

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Бакалаврська робота

першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

на тему:

«Методи визначення пестицидів у об'єктах довкілля»

Виконав: студент IV курсу,

групи Х-41

Владислав Шендерюк

Науковий керівник:

доцент кафедри хімії,

к.т.н. Федорченко С.В.,

Рецензент: доцент кафедри

хімії, к.т.н. Хацевич О.М.

Івано-Франківськ - 2024

Шендерюк В.О. Методи визначення пестицидів у об'єктах довкілля. – Дипломна робота за спеціальністю **102 – “хімія”**. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2024. – 62 с.

Дипломна робота є рукописом, який містить результати огляду методів аналітичного визначення вмісту пестицидів у об'єктах навколишнього середовища. Розглянуто основні типи пестицидів, їх біохімічна дія та методи їх визначення у ґрунтах та воді. Проаналізовано методом тонкошарової хроматографії зразки ґрунтів з територій сільськогосподарських угідь ТОВ “Оскар Агро трейд” на вміст пестицидів та проведене оцінювання їх ступеня забруднення цими хімічними речовинами.

Дипломна робота складається з вступу, трьох розділів, висновків, і списку використаних джерел інформації. Вміст дипломної роботи викладено на 62 сторінках, бібліографічний опис містить 20 найменувань.

Ключові слова: пестициди, забруднення, ґрунт, вода, методи аналізу, хроматографія, тонкошарова хроматографія.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ 1. Літературний огляд.....	7
1.1. Виклики та політика поводження зі стійкими пестицидами.....	7
1.2. Класифікація пестицидів, їх біохімічна дія.....	14
1.2.1. Гербіциди.....	30
1.2.2. Фунгіциди.....	34
1.2.3. Протимікробні засоби.....	35
1.2.4. Пестициди в довкіллі.....	37
1.3. Стан і перспективи використання сучасних інструментальних методів аналізу пестицидів	39
1.3.1. Хроматографічні методи визначення пестицидів.....	40
1.3.2. Інші методи для виявлення, ідентифікації та кількісного визначення пестицидів.....	51
Розділ 2. Експериментальна частина.....	56
2.1. Визначення вмісту пестицидів в пробах ґрунту.....	56
2.1.1. Відбір проб ґрунту для дослідження.....	56
2.1.2. Підготовка проб до аналізу.....	56
2.1.3. Проведення визначення римсульфуруну.....	56
Розділ 3. Результати дослідження та їх обговорення	58
3.1. Результати аналізу ґрунті сільськогосподарських угідь на вміст римсульфуруну.....	58
Висновки.....	59
Список використаної літератури.....	61

ВСТУП

Актуальність теми. Екологічна криміналістика зосереджена на виявленні та ідентифікації забруднювачів і забруднюючих речовин, що викидаються в навколишнє середовище, щоб оцінити ступінь шкоди, полегшити очищення та стягнути штрафи з відповідальних сторін. Матеріали можуть варіюватися від хімічних речовин у промислових відходах, мийних засобів, що використовуються при розриві природного газу, нафти від розливів, радіоактивних речовин, що викидаються під час спалювання вугілля на електростанціях, а також гербіцидів і пестицидів, які використовуються в сільському господарстві та військових діях. Зразки можуть включати повітря, воду та ґрунт з ураженої території та контрольні зразки з прилеглої території, яка не постраждала від події.

Пестициди – це група хімічних речовин, призначених для знищення бур'янів, боротьби зі шкідниками та регулювання росту рослин. Пестициди широко застосовуються в сільському господарстві, що призводить до глобальних екологічних проблем. Вони є отрутами за задумом. Деякі з них також демонструють канцерогенний потенціал і/або тератогенну активність. Пестициди (або продукти їх перетворення у навколишньому середовищі) може проникати в ґрунт, воду, повітря, а також у їжу та корм. У результаті пестициди зараз присутні в усіх частинах навколишнього середовища. Багато з них піддаються деградації, але інші є стійкими і можуть накопичуватися в харчовому ланцюгу.

Розвиток аналізу залишків пестицидів обумовлений токсикологічними цілями або необхідністю ідентифікації залишків. У першому випадку сполуки визначаються як потенційно небезпечні для здоров'я людини або навколишнього середовища. У другому випадку визначення залишків в основному спрямоване на перевірку та моніторинг зразків харчових продуктів або навколишнього середовища. Тонкошарова хроматографія (ТШХ), у тому числі її сучасні розробки, все ще використовується для таких аналізів, особливо в поєднанні з селективними біохімічними методами виявлення або багатовимірними методами, хоча більш важливими є газова хроматографія та високоефективна рідинна хроматографія з селективними детекторами (ECD, NPD, AED або MS). Зараз існує значна кількість літератури, в якій описується аналіз пестицидів методом ТШХ, головною метою якого є моніторинг навколишнього середовища та харчових продуктів.

Об'єкт досліджень: аналітичні методи визначення пестицидів в об'єктах навколишнього середовища.

Предмет досліджень: визначення тонкошаровою хроматографією вмісту пестицидів у ґрунтах та річкових водах поблизу сільськогосподарських угідь ТОВ “Оскар Агро трейд” (с. Тростянець Калуського району Івано-Франківської області).

Мета роботи: вивчити теорію й практику аналітичних методів визначення пестицидів у ґрунті та воді. Виходячи з поставленої нами мети можна сформулювати такі завдання:

1. Ознайомитися з аналітичними методами для дослідження забруднення пестицидами ґрунту та вод.

2. Оцінити ефективність використання тонкошарової хроматографії при дослідженні ґрунтів та річкових вод.

3. Визначити ступінь забруднення пестицидами ґрунту на сільськогосподарських угіддях ТОВ “Оскар Агро трейд”.

Методи досліджень. У роботі використані методи інформаційного пошуку та аналізу даних літератури, зокрема методик із визначення пестицидів у ґрунті та воді, проведено комплекс досліджень з використанням тонкошарової хроматографії.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 2 від 21.09.2023).

Оґрунтованість та ступінь достовірності результатів досліджень та висновків роботи підтверджується використанням сучасних літературних джерел та достатнім об’ємом експериментальних даних, отриманих з використанням комплексу сучасних методів досліджень.

Особистий внесок здобувача: написання та оформлення тексту рукопису, лабораторні дослідження зразків, аналіз та обговорення результатів досліджень, формулювання висновків.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Повний обсяг роботи складає 62 сторінки та 20 джерел використаної літератури.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Виклики та політика поводження зі стійкими пестицидами.

Підвищення темпів розвитку сільського господарства та великі інвестиції в його розвиток заставляють виробників сільськогосподарської продукції для захисту врожаю застосовувати хімічні засоби захисту рослин – **пестициди**.

Згідно Закону України «Про пестициди та агрохімікати» (від 02.03.1995 № 86/95-ВР, із змінами та доповненнями) **пестицидами** називають токсичні речовини, їх сполуки або суміші речовин хімічного чи біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку шкідливих організмів, внаслідок діяльності яких вражаються рослини, тварини, люди і завдається шкоди матеріальним цінностям, а також гризунів, бур'янів, деревної, чагарникової рослинності, засмічуючих видів риб.

Сільське господарство в усьому світі потребує застосування пестицидів. Шкідники та хвороби пошкоджують 30% сільськогосподарських культур у всьому світі. Отже, боротьба зі шкідниками є обов'язковою в сільському господарстві для забезпечення продовольчої безпеки. Основною проблемою поводження з пестицидами є те, що більшість з них імпортується нелегально, синтезуються на місцях і не контролюються. Надмірне використання пестицидів у сільському господарстві призводить до втрати

біорізноманіття та підвищує стійкість шкідників]. Наприклад, високі концентрації фунгіцидів (наприклад, хлороталонілу) були виявлені на острові Едвард, Канада. Вони вплинули на врожайність картоплі, а збільшення концентрації карбофурану і метамідофосу в повітрі спричинило серйозні проблеми для дикої природи. У Нігерії фермери страждали від блювоти (58,0%), головного болю (83,3%), нудоти (86,0%) через збільшення концентрації інсектицидів (23,5%), фунгіцидів (28,2%) і гербіцидів (48,3%) [1]. Якщо ми подивимося на групу країн Східної Африки, до якої входять Ефіопія, Кенія, Танзанія та Уганда, виявляється, що Ефіопія імпортувала велику кількість пестицидів у наступному порядку: 72% інсектицидів, 25% гербіцидів, 2,6% фунгіцидів і 1,3% родентицидів або дезінфектантів, тоді як Уганда імпортувала на 47% більше пестицидів у 2004 році, ніж у 1980 році [2].

