільше відповідає вимогам сьогодення [4]. Методика поєднує швидко та зручну пробопідготовку з комбінованим вимірюванням за методами ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС, що дозволяє за короткий час визначати у великій кількості зразків 400-500 залишків пестицидів. Особливою перевагою методу є певна універсальність, яка дозволяє у різних матрицях визначати не тільки залишки пестицидів, але й поліароматичних вуглеводнів (ПАВ), поліхлорованих біфенілів (ПХБ), антибіотиків, мікотоксинів і т.д.

В УЛЯБП АПК НУБіП було модифіковано методику EN 15662 для вимірювання багатозалишкових кількостей пестицидів та ПАВ у ґрунті.

Методика заснована на екстракції проби ґрунту ацетонітрилом (рис. 1), центрифугуванні, очищенні екстрактів (за необхідності) методом дисперсійної ТФЕ на активованому вугіллі, PSA або силікагелі модифікованому С18. Для ґрунтів сільськогосподарського призначення очищення здебільшого не потрібно, для ґрунтів з великим вмістом органічних речовин застосовують PSA або силікагель С18. Ідентифікацію і кількісне вимірювання залишків пестицидів та ПАВ проводили методами ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС. Методику розроблено і валідовано згідно рекомендаціям SANCO [5]. Метрологічні параметри методики відповідають вимогам санітарно-гігієнічного контролю (повернення 70-110 %, ВСКВ – 20%, МКВ – 0,01 мг/кг), що забезпечує контроль залишків пестицидів та ПАВ на рівні не нижче ГДК.

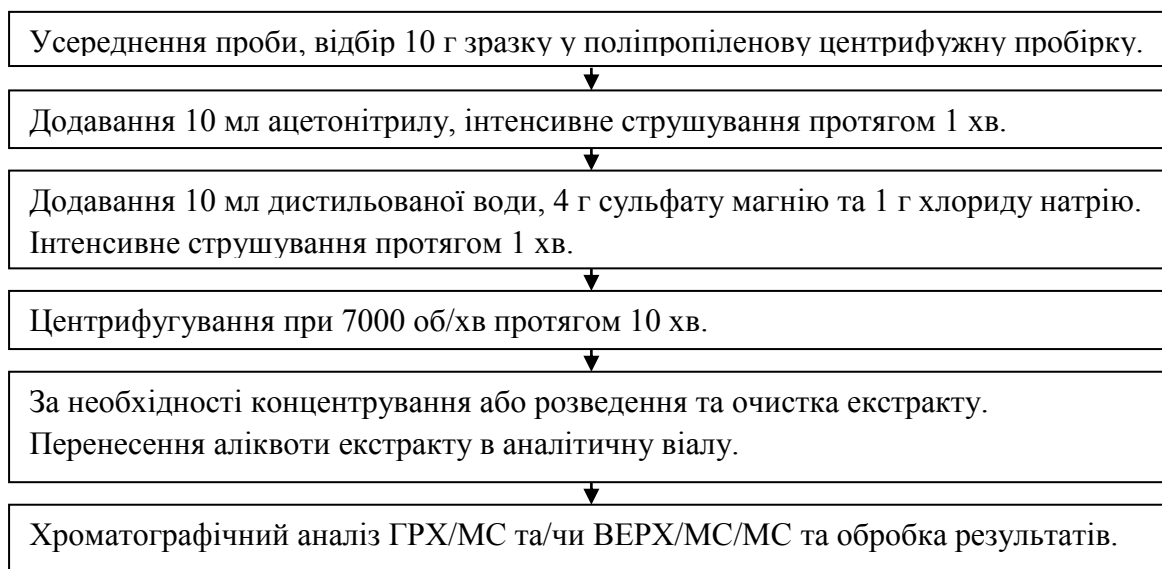


Рис. 1. Блок-схема методики комплексного вимірювання залишків пестицидів та ПАВ у ґрунті.

Хроматографічні параметри вимірювальної техніки:

1. Хроматомас-спектрометр Agilent Technologies 7900-MSD 5975C, колонка HP-5 MS 15m x 0.25 mm ID x 0.25um, GC-MS method DRS Scan/Sim, температура інжектора 250 °C, температура колонки 70 °C (2 min) 20 °C/min до 270 °C (0 min), температура філаменту

230 °С, температура квадруполю 150 °С, ділення потоку 1:50, 50 мл/хв, тиск газу-носія (гелій) 60,7 кПа (постійний тиск), Full Scan 45-500 а.о.м.

