

УДК: 632.95.02

М.В. Цукерман, Ю.А. Шевелева, Г.Д. Исенова\*

ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений», г. Алматы, Казахстан,  
\*e-mail: Aikash\_36@mail.ru

### **Анализ синтетических пиретроидов и фосфор-органических инсектицидов методом газовой хроматографии с использованием детектора по захвату электронов**

Изучены оптимальные условия хроматографирования для определения остаточных количеств ряда пестицидов из группы пиретроидов (альфа-циперметрин, лямбда-цигалотрин) и фосфорорганических соединений (диметоат и хлорпирифос), применяемых для защиты растений сельскохозяйственных культур от вредителей. Установлены оптимальные условия хроматографирования на газовом хроматографе «Шимадзу-2010» с детектором по захвату электронов и капиллярной колонкой SPB-608 для действующих веществ инсектицидов: альфа-циперметрина, лямбда-цигалотрина, диметоата и хлорпирифоса.

Пределы детектирования анализируемых действующих веществ инсектицидов составили альфа-циперметрин - 0,019 нг, лямбда-цигалотрин – 0,015 нг, диметоат – 0,055 нг и хлорпирифос – 0,009 нг, при массе навески анализируемого объекта 10 граммов и конечном объеме экстракта 2,0 мл. Чувствительность метода составила: альфа-циперметрин - 0,004 мг/кг; лямбда-цигалотрин - 0,003 и диметоат и хлорпирифос - 0,01 мг/кг, что более 10-ти раз ниже максимально допустимого уровня (МДУ) пестицида, установленного для большинства сельскохозяйственных культур.

**Ключевые слова:** хроматография, инсектицид, синтетический пиретроид, детектор, защита растений.

М.В. Цукерман, Ю.А. Шевелева, Г.Д. Исенова

### **Синтетикалық пиретроидтар және фосфордың органикалық қосылыстарына жататын инсектицидтерді электрон қабылдаушы детекторлы газ хроматография әдісімен талдау**

Ауылшаруашылық өсімдіктерін зиянды жәндіктерден қорғауға пайдаланылатын синтетикалық пиретроидтар (альфа-циперметрин, лямбда-цигалотрин) және фосфордың органикалық қосылыстар (диметоат и хлорпирифос) тобына жататын пестицидтердің мөлшерлерін оптималды хроматографиялау жағдайлары зерттелген. Электрон аулағыш детекторлы және SPB-608 капилляр колонкалы «Шимадзу-2010» хроматографында инсектицидтердің әсер етуші заттары - альфа-циперметрин, лямбда-цигалотрин, диметоат және хлорпирифосты оптималды хроматографиялау анықталған. Зерттелген әсер етуші заттардың детекторлау шегі талданатын нысанның 10 грамм массасы және экстрактінің 2,0 мл көлемінде альфа-циперметрин - 0,019 нг, лямбда-цигалотрин – 0,015 нг, диметоат – 0,055 нг и хлорпирифос – 0,009 нг құрағды. Аталған әдістің альфа-циперметрин үшін сезімталдығы - 0,004 мг/кг; лямбда-цигалотрин үшін - 0,003 мг/кг, диметоат және хлорпирифос үшін - 0,01 мг/кг құрады, яғни пестицидтердің ауылшаруашылық дақылдарындағы жоғары рұқсат етілген деңгейінен 10 есеге жуық төмен екендігі белгіленді.

**Түйін сөздер:** хроматография, инсектицид, синтетический пиретроид, детектор, защита растений.

M.V. Zukerman, Yu.A. Sheveleva, G.D. Issenova

### **Analysis of synthetic pyrethroids and phosphorus - organic insecticides by gas chromatography using electron capture detector**