Оскільки сфера навколишнього середовища дуже широка, було введено в дію багато нормативних актів і прийнято закони, щоб окреслити юридично допустимі межі та хімічні речовини, дозволені для використання в різних країнах. Використання пестицидів контролюється вже понад століття. Наприклад, в США Перший федеральний закон про пестициди – Федеральний закон про інсектициди – став законом у 1910 році, а за ним був прийнятий Федеральний закон про інсектициди, фунгіциди та родентициди в 1947 році. Переглянутий закон, Федеральний закон про контроль пестицидів у навколишньому середовищі, був прийнятий у 1972 році, а положення було передано US EPA. Крім того, у 1976 році був прийнятий Закон США про контроль над токсичними

речовинами, який накладає обмеження на деякі хімічні речовини. Деякі поправки були включені до Закону про захист якості харчових продуктів 1996 року. Значна частина тестування на виявлення та ідентифікацію, що виконується для забезпечення дотримання закону, проводиться ЕРА, але деякі також передані приватним підприємцям.

Усвідомлюючи небезпеку виробництва, розповсюдження та використання пестицидів для здоров'я та довкілля, світова спільнота наприкінці ХХ ст. розпочала діяльність з розробки основних принципів міжнародних конвенцій, які регулюють ряд актуальних питань щодо пестицидів: Роттердамська конвенція про процедуру попередньої обґрунтованої згоди (Prior Informed Consent) або скорочено Конвенція РІС, яка діє з лютого 2004 р.; Стокгольмська конвенція про СОЗ (стійкі органічні забруднювачі), яка набула чинності у травні 2004 р.; Базельська конвенція про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх видалення.

Проблема стійких пестицидів полягає в їх зберіганні та утилізації, оскільки вони можуть накопичуватися і потрапляти в різні компоненти екосистеми. Фермерам завжди бракує інформації щодо поводження з пестицидами, коли вони їх використовують. Крім того, вміст і концентрація цих пестицидів не є зрозумілими і доступними для громадськості. Логічно, що фермери повинні використовувати пестициди відповідно до рекомендацій щодо часу обприскування та концентрації пестицидів, зазначених на упаковках. Однак більшість фермерів не можуть прочитати етикетки на упаковках, тому вони не

дотримуються рекомендацій, а керуються власним досвідом. Мачекано та ін. провели особисті інтерв'ю за допомогою структурованого опитувальника серед фермерів у Ботсвані [3]. Їхнє дослідження показало, що більшість дрібних фермерів, 62,7%, не знали про стратегії інтегрованого управління шкідниками, тоді як 93,1% не стикалися з такою практикою раніше, а 79,4% респондентів не були знайомі з біологічними методами контролю.

Використання багатьох хімічних пестицидів, таких як альдрин, гексахлорбензол, ДДТ і токсафен, заборонено через їхній токсичний вплив на людину та навколишнє середовище. Вони відомі як стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) і регулюються Стокгольмською конвенцією Програми ООН з навколишнього середовища [4]. Управління пестицидами вимагає комплексної політики, яка охоплює постачальників, фермерів та споживачів.

Європа є лідером у впровадженні такої політики щодо пестицидів як максимальні межі залишків пестицидів, які можуть бути виявлені в об'єктах довкілля. Оцінка забруднення пестицидами потребує використання інтегральних підходів. Thuу та ін. рекомендують взаємодію між законодавством, контролем і освітою для вдосконалення управління [5]. Відбувся прогрес у виявленні та визначенні залишків пестицидів за допомогою колориметричних методів на основі нанотехнологій. Такі методи є дуже перспективними, вони можуть бути простими, дешевими і дозволяють швидше визначати аналітичну речовину. Колориметричний метод заснований на зміні кольору

колоїдних наночастинок при взаємодії з пестицидами протягом декількох хвилин. Можна розглядати декілька наночастинок [6,7]. Наприклад, жовтий колір наночастинок срібла (AgNPs) змінюється на коричнево-червоний і стає агломерованим. Більш детально про наносенсиори для пестицидів можна прочитати в роботі [8].

У базі даних Всесвітньої організації охорони здоров'я зазначено, що особливо небезпечні пестициди (HHPs), як визначено в Міжнародному кодексі поведінки у сфері поводження з пестицидами, становлять значну гостру або хронічну небезпеку і здатні завдати серйозної, довготривалої шкоди здоров'ю людини та навколишньому середовищу. Метою цього міжнародного кодексу поведінки є просування найкращих практик виробництва, транспортування, зберігання та використання пестицидів [9]. Документально підтверджено, що близько 90% використаних пестицидів втрачається, впливаючи на екосистему та фермерів через регулярну боротьбу з сільськогосподарськими шкідниками [10]. Варто зазначити, що Ціль № 12 "Сталого розвитку: "Відповідальне споживання та виробництво" (резолюція Генеральної Асамблеї ООН "Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development" від 25 вересня 2015 року) має завдання досягти сталого управління хімічними речовинами та відходами протягом усього їхнього життєвого циклу. Процес скорочення використання пестицидів включає три етапи:

- 1) ідентифікація (перевірка класифікації BOOЗ),
- 2) оцінка (фактичний вплив, дослідження, моніторинг впливу та

моделі оцінки ризиків),

3) зменшення ризиків (заборона, обмеження, обмежене використання, застосування ліцензованими заявниками).

Профілактичними заходами щодо пестицидів є використання захисного обладнання, сівозміни, інтегроване управління шкідливими організмами та політика регулювання застосування пестицидів [11]. Однак недостатня обізнаність та суворе регулювання використання стійких пестицидів спричиняють негативний вплив на наземні та водні екосистеми (стійкість до шкідників/хвороб та високий рівень біоаккумуляції), і ці ефекти можуть охопити весь харчовий ланцюг. Ван ден Берг дійшли висновку, що в деяких країнах, особливо з низьким рівнем доходу, відсутнє належне законодавство щодо пестицидів [12]. Тому сучасною тенденцією в управлінні є застосування системи контрольованого вивільнення, оскільки вона може зменшити негативний вплив стійких пестицидів за рахунок одноразового дозування, усунення багаторазового дозування, зменшення вимивання та ефективної взаємодії зі шкідниками-мішенями.

Останнім часом інтегроване управління пестицидами (IPM, Integrated Pesticide Management) – це підхід до боротьби зі шкідниками, патогенами та бур'янами з використанням сталої стратегії. Це об'єднання захисних і лікувальних дій, щоб стати менш залежними від синтетичних пестицидів [13]. Його програма також включає моніторинг, прогнозування та інструменти прийняття рішень для контролю необхідних хімічних речовин. Основою підходу IPM є

використання превентивних заходів у рослинництві, які залежать від розуміння умов навколишнього середовища, шкідників та використання практичних заходів для управління шкідниками [14]. Впровадження ІРМ є життєво важливим кроком на шляху до сталого сільського господарства для забезпечення прибутковості для фермерів, доступності для споживачів та продовольчої безпеки агрокультурних практик тощо. Це слід враховувати всім країнам, оскільки посів насіння, обробленого пестицидами, є нестійкою практикою, яка передбачає обробку насіння синтетичними пестицидами, що потребує переоцінки з екологічних, економічних та соціальних аспектів.

Дослідниками виявлено, наприклад, що комбіноване застосування пестицидів зменшує використання надмірної кількості хімічних пестицидів, які мають згубний вплив на навколишнє середовище [15]. Сінгх та ін. [16] висвітлили та розглянули класифікацію систем контрольованого вивільнення на основі різних матеріалів (полімерні, металічні та глиняні). Андерсон та ін. узагальнили основні проблеми та можливі рішення для успішної реалізації стратегії ІРМ [17]. Вони дійшли висновку, що стратегія ІРМ полягає в тому, щоб варіювати підходи до боротьби зі шкідниками, а не покладатися на один єдиний метод.

