

УДК 619:614.31:628.515:577.356

ЄВТУШЕНКО Т.В.*, e-mail: t_yevtuchenko@ukr.net,

ОМЕЛЬЧУН Ю.А., e-mail: my_answer@ukr.net,

НОВОЖИЦЬКА Ю.М., канд. вет. наук, ст. наук. сп., e-mail: julia@vetlabresearch.gov.ua

Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПИТНІЙ ВОДІ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ПІСЛЯ ПОПЕРЕДНЬОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ

Небезпечною для людини, навіть у малих концентраціях, є група поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які мають властивість до біоаккумуляції та спричиняють онкологічні захворювання. Саме тому, прецизійне виявлення цих отрут є надзвичайно актуальним. В статті наведені дані щодо розробки методики визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у питній воді методом газової хромато-мас-спектрометрії після попереднього концентрування.

Ключові слова: поліциклічні ароматичні вуглеводні, бензо(а)пірен, газова хромато-мас-спектрометрія, метод детектування.

Вступ. На фоні погіршення демографічної ситуації в Україні, збільшення кількості випадків онкологічних захворювань у громадян та, беручи до уваги, державну стратегію інтеграції з Європейським союзом, особливо актуальним для України є контроль якості питної води. Вода є необхідною складовою життя на Землі. Тіло людини здебільшого складається з води, всі процеси, що відбуваються всередині нашого організму, можливі тільки в її присутності. Це головний фактор підтримки внутрішньої рівноваги і забезпечення нас енергією і теплом. Біля 1% потрапляння поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) в організм людини пов'язано зі споживанням питної води [1, 2].

Зазначимо, що однією з найпоширеніших груп канцерогенів є поліциклічні ароматичні вуглеводні – велика група канцерогенів, які утворюються внаслідок спалювання органічних речовин. Найбільш відомий канцероген цієї групи – бензо(а)пірен, який належить до I класу токсичності як канцерогенний компонент сажі та смоли [2]. За його рівнем оцінюють загальну забрудненість поліциклічними ароматичними вуглеводнями та онкогенну небезпеку для людини. Бензо(а)пірен небезпечний для людини навіть у малих концентраціях, оскільки має властивість до біоаккумуляції, яка може призводити до раку шкіри, легень, шлунково-кишкового каналу, центральної нервової системи та інших органів і систем. Саме тому, його прецизійне виявлення є надзвичайно актуальним.

* Аспірант

В Україні згідно, ДСанПіН 2.2.4-171-10 та ДСТУ 7525:2014, нормується мінімально допустимий рівень (МДР) бензо(а)пірену у воді на рівні 0,005 мкг/л [3, 4]. Згідно Директиви Ради 98/83/ЄС, МДР бензо(а)пірену у воді на рівні 0,01 мкг/л, для суми ПАВ (бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1,2,3-cd]пірену) на рівні 0,1 мкг/л [5-7]. Однак, мінімально допустимих рівнів, гармонізованих до вимог директиви ЄС, у питній воді останніх чотирьох ПАВ в Україні не розроблено.

Також слід підкреслити, що важливим аспектом є запровадження методу визначення канцерогенів згідно з Європейськими вимогами. Вимоги максимально допустимих рівнів викладені в Директиві Ради 98/83/ЄС [6].

Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, в основному, проводиться за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектором. Однак, метод газової хроматографії з використанням мас-спектрометричного детектора є більш чутливим і селективним методом досліджень. Поєднання газової хроматографії з мас-спектрометрією дає можливість реалізувати інжекцію газової суміші в колонці газового хроматографа, де компоненти розділяються внаслідок взаємодії з наповнювачем (сорбентом) колонки. Розділені компоненти подаються на вхід мас-спектрометра, який реєструє мас-спектр кожного компонента [8, 9].