Optimal conditions were studied to determine the procedure of pesticides residues of pyrethroids (Alpha-Cypermethrin, lambda-cyhalothrin) and organo-phosphorus compounds (Dimethoate, chlorpyrifos), used to protect the crop from pests. optimal conditions procedure on the gas chromatograph Shimadzu-"2010" with electron capture detector and capillary column SPB-608 for active ingredients of insecticides: Alpha-Cypermethrin, Lambda-cyhalothrin, chlorpyrifos and dimethoate. The limits of detection of insecticide active ingredients were Alpha-Cypermethrin-0.019 NG, lambda-cyhalothrin-0.015 NG, Dimethoate is 0.055 NG and chlorpyrifos-0.009 NG, at a mass hanging of the object being analyzed 10 grams and the final volume of the extract 2.0 ml. Sensitivity of the method is as follows: Alpha-zypermethrin-0.004 mg/kg; lambda-cyhalothrin-0.003 and dimethoate, chlorpyrifos-0.01 mg/kg, which is more than 10 times lower than the maximum acceptable level (MRL) of pesticides for most crops.

**Keywords:** chromatography, insecticide, synthetic pyrethroids, detector, plant protection.

В программе по развитию агропромышленного комплекса на 2013-2020 годы отмечено планируемое вступление Республики в ВТО, что потребует от сельхозтоваропроизводителей поставлять на рынки качественную и безопасную продукцию, соответствующую международным стандартам пищевой безопасности.

Земледелие пока не может обходиться без химических средств защиты растений от вредителей, болезней и сорняков. Систематическое применение пестицидов приводит к снижению качества продуктов сельскохозяйственных культур. Особое беспокойство вызывает загрязнение грунтовых вод и пищевых продуктов, а также продолжающееся накопление токсикостатков пестицидов в растениях и животных. Негативное воздействие низких концентраций пестицидов, накапливающихся в организме человека через продукты питания, а также их влияние на фоне органических загрязнителей изучены недостаточно.

Основной риск, связанный с использованием пестицидов, обусловлен их накоплением в окружающей среде и биоте, перемещением по пищевым цепям. Остаточные микроколичества незаметно в виде токсинов, радикалов накапливаются в организме человека через пищу и постепенно снижают безопасность существования [1-3].

Для повышения безопасности и качества продукции требуется постоянный контроль токсических остатков пестицидов согласно допустимым санитарным нормам высокочувствительными методами хроматографии.

В связи с этим дальнейшее развитие видов анализов определения токсикостатков пестицидов с использованием современных газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографов является актуальной задачей.

Газовая хроматография более сорока лет широко применяется для анализа остаточных количеств хлор- и фосфорорганических инсектицидов, синтетических пиретроидов, а также пестицидов других групп. При этом наибольшая чувствительность порядка 0,001-0,05 нанограммов (нг) достигается при использовании электрозахватного детектора (ДЭЗ). Следует отметить, что в сборниках

методик по определению микроколичеств пестицидов, разрешенных в республике Казахстан [4], рекомендуются устаревшие газовые хроматографы советского производства («Цвет», «Газохром», «ЛХМ» и другие) с набивными хроматографическими колонками длиной 1-2 метра и внутренним диаметром 2-3 мм. В настоящее время большинство лабораторий Казахстана укомплектованы газовыми хроматографами Эйджелент, Шимадзу, Кристалл и др. с капиллярными хроматографическими колонками.

Цель настоящей работы состояла в установлении оптимальных условий хроматографирования для ряда применяемых в РК пестицидов из группы пиретроидов (альфа-циперметрин, лямбда-цигалотрин) и фосфорорганических инсектицидов (диметоат и хлорпирифос).

Анализ проводили на газовом хроматографе «Шимадзу-2010» (производство Япония) с детектором по захвату электронов. Для разделения использовали средне полярную хроматографическую колонку SPB-608, длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. В испарителе и детекторе устанавливали температуру 300°C. Расход продувочного газа (азот особой чистоты) при анализе всех пестицидов составлял 30 см<sup>3</sup>/мин, а деление потока – 1:10. Хроматографирование проводили в изотермическом режиме и для каждого аналита устанавливали оптимальные расходы газа-носителя и температуру колонки. Массовая концентрация стандартных растворов в гексане составляла 1,0 мкг/см<sup>3</sup>. В испаритель хроматографа вводили 1мкл раствора.

