

Л.І. БУБЛИК, доктор сільськогосподарських наук
Л.Л. ГАВРИЛЮК, кандидат сільськогосподарських наук
Інститут захисту рослин НААН

МЕТОДИ МОНІТОРИНГУ ТА КОНТРОЛЮ ЗАЛИШКІВ ПЕСТИЦИДІВ В АГРОЦЕНОЗАХ

Розроблено алгоритм систематичного аналізу різнополярних пестицидів у рослинах, ґрунті, воді, який дає можливість моделювати умови якісного та кількісного визначення пестицидів, що застосовуються в технологіях вирощування різних сільськогосподарських культур. Доведено, що універсальним методом моніторингу різнополярних пестицидів в агроценозах є тонкошарова хроматографія (ТШХ), для контролю залишків неполярних та малополярних — поєднання ТШХ з газорідиною (ГРХ), для полярних — з високоефективною рідиною хроматографією (ВЕРХ), поєднання ГРХ та ВЕРХ з мас-спектрометрією — для ідентифікації залишків пестицидів в харчових продуктах.

пестициди, полярність, алгоритм визначення, методи, моніторинг, контроль, агроценози

У другій половині ХХ століття аграрне виробництво піднялось на новий щабель розвитку — так зване індустріальне, або інтенсивне сільськогосподарське виробництво, що дало поштовх розвитку аналітичній хімії пестицидів як напряму екологічної науки в цілому та її складових, серед яких особливе місце займають агроекологія та еко-токсикологія. Еко-токсикологічний моніторинг пестицидів в агроценозах (вивчення кінетики процесу детоксикації та перетворення діючої речовини в рослинах та ґрунті, оцінка ступеня ризику застосування препарату в різних ґрунтово-кліматичних зонах) є необхідною умовою раціонального застосування пестицидів [11, 12, 13].

Основна ідея, яку сформулював в 60-ті роки минулого століття академік Вадим Петрович Васильєв, полягає у використанні хімічного захисту рослин від шкідливих організмів як одного із методів управління якістю агроценозів, і який враховує економічну доцільність та екологічну безпеку [6, 7, 10].

В Україні протягом довгого часу і, особливо, в повоєнні та 60—80-ті роки, відбувалась руйнація природних агроландшафтів, втрата родючості ґрунтів, їх техногенне забруднення, знищення малих річок,

зростання дефіциту води, збіднення флори і фауни та інші процеси, що призвели в багатьох регіонах до екологічної кризи. В 90-х роках, незважаючи на зменшення техногенного навантаження на сільській території внаслідок згортання важкої і хімічної промисловості, зниження інтенсивності ведення сільського господарства і процеси вичерпання природних ресурсів не припинилися. Навпаки, у зв'язку з порушенням кругообігу поживних речовин через різке скорочення внесення органічних і мінеральних добрив, зменшення обсягів застосування засобів захисту рослин, руйнацію меліоративних систем, хаотичну земельну реформу, загроза подальшої втрати природного потенціалу агроландшафтів зростає. В той час, коли розвинені країни Європи переходять у постіндустріальну фазу розвитку суспільства, засновану, зокрема, на виробництві високоякісної продукції за мінімальних втрат природних ресурсів і збереження довкілля, в Україні продовжується руйнація агроєкосистем і агроєколандшафтів — головного економічного і соціального базису існування нації, збереження та розвитку її культури і духовності [11, 12, 13]. Тому питання моніторингу та контролю пестицидів в агроценозах набуває особливої актуальності та важливості.

Мета і завдання дослідження. Мета досліджень полягала в розробці методичного забезпечення хіміко-аналітичного моніторингу та контролю пестицидів сучасного асортименту в агроценозах.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі завдання:

- встановити залежність фізико-хімічних, токсиколого-гігієнічних та екоотоксикологічних властивостей пестицидів від полярності сполук;
- класифікувати за полярністю пестициди сучасного асортименту;
- розробити алгоритм визначення різнополярних пестицидів в рослинах, ґрунті, воді;
- розробити методики моніторингу пестицидів в агроценозах;
- розробити методики контролю (визначення множинних залишків) пестицидів, що застосовуються в технологіях вирощування різних сільськогосподарських культур.

Методика проведення досліджень. Дослідження проводили відповідно до нормативних документів: «Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі» (офіційне видання Мін. екології та природних ресурсів України; авторські свідоцтва та патенти на винахід; державні санітарні правила та норми).