Під час аналізу компонентів можливо використовувати електронну бібліотеку мас-спектрів NIST з програмою пошуку та ідентифікації спектрів NIST MS Search program і програмою AMDIS, призначеною для інтерпретації хромато-мас-спектрометричних даних, яка дозволяє ідентифікувати піки.

Метою роботи була розробка методики одночасного виявлення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) та ідентифікування аналітів не тільки за часом утримання, але й додатково за мас-спектром, тобто залежністю інтенсивності іонного струму від співвідношення маси до заряду іонів.

Матеріали і методи дослідження. Дослідження проводили на базі науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу Державного науково-дослідного інституту з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи (ДНДІЛДВСЕ).

Матеріалом для дослідження були вода питна, відібрана з молокопереробних підприємств України, сертифіковані стандартні зразки бензо(а)пірену, бензо(а)пірену D12, бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1,2,3-cd]пірену, розчинник н-гексан, розчин додекану, Sigma-Aldrich (Германія). Дослідження проводились хромато-мас-спектрометром Thermo DSQ II з використанням іонізації електронним ударом (EI) (США), обладнаного хроматографічною колонкою Agilent VF-5ms (з геометрією 30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) зі стаціонарною фазою 5 % фенілметилполісілоксана (США). Оцінювання придатності методу проводили відповідно до Рішення Європейської Комісії 2002/657/ЄС від 12 серпня 2002 року, що забезпечує виконання Директиви Ради 96/23/ЄС, яка стосується ефективності аналітичних методів та інтерпретації результатів, та

Директиви Ради 98/83/ЕС про якість води, призначеної для споживання людиною, в якій встановлений максимально допустимий рівень для бензо[а]пірену та суми чотирьох ПАВ (бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилу, індено[1,2,3-cd]пірену).

Конфігурація газового хромато-мас-спектрометра «Thermo DSQ II»: автосамплер, інжектор, термостат колонок, мас-селективний детектор, який готували до роботи згідно інструкції з експлуатації приладу. Встановлені оптимальні робочі параметри хромато-мас-спектрометра та програмований температурний режим колонки наведені в табл. 1 і 2, відповідно.

Таблиця 1

Конфігурація приладу та режим роботи

Конфігурація	Режим роботи
Хромато-мас-спектрометр	Thermo DSQ II
Колонка	Agilent VF-5 ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m
Стаціонарна фаза	5% фенілметилполісілоксан
Температура інжектора	260 °C
Температура колонки	програмована
Тип детектора	квадруполь
Режим іонізації	EI – 70 eV
Режим сканування	SIM (режим сканування вибраних іонів)
Час сканування	0,8 сек
Температура МС перехідної лінії	290 °C
Температура джерела іонів	220 °C
Режим введення проби	автоматичний
Об'єм введення (інжекування)	1 мкл
Газ-носії (швидкість)	гелій (1,0 мл/хв)

Таблиця 2

Програмований температурний режим термостату колонки

Швидкість нагріву, °C/хв	Температура, °C	Час, хв
Початкова	75	5
10	260	0
5	310	20

Результати дослідження та їх обговорення. Розроблена методика визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (індено(1,2,3-cd)пірен, бензо(ghi)перилу, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пірен, бензо(b)флуорантен) у питній воді методом газової хромато-мас-спектрометрії після попереднього концентрування. Кількісне визначення ПАВ проводили методом зовнішніх стандартів за площею піків. Основні розчини стандартів ПАВ були приготовлені окремо кожен з концентрацією 100 мкг/мл в н-гексані, проміжні розчини суміші ПАВ та внутрішнього стандарту бензо(a)пірену D12 готували з концентрацією 1 мкг/мл і зберігали за температури + 4 °C, робочі градувальні розчини сумішей ПАВ готували безпосередньо перед використанням. Принцип методу полягає у визначенні ПАВ методом ГХ-МС після дехлорування натрію тіосульфатом та екстрагуванні н-гексаном, концентруванні до 2 см³ з

використанням 100 мм³ додекану для запобігання втрат високолетких сполук під час випаровування.