Альфа-циперметрин – инсектицид контактного и внутреннего действия из группы синтетических пиретроидов используется для борьбы с сосущими и жующими насекомыми. Препараты альфа-циперметрина (Альфагард, Фастак, Цунами и др.) широко применяются в Казахстане на фруктах, овощах, зерновых культурах, кукурузе, картофеле, рисе, хлопке, сое и др. технических культурах.

В процессе работы были подобраны оптимальные температурный и газовый режимы для анализа пестицида. Температура колонки составила 290 °С, скорость газа-носителя через колонку – 1,46 см<sup>3</sup>/мин, а

линейная скорость равнялась 43,3см/сек. Абсолютное время удерживания альфа-циперметрина составило 6.86 мин, а площадь

пика при массе 1,0 нг –134178 единиц (рисунок -1).

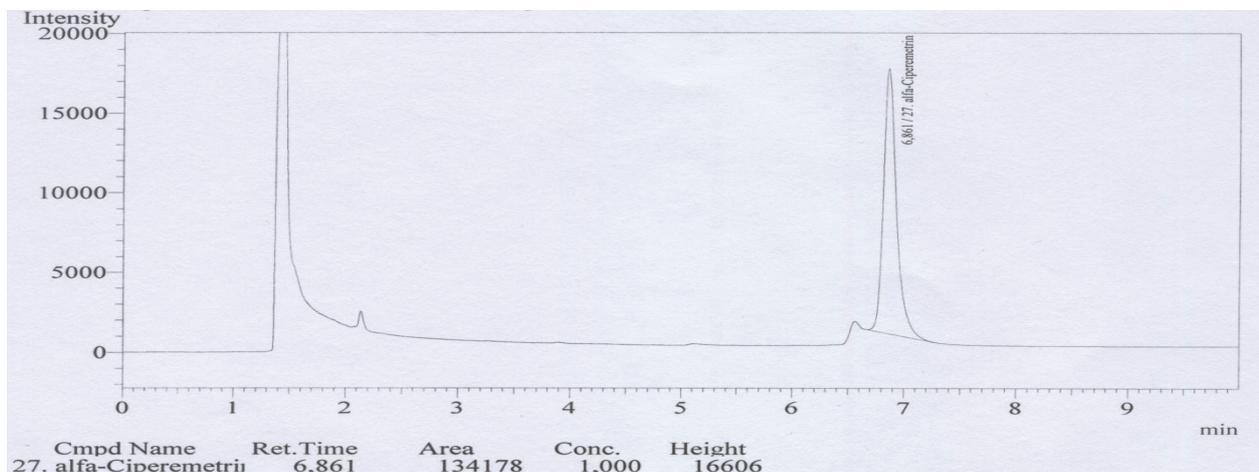


Рисунок 1- Хроматограмма альфа-циперметрина

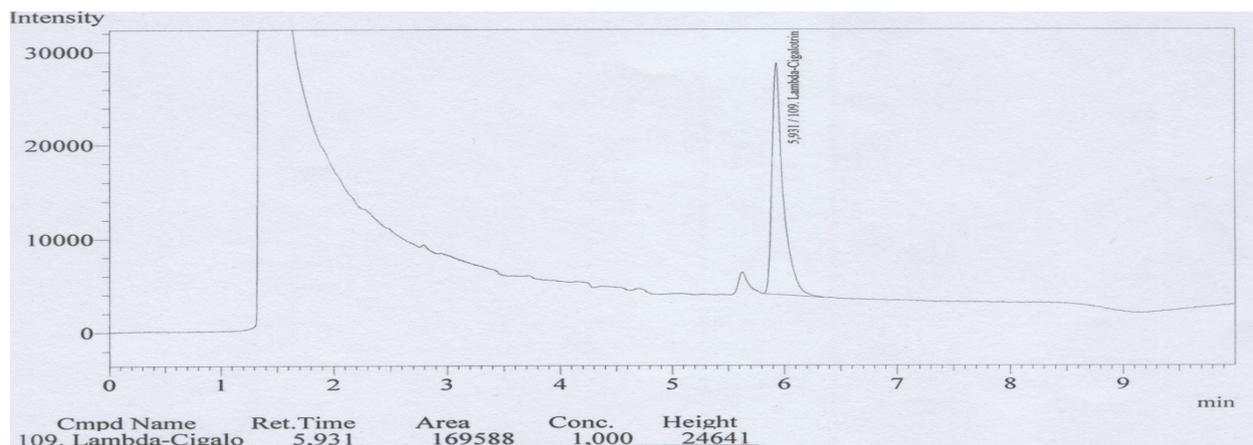


Рисунок 2 - Хроматограмма лямбда-цигалотрина

Если принять за минимально-детектируемое количество (МДК) пик с площадью 2500 единиц, то предел детектирования анализируемого инсектицида составит 0,019 нг ( $2500:134178=0,0186$ ). При массе навески анализируемого объекта 10 граммов и конечном объеме экстракта 2,0 мл чувствительность метода составит примерно 0,004 мг/кг, что в 12 раз ниже максимально допустимого уровня (МДУ) пестицида, установленного для большинства сельскохозяйственных культур в рамках Таможенного Союза (ТС), (0,050 мг/кг).