Важливо інтегрувати нанотехнології у вдосконалену систему контрольованого вивільнення для підвищення її ефективності. Однак, є багато факторів, які слід врахувати перед реальним застосуванням, такі як соціальне сприйняття, економічні аспекти та вплив на навколишнє

середовище.

Існує нагальна потреба в інноваційних підходах, які ставлять на перше місце сталість та здоров'я довкілля в сільському господарстві. Це включає в себе проведення сільськогосподарських реформ та перехід до методів виробництва продуктів харчування, які ставлять на перше місце стійкість, щоб досягти продовольчої незалежності. Для цього важливо обирати природні пестициди, які можуть слугувати заміною звичайним хімічним пестицидам. Крім того, впровадження практик, заснованих на "зеленій хімії", в агрокультурному секторі може зробити значний внесок у стале виробництво продуктів харчування та збереження навколишнього середовища.

1.2. Класифікація пестицидів, їх біохімічна дія.

Пестициди та гербіциди знайшли широке застосування. Як написано в Біблії та історичних документах, першими гербіцидами, які застосовувалися, були солі, які використовували для знищення сільськогосподарських культур. Наприклад, солі Купруму та Арсену та сірковуглець використовувалися римлянами для завоювання Карфагена в 164 році до нашої ери. Їх використовували як бойові хімічні речовини для видалення листя з територій, щоб покращити доступ для військ, знищити посіви в джунглях, вирощені повстанцями, скоротити час і зусилля, необхідні для вирощування сільськогосподарських культур, та знищити комах, які, як відомо, поширюють хвороби. Відзначається мінімальний довготерміновий вплив або його відсутність для військ і цивільних осіб з

обмеженим впливом, але довгострокові ефекти, включаючи алергію, пошкодження нервів і печінки, рак і генетичні зміни, спостерігаються за певних умов, особливо включаючи високі або довгострокові контакт. Доведено, що ці хімічні речовини також спричиняють вроджені дефекти. Вони мають відносно низьку токсичність для риб і безхребетних, птахів і ссавців, але вплив спостерігається, коли пестицид або гербіцид застосовується безпосередньо у водоймах.

Оскільки гербіциди та пестициди використовуються на величезних ділянках землі в усьому світі, у ґрунті, воді та навіть повітрі зазвичай можна виявити одну чи декілька з наведених нижче речовин або їх похідних.

Розглянемо пестициди, що використовуються в сільському господарстві, а також їх хімічну структуру, активність, ризики для людини та хімічну ідентифікацію. Ці речовини потрапляють у великих кількостях безпосередньо в навколишнє середовище.

Серед забруднювачів біосфери Землі пестициди посідають 8-9-те місце, що означає їх значну екологічну небезпеку для екосистем та здоров'я людей. Згідно даних ООН, щороку майже 1 млн. людей отруюється пестицидами, з яких летальні помирає приблизно 40 тис. осіб – це складає 2,6 % від загальної кількості загиблих від отруєнь хімічними речовинами.

Усі пестициди є біологічно активні речовини, і володіють токсичними властивостями стосовно до живих організмів: деякі є токсичними для людини за одноразового впливу на організм; негативна

дія інших виявляється внаслідок багаторазового контакту впродовж тривалого часу і навіть після припинення роботи з ними. Застосування пестицидів для боротьби зі шкідниками і хворобами призводить до накопичення пестицидів у довкіллі. Тому користь від використання пестицидів необхідно визначати лише в поєднанні з існуючою та потенційною загрозою їх застосування.

Пестициди класифікуються за кількома принципами. За цільовим призначенням їх поділяють на такі основні групи:

- гербіциди – боротьба з бур'янами;
- інсектициди – боротьба зі шкідливим комахами;
- акарициди – боротьба зі шкідливими кліщами;
- фунгіциди – боротьба зі збудниками грибкових хвороб;
- бактерициди – боротьба зі збудниками бактеріальних хвороб;
- родентициди – боротьба з гризунами;
- моллюскоциди – боротьба з молюсками;
- гельмінтоциди – боротьба з гельмінтами (глистами);
- десиканти – препарати для передзбирального підсушування рослин;
- дефоліанти – видалення листя;
- репеленти – відлякування шкідливих комах;
- аттрактанти – приваблювання комах;
- хемостериланти – хімічна стерилізації комах;
- ретарданти – гальмування росту рослин і т.д.

За шляхом проникнення в організм шкідників, характером і механізмом дії інсектициди ділять на кишкові, контактні, системні та фуміганти. Контактні призводять до загибелі шкідливого організму та безпосередньо діють у місці нанесення (локально). Кишкові викликають отруєння комах з потраплянням отрути з їжею в кишечник. Системні проникають у рослини, просуваються по їх судинній системі і виявляють дію в усій рослині. Плюс їх полягає також в тому, що за умови правильного застосування вони не змиваються. Це виключає повторну обробку після дощу і зменшує їх надходження в довкілля. Фуміганти – речовини, які діють на комах у паро- або газоподібному стані через органи дихання.

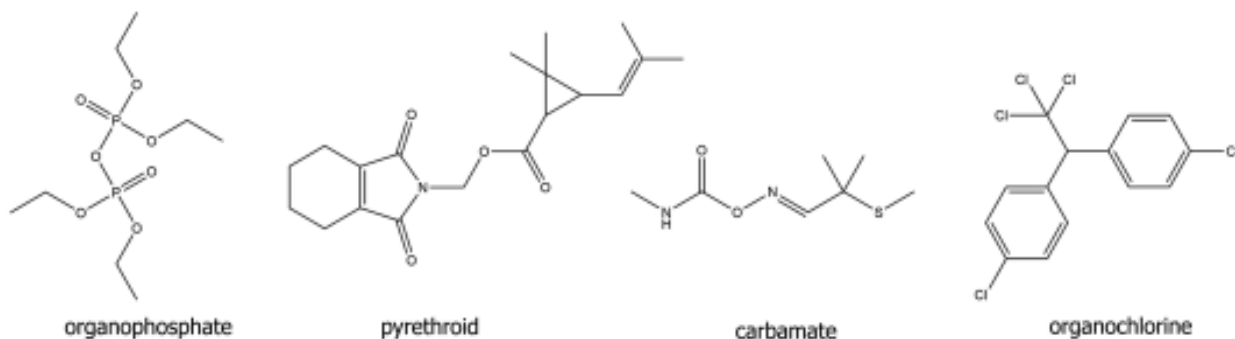
Щороку збільшується кількість діючих речовин-інсектицидів і високотоксичні замінюються на менш токсичні. Однак більшість дозволених до застосування інсектицидів за санітарногігієнічними нормативами належить до першого класу небезпеки.

Пестициди класифікують також за хімічним походженням:

- хлорорганічні – галоїдопохідні аліциклічних, ароматичних та аліфатичних вуглеводнів (ДДТ, альдрин, диельдрин, хлордан, мірекс, гептахлор, гексахлорбензол, гексахлорциклогексан (ГХЦГ, ліндан), хлордекон тощо);
- фосфорорганічні – карбофос, дихлофос, хлорофос, метафос, фосфамід;
- ртутьорганічні – гранозан, меркурбензол;

- похідні дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-Д) – 2,4-Д-амінна сіль, препаративні форми «Амінка Плюс», «2,4-Д Актив», «Ультра 730», «Ультра Плюс», «Дікам Плюс», «Хлібодар», «Діален Супер», «Ефірон», «Голіаф», «Діамант» тощо;
- похідні карбамінової кислоти – севін, дикрезил, ТМТД;
- синтетичні піретроїди – альфациперметрин, дельтаметрин (препарат «Децис»), лямбда-цигалотрин («Карате»), циперметрин, цифлутрин, перметрин, фенвалерат тощо;
- похідні нітрофенолу;
- інші пестициди.