Контроль концентрації ПАВ в розчині здійснювали хроматографічним методом. Ідентифікацію здійснювали за часом утримування та характерними основними та підтверджуючими іонами (m/z) (табл. 3) [10, 11].

Таблиця 3

Параметри ПАВ для ГХ-МС хроматографування

Назва аналіту	Час виходу, хв	Діагностичні іони	
		Основний іон, m/z	Підтверджуючі іони, m/z
Бензо(б)флуорантен	29,08	252	250,125
Бензо(к)флуорантен	29,20	252	250,126
Бензо(а)пірен	30,58	252	250,253
Бензо(а)пірен D12	30,47	264	260
Індено(1,2,3-сd)пірен	35,26	276	277,138
Бензо(ghi)перилен	36,22	276	277,138

Проаналізувавши дані табл. 3, встановили, що бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бензо(а)пірен мають однакові основні іони (252 m/z) та підтверджуючі іони (250 m/z), проте характерні іони, саме для даних речовин, різні, відповідно для бензо(б)флуорантену (125 m/z), бензо(к)флуорантену (126 m/z), бензо(а)пірену (253 m/z). Індено(1,2,3-сd)пірен та бензо(ghi)перилен мають однакові основні (276 m/z) та підтверджуючі іони (277,138 m/z), тому ідентифікували останні за часом виходу, порівнюючи співвідношення їхньої інтенсивності (рис. 1).