2. Високоєфективний рідинний хроматограф Dionex-SUMMIT (MS-3200 Q-Trap), температура колонки – 20 °С, температура автосамплера – 20 °С, швидкість потоку – 0,5 мл/хв; рухома фаза – ацетонітрил/вода [H⁺] 0-6 хв. Градієнт з 10/90 до 90/10; 6-9 хв. 90/10; 9-10 хв. 10/90, джерело іонів – Turbo Spray, вольтаж – 5500 В, температура (TEM) – 550.

Пробопідготовка за методом QuEChERS для ґрунтів займає близько 2 годин (з урахуванням очищення та концентрування і без врахування серійності вимірювань), хроматографування методом ГРХ/МС на короткій капілярній колонці зі зворотною продувкою – 21 хв., підготовка протоколу хроматографування за автоматичною програмою деконволюції DRS р – 70 с. Одночасно з виконується автоматична ідентифікація хімічних сполук за програмами: Chemstation (за часом утримання) та PEST (за характеристичними мас-спектрами) на 926 хімічних сполук пестицидів, їх продуктів розпаду, ПХБ та ПАВ, що додатково поліпшує надійність ідентифікації. Хроматографування та ідентифікація за методом ВЕРХ/МС/МС займає 20 хв. і виконується за програмою Analyst.

Очевидні переваги методики було використано при серійних вимірюваннях залишків пестицидів, деяких ПАВ та ПХБ у ґрунтах різного призначення. Сільськогосподарські ґрунти майже не містили залишків пестицидів, за виключенням 4,4'- і 2,4'-ДДТ та їх продуктів розпаду, концентрація яких у ґрунтах на перевищувала ГДК. У межах ГДК коливався вміст деяких ПАВ у ґрунтах сільськогосподарського призначення. Вищі за ГДК залишки пестицидів у ґрунті визначали лише у випадках порушень технології вирощування різних культур. На наш погляд, висока адсорбційна здатність ґрунтів обумовлює їх застосування як індикатора присутності хімічних засобів захисту рослин і це є ще одна можливість застосування методики, яка дозволяє визначати у ґрунтах майже всі пестициди, які зареєстровані в Україні (виключення – гліфосат, елементоорганічні пестициди, дипіридили та деякі інші).

Велика кількість хімічних сполук, що ідентифікують за комплексною методикою обумовлює її використання для скринінгу ґрунтів санітарних зон складів непридатних пестицидів та зон екологічних катастроф. Так, у 2010-2015 рр. було виконано велику кількість вимірювань залишків ксенобіотиків у ґрунтах навколо складів зберігання непридатних пестицидів у Львівській, Черкаській і Вінницькій областях. Було ідентифіковано ХОП, ФОС, динітро аніліни, триазоли та імідазоли та представники інших хімічних груп пестицидів [6, 7].

Ґрунти зон екологічних катастроф та хімічних звалищ окрім зазначених залишків пестицидів, ПАВ та ПХБ містили багато інших хімічних сполук, які визначали за допомогою бази мас-спектрів NIST 08, що містить понад 300000 хімічних сполук. Так, наприклад, при дослідженнях ґрунтів навколо звалищ хімкомбінату у м. Калуш окрім цільового гексахлорбензолу визначали велику кількість інших органічних сполук: гексахлоретан, пента- та гексахлорбутадиєн, пентахлортолуол, октахлорстирол, октахлорнафталін (табл. 1).

Таблиця 1

Зведена таблиця результатів аналізу проб ґрунту з території відстійників хімкомбінату, м. Калуш

Компонент	Зразок, вміст мг/кг			Норми за НД, мг/кг
	Ґрунт 1	Ґрунт 2	Ґрунт 3	
Гексахлорбензол	682,0	100,6	14,7	0,03
Гексахлоретан	ідентифіковано	ідентифіковано	ідентифіковано	н.н.
Пентахлорбутадиєн	ідентифіковано	ідентифіковано	ідентифіковано	н.н.
Гексахлорбутадиєн	99,0	10,9	0,9	0,5
Пентахлортолуол	ідентифіковано	ідентифіковано	ідентифіковано	н.н.
Октахлорстирол	187,0	13,4	17,7	н.н.
Октахлорнафталін	ідентифіковано	ідентифіковано	ідентифіковано	н.н.

Норми за НД для метаболітів 4,4-,2,4-ДДТ (ДДЕ, ДДД) становлять 0,1 мг/кг, гексахлорбензолу – 0,03 мг/кг.