Типові хлорорганічні, фосфорорганічні, карбаматні та піретроїдні сполуки, що використовуються як пестициди, показані на рисунку:



Інсектициди представлені переважно хлорорганічними і фосфорорганічними сполуками, карбаматами і синтетичними піретроїдами.

Залежно від здатності протидіяти процесам розкладання пестициди поділяються на слабкостійкі (зберігаються у довкіллі протягом 1–12

тижнів), середньостійкі (зберігаються 1–18 міс.) і дуже стійкі (зберігаються два роки і більше). Очевидно, що слабкостійкі пестициди у довкіллі фактично не нагромаджуються. В ідеалі пестицид після впливу на шкідника повинен був би зразу зруйнуватися, утворивши нешкідливі продукти розпаду.

Щороку в ґрунти України вносять 1 млн. 750 тис. ц пестицидів. Надмірне, безконтрольне використання на сільськогосподарських угіддях пестицидів призвело до того, що майже в усіх областях України вони виявлені в підземних водах, подекуди на глибині 300-400 м. Якщо врахувати ще додаткове техногенне забруднення вод, то беззастережно можна стверджувати, що фактично все населення України вживає брудну воду і споживає забруднену пестицидами, важкими металами і нітратами сільськогосподарську продукцію.

Найнебезпечнішими вважаються персистентні (стійкі) пестициди з терміном розкладання у ґрунті на нетоксичні компоненти понад два роки. До таких, зокрема, належать хлорорганічні сполуки (ДДТ, ГХЦГ тощо), використання яких заборонено. З трьох основних (за обсягом застосування) груп пестицидів найбільш згубними для мікроорганізмів є фунгіциди, найменш – гербіциди. Інсектициди найнебезпечніші для ґрунтової фауни, а з мікроорганізмів – для бактерій.

З ґрунту пестициди видаляються вимиванням у ґрунтові води або поверхневими змиваннями, унаслідок вивітрювання, винесення рослинами. Пестициди, що потрапили у водойми з ґрунту й атмосфери, руйнуються, мігрують, накопичуються у водяних організмах, мулі.

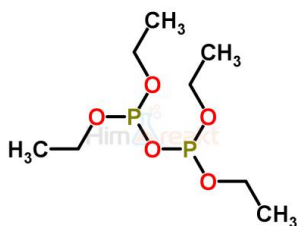
Інтенсивність їх руйнування визначається в основному температурою та кислотністю води. Найнебезпечніші пестициди здатні зберігатися понад 30 діб. Для водної фауни найбільш токсичними є інсектициди, найменш токсичними – фунгіциди; гербіциди посідають проміжне місце. В атмосферне повітря пестициди надходять внаслідок знесення їх під час хімічних обробок посівів або внаслідок випаровування з поверхні ґрунту й рослин, а видаляються з нього фотохімічним розкладанням та опадами.

Оскільки сфера навколишнього середовища дуже широка, було введено в дію багато нормативних актів і прийнято закони, щоб окреслити юридично допустимі межі та хімічні речовини, дозволені для використання в різних країнах. Використання пестицидів контролюється вже понад століття.

Усвідомлюючи небезпеку виробництва, розповсюдження та використання пестицидів для здоров'я та довкілля, світова спільнота наприкінці ХХ ст. розпочала діяльність з розробки основних принципів міжнародних конвенцій, які регулюють ряд актуальних питань щодо пестицидів: Роттердамська конвенція про процедуру попередньої обґрунтованої згоди (Prior Informed Consent) або скорочено Конвенція РІС, яка діє з лютого 2004 р.; Стокгольмська конвенція про СОЗ (стійкі органічні забруднювачі), яка набула чинності у травні 2004 р.; Базельська конвенція про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх видалення.

Пестициди – це речовини, які навмисно вносяться в навколишнє середовище для знищення, відлякування або боротьби з бур'янами (рослинами), комахами, грибками та гризунами-шкідниками.

Першим розробленим пестицидом був тетраетилпірофосфат (ТЕРР), органофосфат:



Кисень може атакувати групи та ковалентно та назавжди приєднуватися до мішені: ферменту ацетилхолінестерази в організмі. Розробка органофосфатних пестицидів продовжувалася під час Другої світової війни з дослідженнями нервово-паралітичних речовин, оскільки сполуки схожі за хімічним складом.

Найвідомішим пестицидом є хлорорганічна сполука 4,4'-дихлордифенілтрихлорметилметан (назва за IUPAC – 1,1,1-трихлоро-2,2-ди(4-хлорофеніл)етан) (ДДТ), найбільш поширений в другій половині XX століття контактний хлорорганічний інсектицид, який був синтезований у 1883 році Отмаром Зейдлером під керівництвом Адольфа фон Байєра. Спочатку ДДТ використовувався для боротьби з малярією та бубонною чумою, починаючи з 1939 року, і широко – під час Другої світової війни для боротьби з хворобами. Спалах малярії впав з 400 000 у 1946р. до

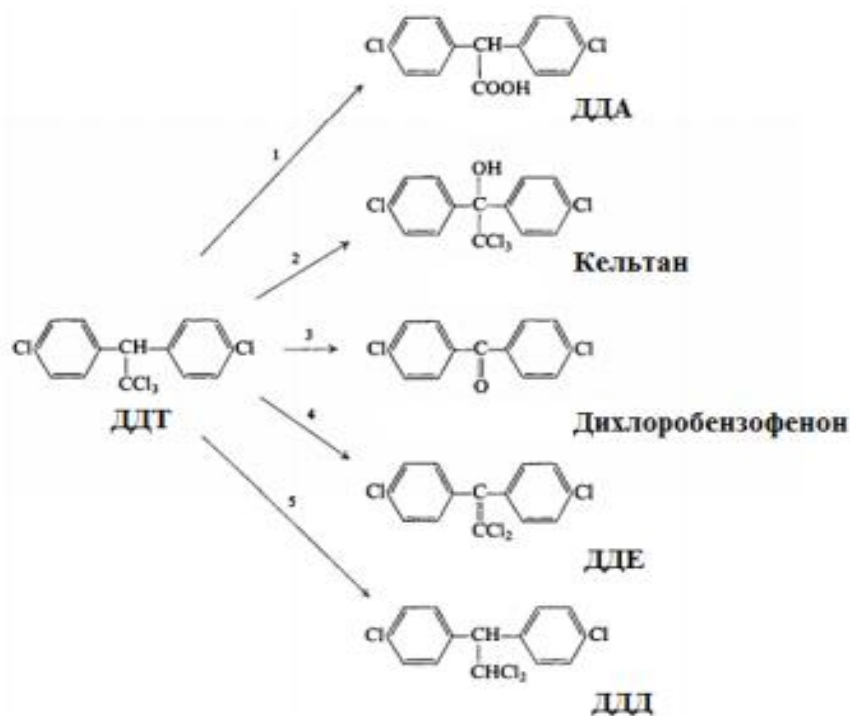
практично жодного випадку в 1950р. Навіть сьогодні ДДТ використовується в Південній Америці, Африці і Азії в лікувальних цілях. Пауль Герман Мюллер був удостоєний Нобелівської премії з фізіології та медицини 1948 року за відкриття його інсектицидних властивостей. Причиною широкого використання ДДТ була відносна дешевизна його одержання та висока інсектицидна ефективність, а суттєвим недоліком використання ДДТ стало виникнення видової резистентності у шкідників. Проте, незважаючи на ряд переваг, якими володіє ДДТ його використання в більшості країн світу починаючи з 70-х років ХХ століття почало різко зменшуватися. Оскільки, були з'ясовані факти негативного впливу останнього на навколишнє середовище та людей. ДДТ був заборонений у Сполучених Штатах у 1972 році. З 1986 р. виробництво ДДТ в Україні припинено.