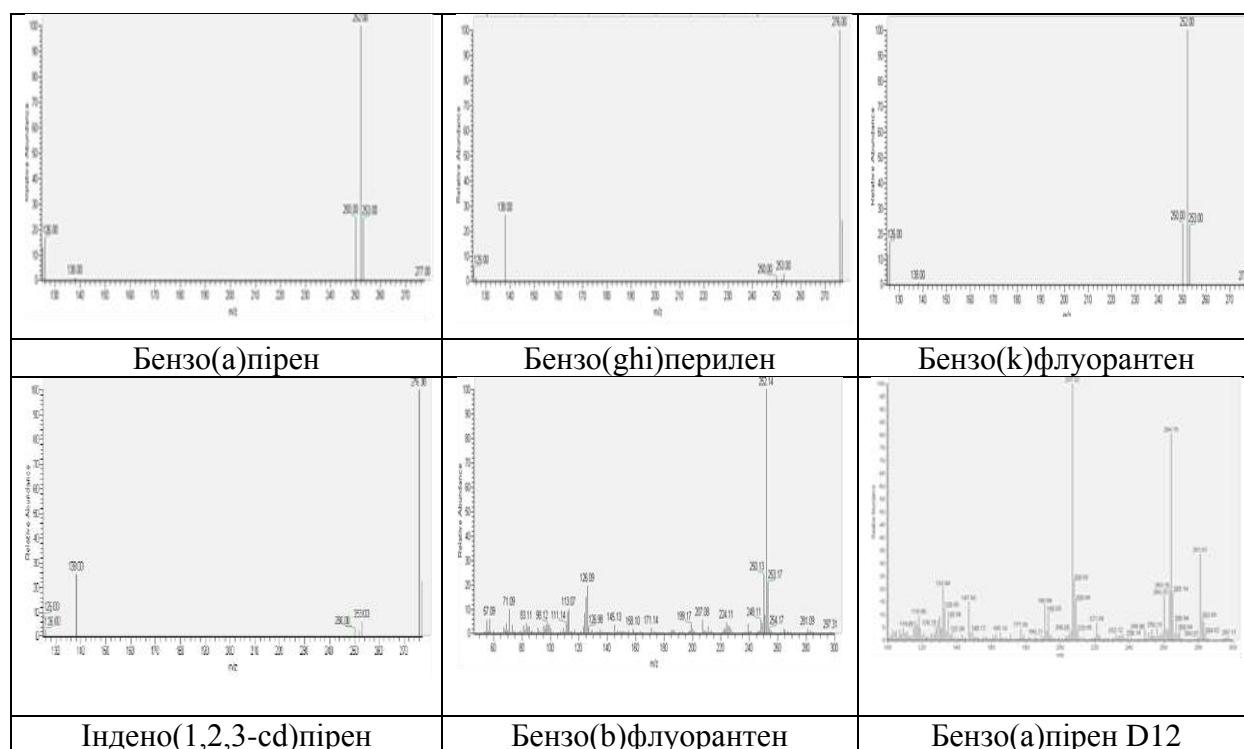


Рис. 1. Інтенсивність основних та підтверджуючих іонів ПАВ, m/z.

Під час встановлення робочих параметрів враховували об'єм введення (інжекування), швидкість потоку газ-носія, молекулярну масу речовин, температуру плавлення, температуру кипіння для кожної окремої речовини (рис. 2).

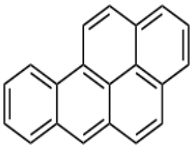
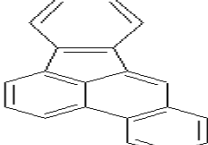
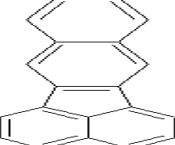
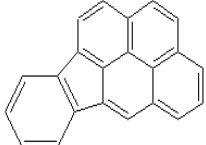

				
бензо(а)пірен (C ₂₀ H ₁₂) мол. маса 252,3 t _{кипіння} , °C – 495 t _{плавлення} , °C – 179	бензо(б)флуорантен (C ₂₀ H ₁₂) мол. маса 252,3 t _{кипіння} , °C – 481 t _{плавлення} , °C – 168	бензо(к)флуорантен (C ₂₀ H ₁₂) мол. маса 252,3 t _{кипіння} , °C – 480 t _{плавлення} , °C – 217	індено(1,2,3- cd)пірен (C ₂₂ H ₁₂) мол. маса 276,3 t _{кипіння} , °C – 536 t _{плавлення} , °C – 164	бензо(ghi)перилен (C ₂₂ H ₁₂) мол. маса 276,3 t _{кипіння} , °C – 525 t _{плавлення} , °C – 272

Рис. 2. Фізичні та термічні властивості полі циклічних ароматичних вуглеводнів.

Отримані результати оцінювання придатності методу для дослідження залишкової кількості ПАВ у питній воді наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Основні результати оцінювання придатності методу при дослідженні залишкової кількості ПАВ у питній воді

Назва аналіту	Параметри оцінювання придатності методу				
	LOQ*, мкг/л	Відсоток повернення, %	S _r , %	S _R , %	U _{розш} **, %
Бензо(б)флуорантен	1·10 ⁻²	95,6	4,0	8,9	17,8
Бензо(к)флюорантен	1·10 ⁻²	94,9	5,1	8,4	16,8
Бензо(а)пірен	1·10 ⁻²	97,3	3,7	7,2	14,4
Індено(1,2,3- <i>cd</i>)пірен	1·10 ⁻²	88,6	7,2	9,6	19,2
Бензо(ghi)перилен	1·10 ⁻²	94,5	5,9	10,0	20,0

Примітка: * межа кількісного визначення методу, ** розширена невизначеність.

Контроль збіжності (S_r) проводили шляхом порівняння різниці результатів двох паралельних визначень досліджуваного зразка, що містив суміш досліджуваних аналітів (бензо(б)флуорантену, бензо(к)флюорантену, бензо(а)пірену, індено(1,2,3-*cd*)пірену, бензо(ghi)перилену) з нормативом контролю збіжності ≤ 20 % [12–15]. Умови збіжності передбачали виконання дослідження одного і того ж зразка, за одних і тих самих умов, одним аналітиком, на одному приладі. Отримані результати збіжності (S_r), знаходили в діапазоні від 3,7 до 7,2 %, що відповідає встановленим вимогам (табл. 4).