Лямбда-цигалотрин - инсектицид контактно-кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Его препаративные формы (Каратэ, Гюхарад, Кайзо) эффективно подавляют развитие широкого спектра вредителей, а также отдельных видов клещей в посевах зерновых и овощных культур, картофеля, кукурузы, хлопчатника, технических, ягодных и плодовых культур.

В ходе исследований были установлены оптимальные температурный и газовый режимы для анализа этого инсектицида. Температура колонки составила 270 °С,

скорость газа-носителя через колонку – 1,55 см<sup>3</sup>/мин, а линейная скорость равнялась 44,3 см/сек. Абсолютное время удерживания лямбда цигалотрина составило 5,93 мин, а площадь пика при массе 1,0 нг – 169588 единиц (рисунок 2). Предел детектирования анализируемого инсектицида составит 0,015 нг (2500:169588=0,0147). При массе навески

анализируемого объекта 10 граммов и конечном объеме экстракта 2,0 мл чувствительность метода составит примерно 0,003 мг/кг, что в 3 раза ниже максимально допустимого уровня пестицида, установленного для большинства сельскохозяйственных культур в рамках (ТС) (0,010 мг/кг).

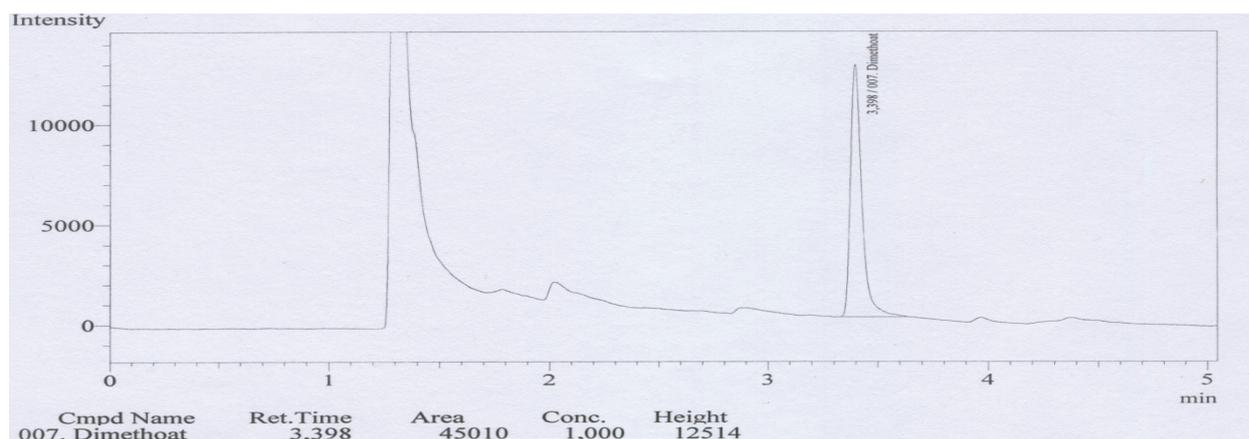


Рисунок 3 – Хроматограмма диметоата

Диметоат – фосфорорганический инсекто-акарицид контактно-кишечного действия. Рекомендованные в Республике Казахстан препаративные формы (БИ-58, Динадим и Диметоат, 40% к.э.) применяются для борьбы с вредителями в период вегетации зерновых колосовых и зернобобовых культур, хлопчатника, сахарной и столовой свеклы, плодовых и ягодных культур.