Результати досліджень. Від аналітичної служби сьогодні вимагається найбільша ефективність за економічними, екологічними, соціальними та іншими критеріями. В той же час, можливості вибору варіантів збільшуються, завдяки використанню широкого кола фізичних

і хімічних процесів, як основи одержання аналітичного сигналу, удосконалення апаратури, використання ЕВМ і математичних методів [2, 3, 5, 14—19]. Аналіз складається з кількох етапів: відбір та зберігання проб, вилучення пестицидів з аналізованої проби, очищення та концентрування, якісне та кількісне визначення відповідними методами.

Сучасний асортимент пестицидів, що застосовуються в Україні, нараховує декілька сотень хімічних сполук, на основі яких виробляється понад 1000 препаратів. Всі вони характеризуються різним механізмом дії, фізико-хімічними властивостями і відносяться до різних класів органічних сполук. Як інсектициди, використовуються фосфорорганічні сполуки, піретроїди, неоніктоїноїди, фенілпіразоли, антрапіламіни, як фунгіциди — стробілурини, амінопіримідини, феноксініноліни. Похідні аліфатичних та ароматичних кислот, гетероциклічні сполуки мають широкий спектр дії, застосовуються окремо та в різних комбінаціях [11—13].

Аналіз пестицидів в рослинах, ґрунті, воді лімітується, перш за все, фізико-хімічними властивостями пестициду та складом матриць. Розроблений алгоритм систематичного аналізу пестицидів в агроценозах (рис.) базується на тому, що фізико-хімічні властивості сполук є функцією їх молекулярної будови і можуть характеризуватись за полярністю [5, 6—8]. Отже, доцільним є розподіл сполук не за хімічним класом, а за полярністю. Полярність молекул характеризується величиною дипольного моменту (μ), яка залежить від того, які елементи присутні в молекулі і як вони розміщені в просторі. За величиною дипольних моментів пестициди розподілено на три групи: неполярні з μ від 0 до 2 дебай (Д), малополярні з μ від 2 до 6 та полярні з μ більше 6 Д. Слід враховувати, що полярність сполук характеризує здатність до міжмолекулярної взаємодії, а величина дипольного моменту є відносною і залежить від умов визначення. Тому для розподілу пестицидів за полярністю (перший блок алгоритму) використовували метод тонкошарової хроматографії, заснований на співставленні швидкості руху сполук в тонкому шарі адсорбенту [1, 3, 5, 8, 9].

Другий блок — вилучення пестицидів з матриць. Основним методом вилучення пестицидів з об'єктів агроєкосистеми залишається рідинна екстракція. Процеси екстракції тісно пов'язані з процесами розчинності сполук. При цьому, зміна енергії розчинних речовин в порівнянні з початковим станом проходить через взаємодію з розчинником в залежності від діелектричної проникності середовища (ϵ).

Неполярні пестициди, до яких належать сполуки різних хімічних класів та фізіологічної активності (в більшості — це інсектициди), погано розчиняються у воді (10^{-4} — $10^{-6}\%$), однак добре ($>0,1\%$) розчиняються в неполярних розчинниках: гексані, гептані, циклогексані, диоксані, бензолі, толуолі та ін., ϵ яких менше 3. Малополярні пести-