Контроль внутрішньолaborаторної відтворюваності (S_R) проводився на фоні впровадження змін до цієї методики (стосовно пробопідготовки). Зразки аналізували, використовуючи різні партії реактивів, різний час проведення аналізу, залучаючи різних аналітиків. Норматив контролю відтворюваності

$\leq 20\%$ [12–15]. Отримані результати збіжності (S_R), знаходили в діапазоні від 7,2 % до 10 %, що відповідає встановленим вимогам (табл. 4).

Кожного разу виконувались експерименти повернення (проба з добавкою). До одного зі зразків вносили 100 мкл суміш ПАВ (бензо(b)флюорантену, бензо(k)флюорантену, бензо(a)пірену, індено(1,2,3-cd)пірену, бензо(ghi)перилену) з концентрацією 1 мкг/мл згідно з МДР в перерахунку на наважку. Ступені повернення для досліджуваних сполук, отримані в діапазоні від 88,6 % до 97,3 % і також знаходили в межах допустимого значення від 50 до 120 % (табл. 4) [12–15].

Висновки та перспективи подальших досліджень. Розроблена нами методика дозволяє виявляти індено(1,2,3-cd)пірен, бензо(ghi)перилен, бензо(k)флюорантен, бензо(a)пірен, бензо(b)флюорантен у питній воді за допомогою газової мас-спектрометрії з використанням іонізації електронним ударом. Досягнута межа кількісного визначення (LOQ) для кожного окремого представника цієї групи на рівні 1×10^2 мкг/л. Методика пройшла успішну апробацію під час виконання лабораторних досліджень на виконання Директиви Ради 98/83/ЄС та акредитована Національним агентством з акредитації України.

Вивчено десорбцію поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Встановлено, що кількісна десорбція здійснюється з питної води екстрагентом н-гексаном у кількості 25 см³ за температури 20 ± 1 °С. Також встановлено, що термін зберігання основних розчинів стандартів ПАВ за температури + 4 °С складає 6 місяців, а проміжних розчинів стандартів ПАВ – 3 місяці.

Метод володіє високими метрологічними характеристиками: збіжність (S_r) від 3,7 % до 7,2 %, внутрішньолабораторна відтворюваність (S_R) від 7,2 % до 10 % за нормативу контролю $\leq 20\%$, відсоток повернення становив від 88,6 % до 97,3 % за нормативу контролю від 50 до 120 %.

Методика визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у питній воді методом газової хромато-мас-спектрометрії, після попереднього концентрування, є придатною для дослідження питної води згідно Директиви Ради 98/83/ЄС і рекомендована до використання в лабораторіях ветеринарної медицини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach / B.Veyrand, A.Brosseaud, L.Sarcher /et al. // Journal of Chromatography A. – 2007. – № 1149. – P. 333–344.
2. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons // Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. – Vol. 2. – P. 123–152.
3. ДСанПіН 2.2.4–171–10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – 2010.
4. ДСТУ 7525:2014 Національний стандарт України. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – Введ.2015–02–01. – К.: ИКХХВ НАН України, 2014. – 30с.
5. ISO 28540 Water quality–Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water–Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC–MS), first edition, 2011–08–01. – 27 p.