При попаданні всередину в організм людини може викликати запаморочення, головні болі та дезорієнтацію. Оскільки, ДДТ малорозчинний у воді він акумулюється в жировій тканині комах, тварин та людей. Після потрапляння ДДТ в живий організм, частина його швидко трансформується і виводиться з сечею чи калом у вигляді водорозчинного метаболіту ДДА (2,2-біс[4-хлорфеніл]оцтова кислота). Проте, частина ДДТ перетворюється (рис.2.) в жировій тканині до ДДД та ДДЕ(1,1-біс[4-хлорфеніл]- 2,2-дихлоретен), які завдяки високій ліпофільній здатності акумулюються в ній. Акумулюючись в жировій тканині ДДТ чи його метаболіти не проявляють токсичної дії на організм людини. Проте, в період голоду продукти розпаду ДДТ виділяються в кров, де вони можуть

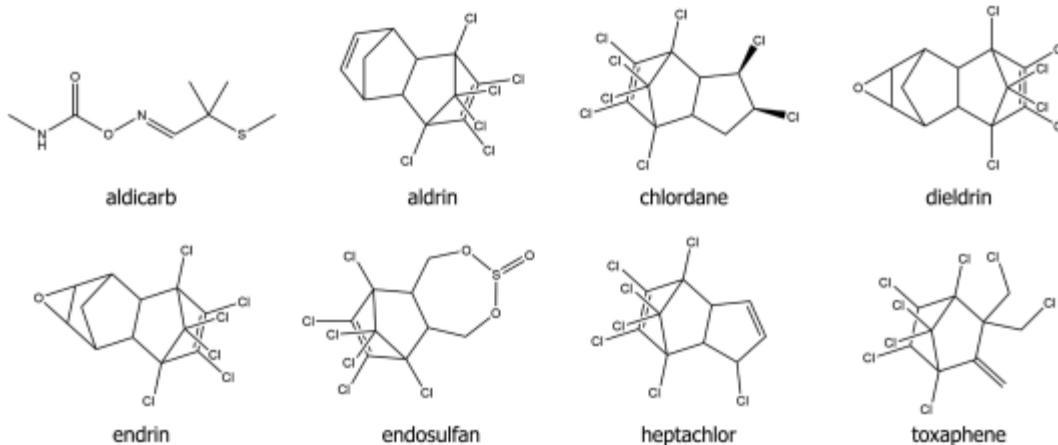
проявляти токсичність для печінки та нервової системи, зокрема встановлено, що ДДТ діє як нервово-паралітична отрута внаслідок чого гальмується імунна відповідь у людини. Саме тому ДДТ та його ліпофільні похідні ДДЕ та ДДД як забруднювачі харчової продукції стали настільки важливими для охорони здоров'я населення та потребують постійного моніторингу за їх залишковою кількістю. Вони стимулюють центральну нервову систему і є токсичними через вплив на іонні канали натрію та хлориду в нервових клітинах.

ДДТ дуже стійкий у навколишньому середовищі. Період напіврозпаду ДДТ в ґрунті становить від 2 до 15 років, у водному середовищі – близько 150 років.

Наявність цього пестициду та його метаболітів реєструють в усіх видах харчових продуктів, поверхневих та ґрунтових водах. Можливі напрямки перетворення ДДТ в навколишньому середовищі наведено на схемі:



Інші хлорорганічні сполуки включають, зокрема, альдрин (1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4,4а,5,8,8а-гексагідро-1,4:5,8-диметанонафталін), хлордан, ендосульфат (6,7,8,9,10,10-гексахлор-1,5,5а,6,9,9а-гексагідро-6,9-метано-2,4,3-бензодіоксатієпін-3-оксид), ендрин, гептахлор (1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагідро-4,7-метано-1Н-інден), кепон, метахлор, метоксихлор, мірекс, ліндан (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан), токсафен (поліхлор-2,2-диметил-3-метиліденбіцикло[2.2.1]гептан):

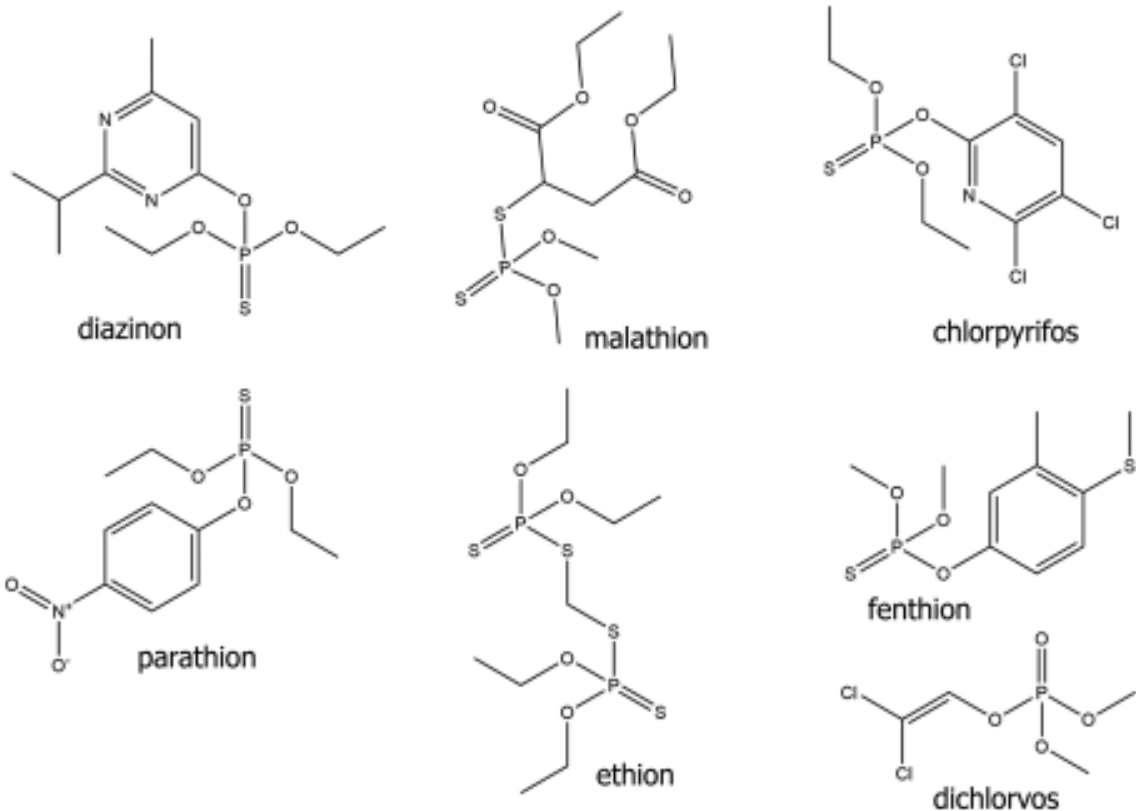


Хлорорганічні сполуки синтезуються за допомогою реакцій Дільса-Альдера і характеризуються ковалентно зв'язаними атомами хлору в органічних молекулах з густиною більшою за густину води. Хлорорганічні інсектициди функціонують шляхом зв'язування з ділянкою каналу хлориду гамма-аміномасляної кислоти GABA_A, перешкоджаючи надходженню хлориду в нервові клітини. Як інсектициди ліндан – використовують для знищення вошей і корости; альдрин і дільдрин використовували для знищення термітів; а ендрин використовується для знищення гризунів і птахів.

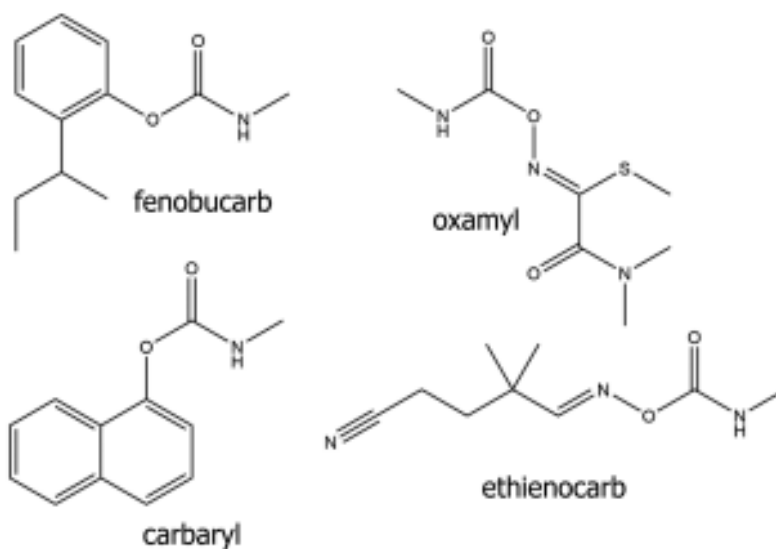
Чільне місце серед пестицидних препаратів посідають препарати на основі фосфорорганічних сполук, що зумовлено їхнім широким спектром біологічної дії (гербіциди, інсектициди, акарициди, фунгіциди, бактерициди, протравники зерна тощо) фізико-хімічних характеристик, біологічного та токсичного впливу на живі організми.