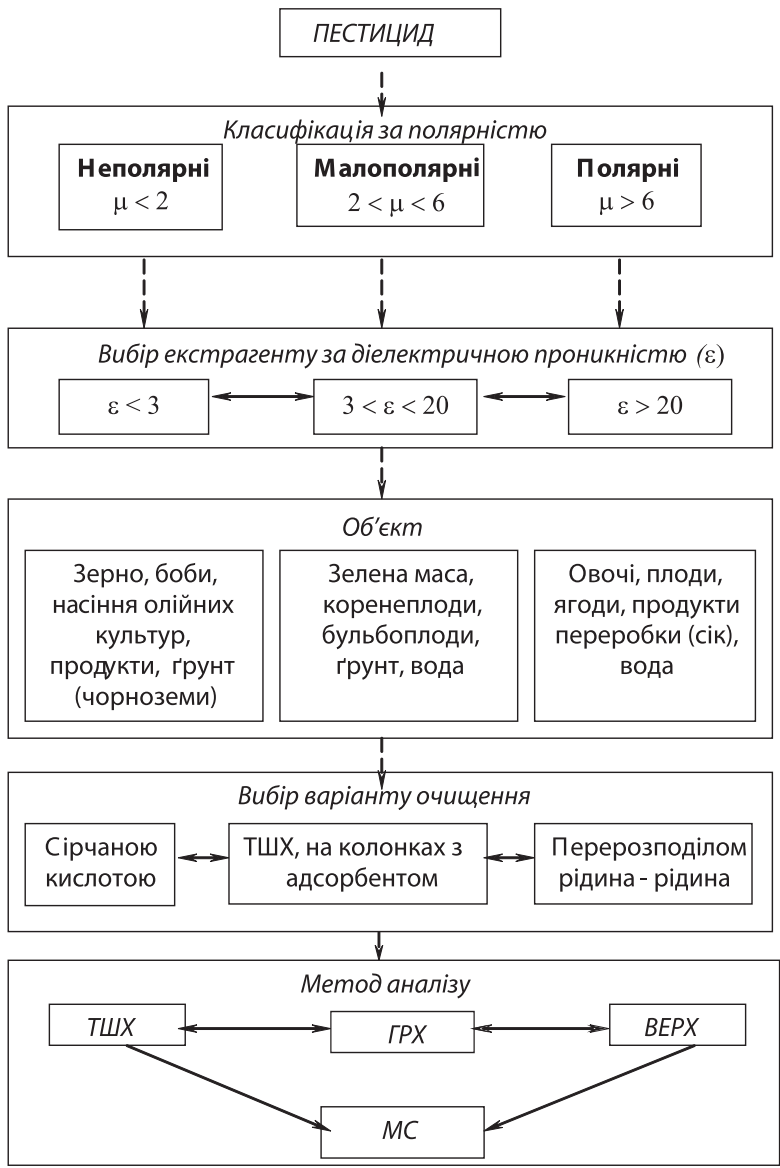


Рис. Алгоритм систематичного аналізу пестицидів в об'єктах агроєкосистеми, урожаї та продуктах харчування

циди краще розчиняються в малополярних розчинниках: діетиловому ефірі, хлороформі, етилацетаті, хлористому метилені та ін. ($3 < \epsilon < 20$). Із збільшенням полярності пестицидів збільшується розчинність їх в полярних розчинниках з $\epsilon > 20$: ацетоні, етанолі, метанолі. Полярні пестициди, до яких належить більшість гербіцидів, відносно добре розчиняються у воді, кислотах. При виборі екстрагенту є доцільним розподіл розчинників також на три групи — неполярні, малополярні та полярні (табл. 1). З точки зору такого розподілу емпіричне правило «подібне розчиняється у подібному» тим справедливіше, чим ближчі значення дипольного моменту сполуки і діелектричної проникності розчинника. Отже для неполярних пестицидів кращим екстрагентом є гексан, для малополярних — хлороформ або етилацетат, для полярних — ацетон, спирт, вода або розчини кислот. Однак при виборі екстрагенту необхідно враховувати його здатність вилучати коекстрактивні речовини матриць, які будуть заважати визначенню пестицидів. Наприклад, нерозчинні у воді сполуки при аналізі ґрунту, зокрема чорноземів, будуть екстрагуватися гексаном і заважатимуть визначенню неполярних пестицидів. В цьому випадку, за алгоритмом, екстрагентом краще вибрати розчинник або суміш розчинників, віднесених до II або III групи (розчин ацетону з водою), а для очищення екстракту — перерозподіл в гексан. Запропонований алгоритм зумовлюється властивостями як самих матриць, так і діючих речовин пестицидних

1. Елюотронний ряд розчинників

I група		II група		III група	
Розчинник	ϵ	Розчинник	ϵ	Розчинник	ϵ
Гексан	1,88	Діетиловий ефір	4,40	Ацетон	21,3
Гептан	1,97	Хлороформ	5,10	Етанол	24,3
		Гексан — ацетон (4:1)	5,77	Ізопропанол	26,0
Циклогексан	2,10	Етилацетат	6,00	Метанол	32,6
Тетрахлорид вуглецю	2,22	Метилен	8,90	Ацетонітрил	37,5
Діоксан	2,23	Гексан — ацетон (3:2)	9,65	Нітрометан	39,0
Бензол	2,24	Дихлоретан	10,4	Вода — ацетон (1:1)	49,9
Толуол	2,30	Піридин	12,3	Мурашина к-та	57,0
О-ксилол	2,60	Циклогексанон	18,3	Мурашина к-та : вода (10:1)	58,9
Ізопропанол	2,60	Метилетилкетон	18,5	Вода	78,5