В ходе работы были выбраны оптимальные температурный и газовый режимы для анализа диметоата и хлорпирифоса. Температура колонки составила 230 °С, скорость газа-носителя через колонку – 1,76 см<sup>3</sup>/мин, а линейная скорость равнялась 46,7 см/сек. Абсолютное время удерживания составили: диметоат - 3,39 и хлорпирифос – 5,84 мин., а площади пиков при массе 1,0 нг – 45000 и 264557 единиц соответственно (рисунок - 3, 4).

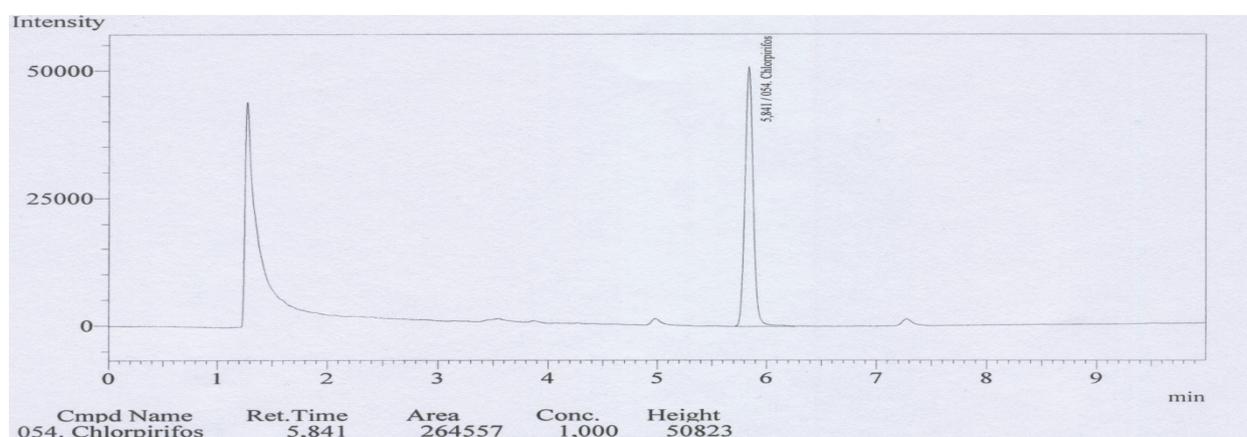


Рисунок 4 - Хроматограмма хлорпирифоса

Предел детектирования анализируемого инсектицидов составили 0,055 нг для диметоата и 0,009 нг для хлорпирифоса. При массе навески анализируемого объекта 10 граммов и конечном объеме экстракта 2,0 мл

чувствительность метода составляет примерно 0,010 мг/кг, что в 2 раза ниже МДУ пестицида, установленного для большинства сельскохозяйственных культур в рамках ТС (0,020 мг/кг).

#### Литература

- 1 Герунов Т.В., Редькин Ю.В., Герунова Л.К. Иммунотоксичность пестицидов: роль в патологии животных и человека // Успехи современной биологии. - 2011. - С. 474-482.
- 2 European Union (2002): Commission Regulation (EC) No 2076/2002 of 20 November 2002, Official Journal 319/3, Brussels, Belgium.
- 3 Миренков Ю.А., Саскевич, А.Р., Цыганков А.Р., Кажарский В.Р. Интегрированная защита растений, Издательство: ИВЦ Минфина, 2008. 364 с.
- 4 Клисенко М.А., Новикова К.Ф., Петрова Т.М.. Сборник «Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде» т.1-2, М.: «Колос». -1992. 983 с.