Органофосфатні пестициди включають малатіон (діетил-2-[(диметоксифосфоротіюл)сульфаніл]бутандіоат), хлорпірифос, діазинон

(О,О-діетил-О-[4-метил-6-(пропан-2-іл))піримідин-2-іл]фосфоротіоат), дихлорфос (2,2- дихлорвінілдиметилфосфат), етiон (О,О,О',О'-тетраетил S,S'-метилен бiс(фосфородитіоат), фентіон (О,О-Диметил-О-[3-метил-4-(метилсульфаніл)феніл]фосфоротіоат), паратіон (О,О-діетил-О-(4-нітрофеніл) фосфоротіоат), їх структури, показані на рисунку нижче, подібні до органофосфатної хімічної зброї. І фосфорорганічні пестициди, і хімічна зброя діють як інгібітори ацетилхолінестерази. Це призводить до накопичення ацетилхоліну в міжклітинному просторі між нейроном і м'язовими клітинами та спричинює неконтрольоване скорочення м'язів з подальшим млявим паралічем. Смерть настає внаслідок асфіксії.



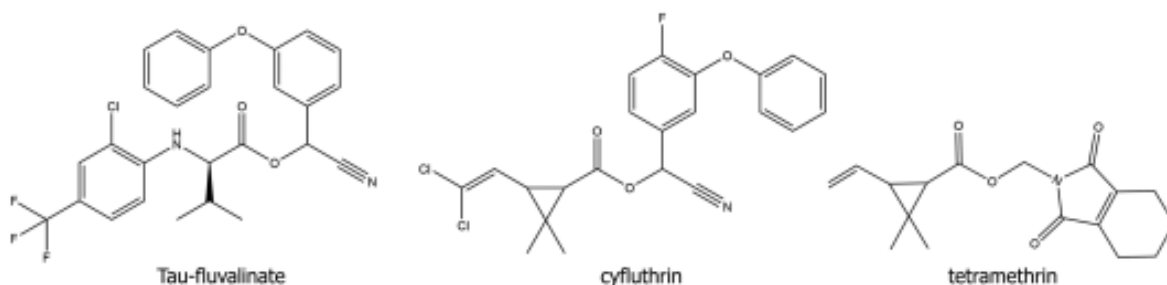
Карбамати були розроблені в 1950-х роках. До похідних карбамінової кислоти (карбамати), які подібно до ФОС пригнічують активність ферменту ацетилхолін естерази. Вони містять центральний амідний зв'язок з декількома R-групами і включають альдікарб, карбарил (севін, 1-нафтилметилкарбамат), карбофуран, етієнокарб, фенобукарб ((2-бутан-2-ілфеніл) N-метилкарбамат), метоміл, оксаміл (метил 2-(диметиламіно)-N-[(метилкарбамоїл)окси]-2-оксоетанімідотіоат):



Усі карбамати належать до першого класу небезпеки. Карбофуран і фуратіокарб застосовують в основному для передпосівної обробки насіння буряку, гірчиці, рапсу, кукурудзи, соняшнику проти шкідників, які мешкають у ґрунті.

Піретроїдні інсектициди – це синтетичні інсектициди, подібні за структурою та функціями до натуральних піретринів, отриманих із квіток піретруму (*Chrysanthemum cinerariaefolium* і *C. coccineum*). Піретроїди є основою звичайних пестицидів, які продаються для домашнього

використання для боротьби з шкідниками, клопами, вошами, мухами, осами та шкідниками сільськогосподарських культур. Вони включають перметрин, найбільш часто використовуваний піретроїд, і споріднені сполуки алетрин I і II, біфентрин, цифлутрин ([*(R)*-ціано-[4-фтор-3-(фенокси)феніл]метил] (1*R*,3*R*)-3-(2,2-дихлоретеніл)-2,2-диметилциклопропан-1-карбоксилат), циперметрин, цифенотрин, дельтаметрин, фенпропатрин, флуметрин, фенотрин ((3-феноксифеніл)метил 2,2-диметил-3-(2-метилпроп-1-еніл)циклопропан-1-карбоксилат), праллетрин, тетраметрин ((1,3-діоксо-4,5,6,7-тетрагідроізоіндол-2-іл)метил-2,2-диметил-3-(2-метилпроп-1-еніл) циклопропан-1-карбоксилат) і тралометрин ((1*R*,3*S*)-2,2-диметил-3-(1,2,2,2-тетрабромоетил)-1-циклопропанкарбонової кислоти [(*S*)-ціано-[3-(фенокси)феніл]метил] ефір). Кілька структур показано нижче:



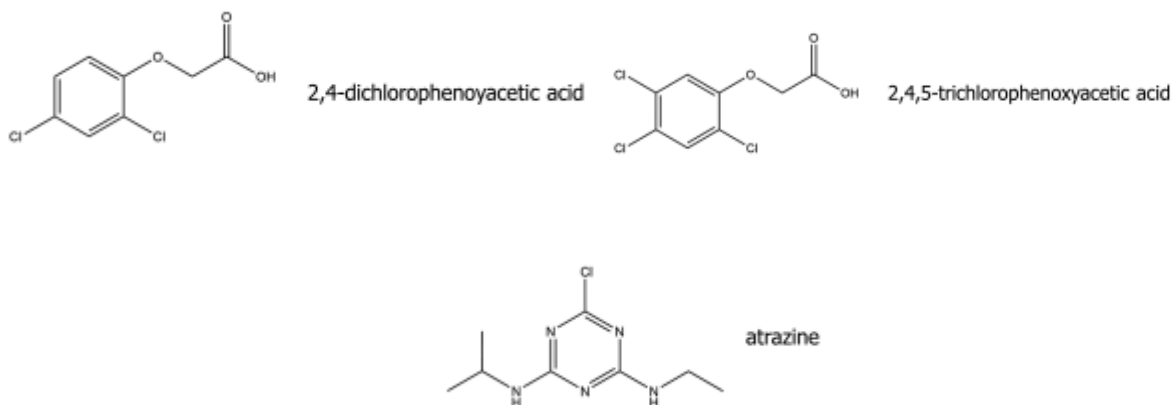
У разі потрапляння в організм тварин і людини синтетичні піретроїди впливають на нервову систему, порушуючи обмін K, Na і Ca у пресинаптичній мембрані аксонів, що призводить до виділення надмірної кількості ацетилхоліну, сильного збудження з подальшим паралічем. Мембрана не може створити потенціал заряду, тому нерв стає паралізованим, що призводить до спазмів, паралічу та смерті. У деяких

піретроїдів виявлено онкогенну дію, ембріотоксичність, тератогенність (суміцидин).

Негайне лікування людей, які зазнали впливу пестицидів, включає миття забрудненої шкіри водою з милом, полегшення впливу на дихальні шляхи шляхом виходу на свіже повітря або введення кисню, промивання очей протягом 15 хвилин чистою водою та викликання блювоти або введення активованого вугілля для зменшення наслідків ковтання. Антидоти включають атропіну сульфат, 2-піридин альдоксим метилхлорид хлорид (2-ПАМ) і діазепам. Атропіну сульфат конкурує за ділянки рецепторів ацетилхоліну та зв'язує їх, щоб зменшити дію пестициду. 2-ПАМ хлорид скасовує ефект інгібування ацетилхоліністерази, спричинений кількома пестицидами. Діазепам запобігає нападам.