препаратів. Тому третім блоком алгоритму є розподіл об'єктів, що досліджуються, на три групи за співвідношенням жир : вода. До першої групи відносяться об'єкти, що містять багато жироподібних нерозчинних у воді сполук: зерно зернових, зернобобових, олійних культур та продукти їх переробки (рослинна олія). До третьої — ті, що головним чином містять воду та розчинні у воді речовини: овочі (огірки, томати), баштанні (кавун), фрукти (вишні, сливи), ягоди (агрус, смородина, суниці) та продукти їх переробки (фруктово-ягідні, овочеві соки). Друга група займає проміжне місце. Наприклад, нерозчинні у воді сполуки при аналізі ґрунту, зокрема чорноземів, будуть екстрагуватися гексаном і заважатимуть визначенню неполярних пестицидів. В цьому випадку, екстрагентом краще вибрати розчинник або суміш розчинників, віднесених до II або III групи (розчин ацетону з водою), а для очищення екстракту — перерозподіл в гексан. Для очищення екстрактів (четвертий блок) використовуються різні фізико-хімічні методи, що також зумовлюється полярністю як пестицидів, так і ко-екстрактивних речовин. Для одержання вірогідних результатів всі ці етапи мають важливе значення, але вибір методу аналізу (п'ятий блок) є вирішальним. Алгоритм дає змогу вибрати метод якісного та кількісного визначення для кожного пестициду і кожної матриці, що аналізуються. Ці методи (quantitative singl-residue method) розробляються і застосовуються, в основному, для процесу реєстрації препаратів. Моніторинг забруднення агроценозів пестицидами та контроль залишків у сільськогосподарській продукції потребує одночасного визначення множинних залишків пестицидів (quantitative multi-residue method) в об'єктах агроценозу протягом усього періоду вегетації культури. Склад багатакомпонентних сумішей пестицидів, що підлягають аналізу, лімітується їх небезпечністю та технологією вирощування культури.

Розроблений варіант хромато-екстракційного варіанту систематичного аналізу пестицидів в рослинах, ґрунті та воді ґрунтується на багатомірній залежності аналітичного сигналу від умов вимірів. Доцільність вибору методу для кожного конкретного випадку визначається, крім полярності сполук, діапазоном концентрацій, які потрібно визначати; точністю, специфічністю, часом для проведення аналізу та його вартістю. Універсальним методом для моніторингу різнополярних пестицидів є тонкошарова хроматографія (ТШХ). ТШХ (межа визначення 0,05—0,10 мг/кг), як варіант високоефективної рідинної хроматографії, використовується при вивченні процесів детоксикації різнополярних пестицидів в агроценозі, оцінці якості протруєння насіння, а також як метод вилучення та очищення. В таблиці 2 наведено умови та метрологічні показники визначення пестицидів, що застосовуються при вирощуванні різних сільськогосподарських культур. Ідентифікація неполярних та малополярних сполук проводиться за величиною R_f в двох

2. Умови та метрологічні параметри визначення різнополарних пестицидів методом ТПХ

Пестицид	$\mu \pm 0,05 \text{ Д}$	Емпірична формула	RF $\pm 0,02$		*Межа визначення, мг/кг	*Середнє значення визначення, %	Стандартне відхилення, $\pm\%$ Р 0,95 П=15	МДР/ГДК, мг/кг
			I $\epsilon=5,77$	II $\epsilon=9,65$				
Неполярні (μ від 0 до 2 Д)								
Тефлутрин (П:Ін.)	0,30	$C_{10}H_9N_4SCl$	0,59	0,95	0,02/0,05	75,9/73,2	3,7/4,6	0,05/0,1
Хлорпірифос (ФОС:Ін.)	0,32	$C_9H_{11}NO_3PSCl_3$	0,57	0,83	0,05/0,10	75,0/75,0	4,8/5,4	0,05/0,20
Біфетрин (П:Ін.)	0,38	$C_6H_8N_5OCl$	0,55	0,80	0,02/0,02	80,0/79,5	3,5/4,6	0,05/0,05
Бета-цифлутрин (П:Ін.)	1,13	$C_{22}H_{18}NOCl_2F$	0,56	0,87	0,02/0,02	84,1/82,0	3,0/3,3	0,05/0,04
Дельтаметрин (П:Ін.)	1,27	$C_{22}H_{19}NO_3Br_2$	0,45	0,60	0,01/0,01	80,0/80,0	3,3/3,5	0,01/0,01
Циперметрин (П:Ін.)	1,55	$C_{22}H_{19}NO_3Cl_2$	0,42	0,56	0,01/0,01	80,0/78,5	4,0/4,5	0,02/0,02
Малополярні ($\mu > 2$ до 6 Д)								
Металахлор (К:Гер.)	2,33	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	0,42	0,65	0,02/0,01	77,8/75,6	4,5/5,2	0,05/0,02
Фенвалерат (П:Ін.)	2,41	$C_{25}H_{19}NO_2Cl$	0,40	0,55	0,03/0,05	84,0/82,0	3,0/3,3	0,05/0,10
Фозалон (ФОС:Ін.)	2,62	$C_{12}H_{15}NO_4PS_2Cl$	0,40	0,52	0,05/0,02	84,2/79,8	5,5/3,7	0,10/0,05
Триазофос (ФОС:Ін.)	2,76	$C_{12}H_{12}N_2O_3PS$	0,38	0,50	0,01/0,01	85,0/82,0	3,3/4,7	0,01/0,01
Пропакізофоп (Г:Гер.)	2,85	$C_{22}H_{22}O_5N_3Cl$	0,37	0,54	0,10/0,10	79,6/80,0	7,2/7,9	0,05/0,05