Результати моніторингу території заводу «Радикал» (табл. 2) дозволили не тільки визначити рівні забруднення території хлорорганічними пестицидами, що значно перевищують ГДК, але й локалізувати джерела забруднення і тим самим оптимізувати стратегію очищення зони екологічного забруднення.

Таблиця 2

Зведена таблиця результатів аналізу проб ґрунту, бетону та зеленої маси з території заводу «Радикал»

Компонент	Зразок, вміст мг/кг								
	Ґрунт 1	Ґрунт 2	Ґрунт 3	Ґрунт 4	Рослинні рештки 1	Рослинні рештки 2	Рослинні рештки 3	Бетон 1	Бетон 2
4,4'-ДДТ	70,3	57,0	17,5	284,8	-	0,18	-	-	-
ДДЕ	22,8	64,0	35,5	113,3	0,22	2,34	0,04	1,83	0,24
ДДД	56,3	89,5	5,6	162,7	0,62	2,66	0,08	7,4	0,01
Гексахлорбензол	0,06	0,31	0,44	0,25	-	0,04	-	-	0,01

Багатоденна пожежа на сховищі нафтопродуктів у м. Васильків призвела до масштабного забруднення великих територій залишками ПАВ та нафтопродуктів. Аналіз ґрунтів цих територій дозволив визначити зони найбільшого забруднення, табл. 3. залишками ПАВ.

Таблиця 3

Зведена таблиця результатів аналізу проб різних типів з території поблизу нафтобази, на якій відбулася пожежа влітку 2015 року, м. Васильків

Компонент	Зразок, вміст, мкг/кг											
	об'єднана проба рослин малини та городини (цибуля, картопля, гарбузи, квасоля)	об'єднана проба городніх рослин (соєшник, полуниця, кукурудза, виноград) та персика	рослини полуниці, буряка, моркви	проба піску	ґрунт №8	ґрунт без ознак розливу нафти біля забору	ґрунт фон	ґрунт №13	ґрунт (вигорівший шар)	вода з криниці №15	вода з озера №16	вода з пожежного озера
Сума ПАВ	3,7	0,9	н.в.	1530	540	1130	1420	460	77060	1,5	1,6	64
Бенз(а)пірен	0,2	0,1	н.в.	87,8	4,1	н.в.	37,5	н.в.	535,5	н.в.	н.в.	н.в.
Нафто-продукти	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	2000	4000	2000	32000	н.в.	н.в.	н.в.
Пестициди	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.

Примітка: н.в. – не виявлено

ЛІТЕРАТУРА

1. **Мельничук С.Д., Баранов Ю.С., Лоханська В.Й., Земцова О.В., Павлінчук В.І.** МВВ № 081/120543-08 Методика виконання вимірювань масової частки залишкових пестицидів у ґрунті методом газорідинної хроматографії.
2. **Мельничук С.Д., Лоханская В.И., Баранов Ю.С. [и др.]** Определение множественных остатков пестицидов в почвах прикладских территорий. *Журнал хроматографического товариства*. 2005. Т. 5, № 3. С. 4–10.
3. **Lokhanska V., Melnychuk S., Baranov Y.** Identification of pollutants in soils around the obsolete pesticides stocks in Ukraine. *Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, remediation and Security, Springer Science*, 2008, P. 218–222.
4. EN 15662: 2008 Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE - QuEChERS-method. URL.: http://chromnet.net/Taiwan/QuEChERS_Dispersive_SPE/QuEChERS_%E6%AD%90%E7%9B%9F%E6%96%B9%E6%B3%95_EN156622008_E.pdf
5. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. *SANTE/11945/2015*. URL: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.
6. **Городиська І.М., Монарх В.В., Моклячук Т.О., Слободенюк О.А., Баранов Ю.С., Білоус А.О.** Екологічні ризики забруднення сільськогосподарської продукції непридатними пестицидами. *Збалансоване природокористування*. 2013. № 4. С. 17–22.
7. **Моклячук Л.І., Баранов Ю.С., Городиська І.М., Монарх В.В., Білоус А.О.** Склади зберігання непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин – джерело небезпеки для навколишнього середовища. *Збірник наукових праць ВНАУ «Сільськогосподарські науки»*. 2012. № 1 (57). С. 65–69.

*«Українська лабораторія якості та безпеки продукції агропромислового комплексу»,
смт Чабани, Київська обл.*

*Надійшло до редакції
16.03.2016*