6. Council Directive 98/83 / EC "On the quality of water intended for human consumption" on November 3, 1998.
7. Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, O.J. Europ. Comm. L 364, 5–94.
8. Mirsaleh–Kohan, N. (2008–05–01). Electron ionization time of flight mass spectrometry: Historical review and current applications / N. Mirsaleh–Kohan, W.D.Robertson, R.N. Compton // Mass Spectrometry Reviews. – 2008. – № 27 (3). – P. 237–285.
9. Gas chromatography–mass spectrometry with supersonic molecular beams / A. Amirav, A. Gordin, M. Poliak, A.B. Fialkov // J Mass Spectrom. – 2008. – № 43 (2). – P. 141–163.
10. McEwen Ch. N. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. / Ch. N. McEwen, F.G. Kitson, B.S. Larsen // – Boston: Academic Press, 1996. – 381 p.
11. Stein S.E. Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification / S.E. Stein, D.R. Scott // J Am Soc Mass Spectrom. – 1994. – № 5 (9). – P. 859–866.
12. Настанова з оцінювання невизначеності вимірювання результатів кількісних випробувань. Технічний звіт EUROLAB №1/2006// Пер. з англ. Київ, Євролаб – Україна, 2008. – 51 с.
13. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Result, European Commission, Brussels.
14. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725–2:2005 Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання. – Введ. 2006–07–1. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2006. – 59 с.
15. Commission regulation (EU) No 836/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3–MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, O.J. Europ. Comm. L 215, 9–16.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ / Евтушенко Т.В., Омельчун Ю.А., Новожицкая Ю.М.

Выявление опасных для жизни человека веществ в воде, которую человек употребляет ежедневно - чрезвычайно актуальная задача токсикологии. Опасной для человека, даже в малых концентрациях, есть группа полициклических ароматических углеводородов, которые имеют свойство к биоаккумуляции и вызывают онкологические заболевания. Именно поэтому, прецизионные выявления этих ядов является чрезвычайно актуальным. В статье приведены данные по разработке методики определения полициклических ароматических в питьевой воде методом газовой хромато-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, бензо(а)пирен, газовая хромато-масс-спектрометрия, метод детектирования.

DEVELOPMENT OF METHODS FOR DETERMINING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY AFTER PRELIMINARY CONCENTRATION / Yevtushenko T.V., Omelchun Y.A., Novozhytska J.M.

Introduction. It is well-known that water is a prerequisite and an integral part of life on Earth. Therefore, the control of drinking water quality is very important for Ukraine especially

taking into account a bad demographic situation in our country. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are dangerous carcinogens that penetrate into human body due to the consumption of drinking water. PAHs are dangerous to humans even at low concentrations due to bioaccumulation that leads to oncological diseases. Hence, the precise detection of PAHs is extremely important for humans safety.

The goal of work was the development of the method for simultaneous determination of PAHs (indene(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluorantene) by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and was the identification of analytes not only by retention time but also by using mass spectrum.

Materials and methods. The drinking water was taken from dairy enterprises in Ukraine. The certified standard samples of indene(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluorantene were used as referent materials. The solvent *n*-hexane and dodecane solution (Sigma-Aldrich, Germany) was utilized for samples preparation. Chromatography-mass spectrometer Thermo DSQ II equipped by chromatography column Agilent VF-5 was used for the development of detection method of PAHs.

Results and discussions. The method of rapid simultaneous detection of 5 PAHs in water solution using gas chromatography-mass spectrometry is proposed. A desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons was systematically studied. The identification of PAHs was performed by retention time and by supporting ions (m/z) comparing with the ratio of their intensity. The quantitative analysis was carried out by external standards for the peaks area. It was established that the quantitative desorption is carried out with water extractant by *n*-hexane in an amount of 25 cm³ at the temperature of $20 \pm 1^\circ\text{C}$. It was found that the period of storage for PAHs standards at the temperature of $+ 4^\circ\text{C}$ is 6 months and for interim solutions of PAHs standards is 3 months, respectively.

Conclusions and prospects for further research. The advantage of the proposed method is high metrological characteristics and reproducibility of results. The limit of quantification of (LOQ) for indene(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluorantene was reached of $1 \times 10^{-2} \mu\text{kg/liter}$. Our proposed method was successfully tested in the laboratory studies at enforcement of EC 98/83 directives. The method was accredited by National Accreditation Agency of Ukraine.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, gas chromatography-mass-spectrometry, detection method.