Продовження табл. 2

Пестицид	$\mu \pm 0,05$ Д	Емпірична формула	Rf $\pm 0,02$		* Межа визначення, мг/кг	* Середнє значення визначення, %	Стандартне відхилення, $\pm\%$ Р 0,95 n=15	МДР/ ГДК, мг/кг
			I $\epsilon=5,77$	II $\epsilon=9,65$				
Беноміл (К:Фунг.)	2,78	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	0,37	0,56	0,05/0,05	77,8/75,6	4,5/5,2	0,10/0,10
Триадименол (Т:Ф)	2,88	$C_{14}H_{18}N_3O_2Cl$	0,33	0,53	0,05/0,02	80,5/81,0	5,4/4,8	0,10/0,02
Флудиоксоніл (Фун.)	3,28	$C_{12}H_6N_2O_2F_2$	0,28	0,45	0,03/0,02	84,2/79,6	5,5/3,8	0,05/0,20
Тирам (Фун.)	3,34	$C_6H_{12}N_3S_4$	0,26	0,43	0,05/0,05	78,4/76,5	5,0/3,5	0,10/0,20
Тebuконазол (Т:Фун.)	4,30	$C_{16}H_{22}N_3OCl$	0,17	0,33	0,03/0,03	82,7/80,8	2,5/3,2	0,04/0,40
Протіоконазол (Т:Фун.)	4,45	$C_{14}H_{15}N_3OCl_2$	0,15	0,31	0,05/0,02	81,5/80,7	3,6/4,0	0,05/0,10
Ципроконазол (Т:Фун.)	4,43 (цис) 4,71 (транс)	$C_{15}H_{18}N_3OCl$	0,16; 0,13	0,32; 0,29	0,03/0,01	81,5/81,3	4,7/3,5	0,03/0,01
Дифеноконазол (Т:Фун.)	4,65 (цис) 4,82 (транс)	$C_{19}H_{17}N_3O_3Cl_2$	0,14 0,12	0,30; 0,27	0,03/0,02	81,5/82,2	3,3/3,6	0,3/0,30
Клетодим (Н:Гер.)	4,70	$C_{17}H_{26}ClNO_3S$	0,14	0,30	0,05/0,10	71,0/75,4	8,2/7,6	0,10/0,50
Тіаклоприд (Н:Ін.)	4,80	$C_{15}H_{18}N_3OCl$	0,13	0,29	0,05/0,02	75,3/77,4	5,7/4,1	0,10/0,30
Профлораз (Фун.)	4,75	$C_{15}H_{16}N_3O_2Cl_3$	0,13	0,29	0,05/0,02	75,3/77,4	5,7/4,1	0,10/0,30
Тритіконазол (Фун.)	4,90	$C_{17}H_{22}N_3OCl$	0,11	0,25	0,05/0,04	78,0/83,2	2,5/3,1	0,02/0,05