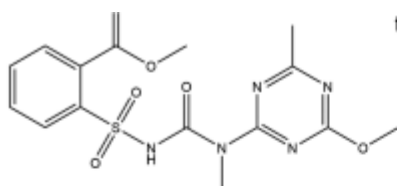
1.2.1. Гербіциди.

Гербіциди – це речовини, які також називають «знищувачами бур'янів». Гербіциди токсичні для рослин і застосовуються для знищення бур'янів та іншої небажаної рослинності. Гербіциди широко використовуються для вирощування просапних культур і боротьби з водними бур'янами, а також для догляду за лісами, газонами, парками та полями для гольфу. Трьома гербіцидами, які найчастіше використовуються, є хлоровані сполуки 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота (2,4-D), 2,4,5-трихлорфеноксіоцтова кислота (2,4,5-T) і атразин.

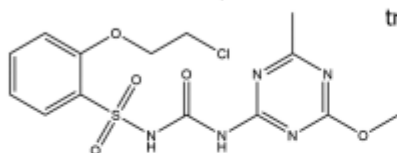


Рослини, які піддалися впливу, демонструють затримку росту та аномалії, включаючи скручування стебла та вади розвитку листя, зміну кольору листя (наприклад, пожовтіння, побіління), висихання тканин і загибель. 2,4-D – це синтетичний ауксин, який імітує рослинні гормони, які регулюють ріст рослин, таким чином зупиняючи ріст рослин. Атазин – триазиновий гербіцид, який зв’язується з білком, що зв’язує пластохінон, у фотосистемі II, таким чином пригнічуючи фотосинтез і ріст рослин.

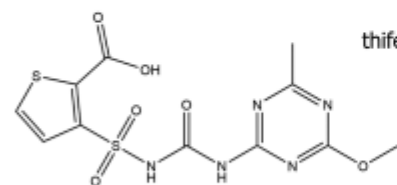
Гербіциди на основі сульфонілсечовини включають сульфометурон, триасульфурон, трибенурон, тифенсульфурон, метсульфурон-метил і хлорсульфурон; вони пригнічують ацетолактатсинтазу, рослинний фермент, необхідний для синтезу амінокислот з розгалуженим ланцюгом.



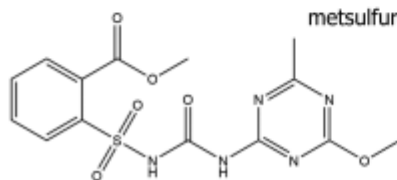
tribenuron



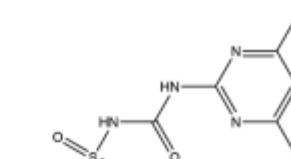
triasulfuron



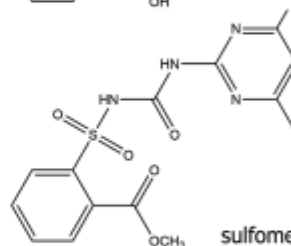
thifensulfuron



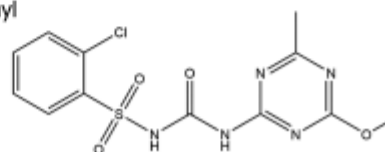
metsulfuron-methyl



sulfometuron



sulfometuron-methyl

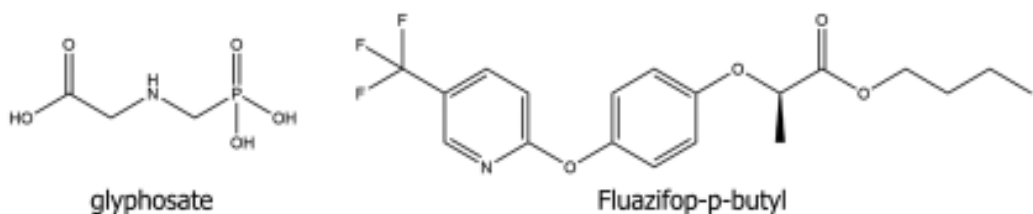


chlorsulfuron



Рис. 10. Гербіцидні продукти.

Інші гербіциди включають гліфосат (N-(фосфометил)гліцин) і флуазіфоп-п-бутил:



Ці сполуки пригнічують шляхи біосинтезу амінокислот і ліпідів. Таким чином, гербіциди імітують ауксинові гормони росту рослин, щоб обмежити ріст рослин і діяти як інгібітори синтезу амінокислот, фотосинтезу, регуляції росту, біосинтезу ліпідів і поділу клітин, як показано в таблиці 1.

Деякі види чи родини рослин не сприйнятливі до деяких гербіцидів, оскільки вони використовують біохімічні шляхи, відмінні від цільових, або мають дещо інші структури ферментів або ізоферментів. Обробка зазвичай не впливає на тварин і людей, оскільки хімічні речовини впливають лише на рослини.

Таблиця 1.

Класифікація гербіцидів за інгібуючою дією

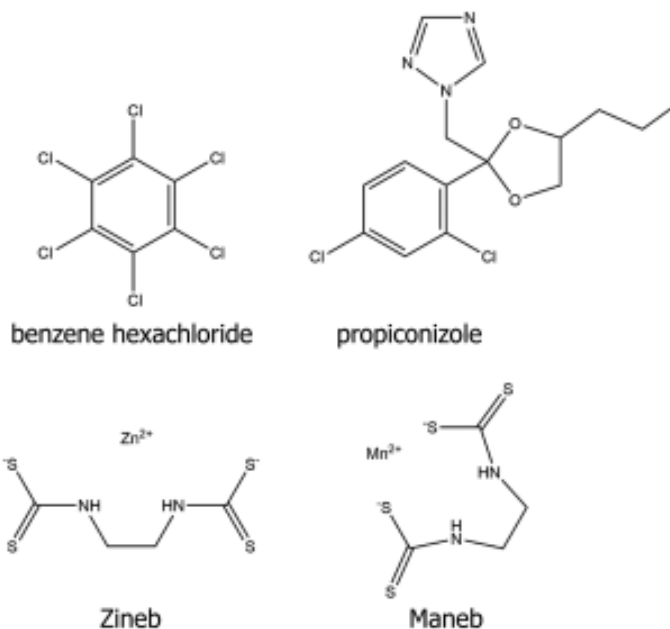
Ефект гальмування	Опис	Хімічні родини	Приклади
Синтез амінокислот	Пригнічує біосинтез амінокислот, викликаючи деформації росту, націлюючись на ацетолактатсинтетазу, глутамінсинтетазу або 5-еноілпірувіл-шикімат-3-	Сульфонілсечовини, імідазолінони,	Гліфосат, імазетапір,
Фотосинтез	Пригнічує фотосинтез Шлях Photosytem II Транспорт електронів від фотохінону (Q) Q _A до Q _B і Photosystem I, необхідний для виробництва цукру та росту	триазолопіримідини, гліфосат,	тіфенсульфурон,
Регуляція росту ауксину Поділ клітини	Викликає неконтрольований ріст меристем Пригнічує поділ і ріст клітин кореня	Глюфосинат	фосфінотріцин
Біосинтез ліпідів	Пригнічує синтез ліпідів, необхідних для клітинних мембран, інгібуючи ацетилкоензим А карбоксилазу	Тріазини, бромоксиніл, біпіридиній,	атразин, аметрин, ціаназин,
		параквати, диквати	прометрин, симазин
		Бензойні кислоти	2,4-Д, дикамба
		Піридини, хлорацетаніліди	Трифлуралін, пендиметалін, метахлор
		Арилоксиеноксипропіонати, циклогександіони	Флузаіфоп-п-бутил, сетоксим

Велика Британія першою застосувала гербіциди у військових цілях. Військові використовували 2,4,5-Т, 2,4-D і трихлороцтову кислоту для дефоліації та знищення посівів у Малайзії в 1950-х роках. У хімічній війні «Agent Orange», «Agent White» і «Agent Blue», серед інших, є сумішшю гербіцидів, які використовуються для знищення врожаю ворога (наприклад, виснаження врожаю) і очищення або зменшення листя для покращення маневреності. військ. Вони використовувалися американськими військовими під час Другої світової війни та війни у В'єтнамі та були випущені літаками С-123. Вони були названі так за колір етикеток (помаранчевий, білий, синій тощо) на стволах, які американські військові використовували для їх зберігання. «Агент Оранж» і «Агент Уайт» використовували для вирубки лісів, а «Агент Блю» використовували для знищення посівів.