REFERENCES

1. Veyrand, B., Brosseaud, A. & Sarcher, L. (2007). Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach. *Journal of Chromatography A*, 1149, 333-344.
2. Chambon, P., Lund, U., Galall, H. & Ohanian, E. (1998). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Guidelines for drinking-water quality*, Vols. 2, 123-152.
3. Hihienichni vymohy do vody pytnoi, pryznachenoj dlia spozhyvannia liudynoiu [Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption]. (2010). *DSanPiN 2.2.4-171-10 from 12 May 2010*. Ukraine: Izdatelstvo standartov [in Ukrainian].
4. Natsionalnyi standart Ukrainy. Voda pytna. Vymohy ta metody kontroliuvannia yakosti [National standard of Ukraine. Drinking water. Requirements and methods of quality control]. (2014). *DSTU 7525:2014 from 01 February 2014*. Ukraine: Izdatelstvo standartov [in Ukrainian].
5. Water quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) (2011). *ISO 28540:2011 from 01 August 2011*. Switzerland: International standard.
6. Council Directive 98/83/EC of 3 November On the quality of water intended for human consumption. *European Commission*. (1998).
7. Council Directive 1881/2006/EC of 19 December Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *European Commission*. (2006).

8. Mirsaleh-Kohan, N., Robertson, W.D. & Compton, R.N. (2008). Electron ionization time of flight mass spectrometry: Historical review and current applications. *Mass Spectrometry Reviews*, 27, 3, 237-285.
9. Amirav, A., Gordin, A., Poliak, M. & Fialkov, A.B. (2008). Gas chromatography-mass spectrometry with supersonic molecular beams. *J Mass Spectrom*, 43, 2, 141-163.
10. McEwen, Ch. N., Kitson, F.G & Larsen, B.S. (1996). *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. Boston: Academic Press.
11. Stein, S.E. & Scott, D.R. (1994). Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification. *J Am Soc Mass Spectrom*, 5, 9, 859-866.
12. Nastanova z otsiniuvannia nevyznachenosti vymiriuvannia rezultativ kilkisnykh vyprobuvan. Tekhnichniy zvit EUROLAB № 1/2006 [Guide to evaluation of measurement uncertainty of results of quantitative tests. Conclusion of technical EUROLAB № 1 / 2006]. (2008). *Eurolab*. Kiev [in Ukrainian].
13. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Result, *European Commission*. (2002).
14. Tochnost (pravilnost i precizionost) metodov i rezultatov izmerenia. Chast 2. Osnovnoi metod opredeleniia povtoriaemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmereniia [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method]. (2002). *DSTU HOST ISO 5752-2-2005 from 30 December 2005*. Ukraine: Izdatelstvo standartov [in Ukrainian].
15. Commission Decision 2011/836 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) 2007/333 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs. *European Commission*. (2011).

УДК 619: 614.31: [637.5: 577.18]

ЗАБАРНА І.В., канд. вет. наук, e-mail: inna-chornenka@ukr.net

Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи

ГОЛОВКО Н.П., канд. вет. наук, e-mail: natalia-golovko0911@ukr.net

Харківська державна зооветеринарна академія

ВЕТЕРИНАРНО-САНІТАРНИЙ КОНТРОЛЬ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ТИЛОЗИНУ І ДОКСИЦИКЛІНУ У ПРОДУКТАХ ЗАБОЮ КУРЧАТ-БРОЙЛЕРІВ

В статті наведено результати досліджень щодо визначення залишкової кількості тилозину тартрату і доксицикліну гіклату у м'язах та внутрішніх органах курчат-бройлерів, що отримували антибактеріальні ветеринарні препарати фармазин і тилоциклінвет з профілактичною метою, методом рідинної хроматографії маспектрометрії. Встановлено, що з метою об'єктивного контролю залишкової кількості тилозину у продуктах забою курчат-бройлерів необхідно досліджувати найширші м'язи спини, середній стегно-великогомілковий м'яз, каудальний клубово-вертлужний м'яз, а доксицикліну – м'язову частину шлунка.