Пестицид	$\mu \pm 0,05 \text{ Д}$	Емпірична формула	Rf $\pm 0,02$		*Межа визначення, мг/кг	*Середнє значення визначення, %	Стандартне відхилення, $\pm\%$ Р 0,95 n=15	МДР/ГДК, мг/кг
			I $\varepsilon=5,77$	II $\varepsilon=9,65$				
Діметоат (ФОС:Ін.)	5,77	$C_6H_{15}NO_4PS_2Cl$	0,00	0,10	0,05/0,04	91,9/92,0	6,4/8,0	0,10/0,30
Полярні ($\mu > 6 \text{ Д}$)								
Гліфосат (Гер.)	21,97	$C_{12}H_8NO_3P$	0,00	0,00	0,5/0,2	75,3/77,4	5,7/4,1	0,5/0,3
Дікват (Г:Гер.)	42,02	$C_{12}H_{22}N_{22}Br$	0,00	0,00	0,5/0,4	78,0/83,2	7,5/8,1	0,7/0,5

Примітки: К — похідні кислот, Н — неонікотиніди, П — піретроїди, Т — триазоли, ФОС — фосфорорганічні, Гер. — гербіциди, Ін. — інсектициди, Фун. — фунгіциди; * — чисельник — показники для рослин, знаменник — для ґрунту.

різнополярних фазах: гексан — ацетон (4:1 об/об, $\epsilon_1=5,77$) та більш полярній (3:2 об/об, $\epsilon_2=9,65$). Полярні сполуки (гліфосат, дикват) в цих умовах залишаються на старті. Для їх розділення застосовують більш полярну рухому фазу з більше 20 (водні розчини ацетону, аміаку або мурашиної кислоти). Проявляючі реагенти є допоміжним елементом в ідентифікації сполук. Використовується понад 50 реагентів, вибір яких залежить від чутливості та селективності. Для галогеновмісних пестицидів застосовували реагент на основі нітрату срібла з подальшим УФ-опроміненням хроматограми. При цьому утворюються темні плями відновленого срібла в зонах локалізації сполук. Хлоровмісні пестициди визначають також за допомогою реакції окислення ароматичних амінів (дифеніламіну, бензидину, о-толідину та ін.). Проявлення пестицидів, що містять донорні атоми сірки, азоту, ксню, бромфеноловим реактивом базується на осадженні срібла у вигляді малорозчинної солі, у якій катіон — комплекс срібла з нейтральною органічною молекулою, а аніон — бромфеноловий (бромтимоловий) синій. Специфічним реактивом для визначення тираму є розчин Cu^{+2} , з яким тирам створює комплекс жовто-зеленового кольору. Застосування різних реагентів розширює можливість ідентифікації як вихідних сполук, так і продуктів їх перетворення.

Газорідинна хроматографія (ГРХ) на набивних (межа визначення 0,01—0,05 мг/кг) та капілярних колонках (межа визначення 0,001—0,05 мг/кг) використовується для контролю якості урожаю та забруднення ґрунту неполярними та малополярними пестицидами, контролю вмісту небезпечних пестицидів в харчових продуктах. Ідентифікація сполук проводиться за часом утримання з використанням селективних детекторів: електронно-захватний детектор (ЕЗД) або постійної швидкості рекомбінації іонів (ДПР) в аналізі пестицидів, що містять хлор та сірку; полум'яно-іонізаційний (ПІД) або термоіонний (ТІД або НРД) — для сполук, що містять азот та фосфор (табл. 3).

Універсальним методом для контролю полярних пестицидів є високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ). Поєднання методів дає змогу визначати пестициди в різних середовищах з високою чутливістю, точністю та селективністю. Для одночасного визначення «множинних залишків» застосовується більш інформативна комбінація ГПХ, ГЖХ, ВЕРХ та мас-спектрометрії (МС). Останню доцільно використовувати для контролю показників безпеки сировини та харчових продуктів.

Методика визначення. ТПХ: На чотири паралельні пластинки з силікагелем КСК (типу Sorbfil або Silufol-УФ254) на відстані 20 мм від нижнього краю на лінії старту наносять аліквоту екстракту (5—20 мкл) та поруч стільки ж стандартного розчину суміші пестицидів. Хроматографують по дві пластинки в рухомій фазі гексан-ацетон (4 : 1 та

3. Метрологічна характеристика визначення неполярних та малополярних пестицидів у зерні сої та грунті методом ГРХ

Діюча речовина	$\mu\pm 0,05D$	Межа визначення, мг/кг		Середнє значення визначення, %		Стандартне відхилення, $\pm\%$ $P=0,95$, $n=15$		Час утримання, хв $\pm 0,02$	
		Зерно	Ґрунт	Зерно	Ґрунт	Зерно	Ґрунт	ЕЗД	NPD
Хлортірифос	0,32	0,020	0,020	75,4	81,8	7,6	4,5	2,37	2,46
Дельтаметрин	1,27	0,010	0,005	82,5	82,4	6,9	3,8	3,60	1,42
S-метолахлор	2,33	0,040	0,010	75,1	65,3	8,7	11,3	3,30	3,40
Фенвалерат	2,41	0,010	0,003	82,5	82,4	6,9	3,8	2,50	1,11
Фозалон	2,62	0,002	0,005	79,4	82,0	7,5	5,7	4,98	3,64
Пропакхізофоп	2,85	0,050	0,005	79,6	69,5	7,2	7,9	4,72	1,62
Тебуконазол	4,30	0,002	0,005	79,3	77,3	4,0	7,7	3,60	3,70
Ципроконазол	4,65 (шис) 4,82 (транс)	0,05	0,05	79,4	82,0	7,5	5,7	2,80 3,10	5,60 6,80
Клетодим	4,70	0,05	0,05	71,0	79,4	8,2	7,5	5,85	6,00
Діметоат	5,77	0,001	0,005	80,4	82,5	5,7	9,7	2,50	2,21

Примітки: 1. ЕЗД, колонка скляна (1000 × 3 мм); Хроматон N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм); нерухома фаза 5% SE-30; температура °С: детектора 250, випаровувача 250, колонки 240.

2. NPD, колонка скляна (2000 × 3 мм); Хромосорб W (0,10–0,12 мм); нерухома фаза 1,5% OV-17+1,95% OV – 210; швидкість газу-носія азоту 60 мл/хв; температура колонки (С): початкова 80 з програмуванням до 220 зі швидкістю 40°С/хв та 5°С/хв до 270°С; детектора 280, випаровувача – 250.

3 : 2 об/об). Після того, як фронт розчинника підніметься на 10 см, пластинки виймають із камери, сушать на повітрі до повного видалення розчинника. Пластинки поміщають під хроматоскоп (УФ—254), позначають зони локалізації пестицидів олівцем. Дві пластинки по одній з кожної пари обприскують із пульверизатора специфічними реактивами і співставляють результати. Остані дві пластинки хроматографують у водному розчині ацетону або мурашиної кислоти, проявляють і співставляють результати. При цьому неполярні пестициди рухаються з фронтом, полярні (гліфосат, дикват) проявляються у центрі пластинки. Кількісне визначення проводять за величинами площі хроматографічних зон.

ГРХ: Аліквоту екстракту, що аналізується, послідовно вводять у дві колонки хроматографа та співставляють одержані результати. Кількісне визначення проводять за величиною площі або висоти хроматографічних піків.

ВИСНОВКИ

Методики, розроблені за алгоритмом, дають можливість скоротити час проведення аналізу, збільшити точність та вірогідність його результатів, зменшити матеріальні затрати та контролювати залишкові кількості різнополярних пестицидів в сільськогосподарській продукції та навколишньому середовищі в межах токсиколого-гігієнічних нормативів.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. А.с. 1296930 СССР МКИ А 1 G 01 N 30/96 Способ определения дипольного момента органических соединений / В.Н. Кавецкий, Л.И. Бублик (СССР). — № 3753317; заявл. 19.06.84; опубл. 15.03.87, Бюл. № 10. — С. 11—13.
2. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів / [М.А. Клисенко, Л.Г. Александрова, В.Ф. Демченко, Т.Л. Макаручук]. — Інститут екологієні і токсикології ім. Л.І. Медведя : Навч.посіб., 1999. — 238 с.
3. Бублик Л.І. Теоретичні основи та методи моніторингу пестицидів в агроценозах: дис. ...д-ра с.-г. наук : 06.00.13 / Бублик Людмила Іванівна. — К., 1995. — 246 с.
4. Бублик Л.І. Залежність фізико-хімічних та екотоксикологічних властивостей пестицидів від їх полярності / Л.І. Бублик // Захист і карантин рослин. — 2004. — №50. С. 244—252.
5. Бублик Л.І. Методи моніторингу забруднення пестицидами ґрунту агроценозів / Л.І. Бублик, І.В. Крук, Л.С. Крук // Захист і карантин рослин. — 2008. — Вип. 54. — С. 87—98.
6. Васильєв В.П. Принципи оптимізації хімічного захисту рослин / В.П. Васильєв, В.М. Кавецкий, Л.І. Бублик // Вісник АН УССР. — 1989. — №12. — С. 67—74.

7. Васильев В.П. Управление качеством внешнего среды при использовании пестицидов / В.П.Васильев, В.М. Кавецкий, Л.И. Бублик // *Защит растений*. — 1993. — Вып. 40 — С. 71—74.

8. *Гаврилюк Л.Л.* Алгоритм назначения пестицидов в растениях цукрового буряка та ґрунті / Л.Л. Гаврилюк, Л.І. Бублик // *Защит растений*, 1998. — №11. — С. 12—14.

9. *Крук Л.С.* Контроль качества сельскогосподарської сировини та продуктів харчування / Л.С. Крук // *Вісник аграрної науки*. — 2000. — К. — №2. — С. 81.

10. *Охрана окружающей среды при использовании пестицидов* / Л.И. Бублик, В.П. Васильев, Н.А. Гороховский и др., под ред. В.П. Васильева. — К.: Урожай, 1983. — 181 с.

11. *Стратегія і тактика захисту рослин. Стратегія* / В.П. Федоренко, Л.І. Бублик, Н.О. Козуб та ін. за ред. В.П. Федоренко. — К.: Альфа-стевія, 2012. — Т. 1. — 497 с.

12. *Стратегічні культури* / С.О. Трибель, С.В. Гетьман, О.І. Борзих, О.О. Стригун. — За ред. С.О. Трибеля. — К.: Фенікс, 2012. — 368 с.

13. *Трибель С.О.* Захист рослин — реальний напрям збільшення виробництва рослинницької продукції / С.О. Трибель, О.О. Стригун // *Защит і карантин рослин*. — 2013. — Вып. 59. — С. 324—336.

14. *Ahmadi F.* Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and GC-flame photometric detector / F. Ahmadi, Y. Assadi, S. Milini-Hosseini, M. Rezaee // *J. Chromatography*. 2006. V. 1101. №1—2. P. 307—312.

15. *Casas V.* Multivariate optimization of pyrethroid pesticides in water / V. Casas, M. Llompарт, C. Garcia-Jares, R. Cela // *J. Chromatography*. A. 2006. V. 1124. №1—2. P. 148—156.

16. *Huang S.* Dynamic hollow fiber protected liquid phase microextraction and quantification using GC combined with electron capture detection of organochlorine pesticides in green tea leaves and ready-to drink tea / S. Huang, Sh Huang // *Chromatography*. A. 2006. V. 1135. №1 P. 6—11.

17. *Gallardo E.* Solid-phase microextraction for gaschromatographic/mass spectrometric analysis of dimethoate in biological samples / E. Gallardo, M. Barosso, C. Margalho, A. Cruz, D. Vieira // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. V. 20.№5. P. 865—869.

18. *Mei W.* Determination of 18 organophosphorus pesticides residues in edible rose by gas chromatography / W. Mei, Li. Q.K. Zhou // *Agro. Environ. Sci.* 2007. V. 25.№5. P. 1832—1836.

19. *Shen X.* Determination of pesticide residues in soil by modified matrix solid-phase dispersion and gas chromatography / X. Shen, Su Q. Zhu X. Gao Y. // *Ann. Chem.* 2007. V.91. P. 647—653.

Бублик Л.И., Гаврилюк Л.Л. Методы мониторинга и контроля остатков пестицидов в агроценозах

Разработан алгоритм систематического анализа разнополярных пестицидов в растениях, почве, воде, который позволяет моделировать условия качественного и количественного определения пестицидов, применяемых в технологиях выращивания разных сельскохозяйственных культур. Доказано, что универсальным методом мониторинга разнополярных пестицидов в агроценозах является тонкослойная хроматография (ТСХ), для контроля остатков неполярных и малополярных — сочетание ТСХ с газожидкостной (ГЖХ), для полярных — с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), сочетание ГЖХ и ВЭЖХ с масс-спектрометрией — для идентификации остатков пестицидов в пищевых продуктах.

Bublik L.I., Gavryliuk L.L. Methods for monitoring and control of pesticide residues in agroecosystems

An algorithm for systematic analysis of bipolar pesticides in plants, soil, water, which allows to simulate the conditions of the qualitative and quantitative determination of pesticides used in the technologies of different crops. It is proved that a universal method for monitoring of bipolar pesticides in agroecosystems is thin layer chromatography (TLC) for the control of non-polar and low-polar pesticides — a combination of TLC, gas-liquid (GLC), for polar — with high-performance liquid chromatography (HPLC), a combination of GLC and HPLC with mass spectrometry — identification of pesticide residues in food.