1.2.2. Фунгіциди

Сільськогосподарські фунгіциди включають, зокрема, пропіконазол, манеб, цинеб і гексахлорид бензолу. Пропіконазол (1-[[2-(2,4-дихлорфеніл)-4-пропіл-1,3-діоксолан-2-іл]метил]-1,2,4-тріазол) є триазоловим фунгіцидом, який інгібує фермент 14-альфа-деметилазу, тому попередник ергостеролу не може бути деметильований з утворенням ергостеролу, необхідного для клітинних мембран грибів. Пропіконазол використовується для боротьби з ростом грибків на абрикосах, лимонах, нектаринах, персиках, сливах, плодових рослинах і основних зернових, включаючи кукурудзу, овес, рис, сорго та пшеницю. Він також

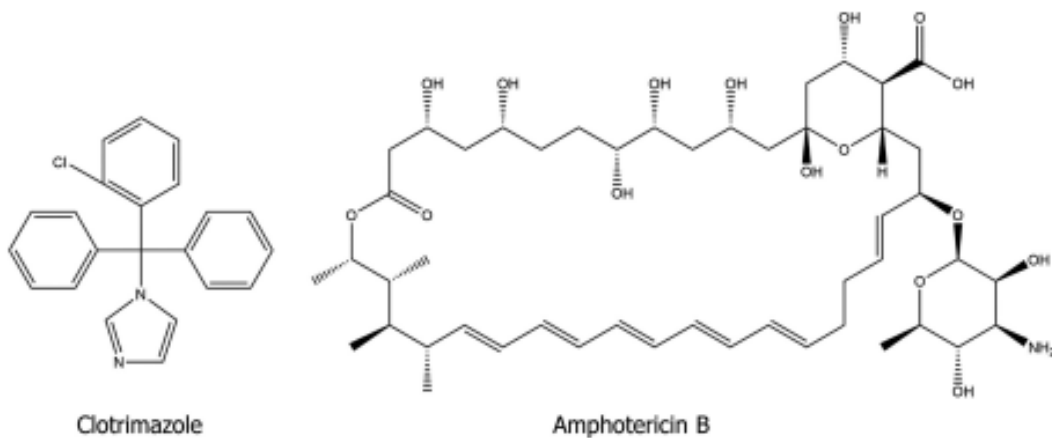
використовується для боротьби з ростом грибків на горіхових рослинах, включаючи мигдаль, арахіс і pekan. Манеб ([2-[(дитіокарбокси)аміно]етил]карбамодитіоато]](2-)-kS,kS']манган) і цинеб (етан-1,2-ділбіс(дитіокарбамат) цинку) є металоорганічними дитіокарбаматними фунгіцидами, які використовуються на багатьох тих самих культурах, які перераховані раніше. Бензолгексахлорид (гексахлорбензол) – хлорорганічний фунгіцид. Структури обраних сільськогосподарських фунгіцидів показано на рисунку нижче:



1.2.3. Протимікробні засоби.

До протимікробних засобів належать як антибіотики, які вбивають бактерії, так і протигрибкові засоби, які вбивають грибки. Протигрибкові протимікробні препарати вбивають мікоз стопи, кандидоз (молочницю) та

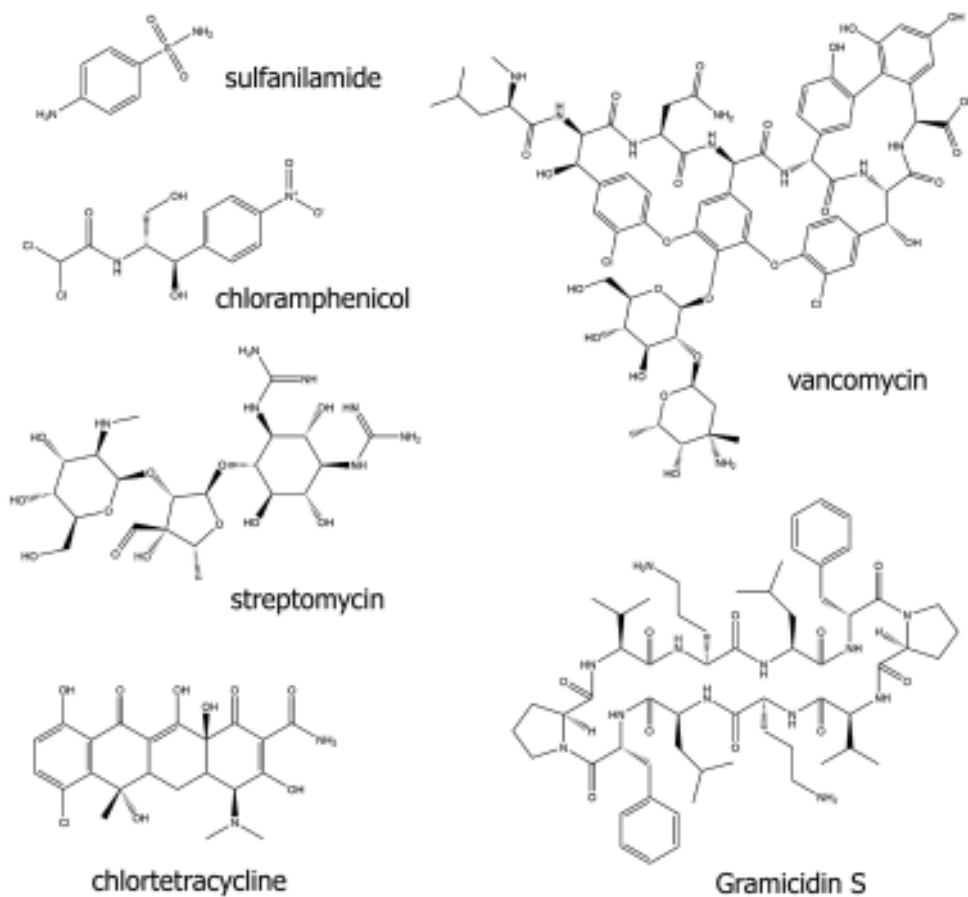
стригучий лишай, серед іншого. Протигрибкові засоби включають полієнові та імідазольні протигрибкові засоби. Полієнові протигрибкові засоби включають амфотерицин В, кандицидин, філіпін, хаміцин, натаміцин, ністатин і римоцидин. Імідазольні протигрибкові засоби включають клотримазол і споріднені сполуки:



Існують десятки антибіотиків. Антибіотики включають сульфаніламідні препарати, такі як сульфаніламід, сульфапіридин, сульфацетамід і сульфаметизол; пеніциліни, включаючи бензилпеніцилін; пептидні антибіотики, такі як граміцидин S; аміноглікозири, такі як стрептоміцин; тетрацикліни, такі як хлортетрациклін і окситетрациклін; амфеніколи, такі як хлорамфенікол; і глікопептиди, такі як ванкоміцин.

Вони можуть потрапити у водопостачання, якщо вони не утилізуються належним чином, включаючи утилізацію шляхом змиву в туалетах. Антибіотичні стимулятори росту, що використовуються в сільському господарстві, включають бамберміцин, лазалоцид, монензин,

саліноміцин, віргініаміцин, бацитрацин, карбадокс, лайдоміцин, лінкоміцин, неоміцин, пеніцилін, роксарсон і тилозин. З них сільськогосподарські антибіотики, швидше за все, будуть використовуватися у великих кількостях і потраплять у водопостачання та ґрунт. Структури деяких вибраних антибіотиків показано нижче:



1.2.4. Пестициди в довкіллі.

Пестициди та гербіциди розсіюються та виявляють рух шляхом розпилення, випаровування до газу, рух, такий як суспензія в

поверхневому або підповерхневому стоці в поверхневій або ґрунтовій воді, вимивання у воду через ґрунт, іммобілізація або адсорбція на частинках ґрунту (через NOM (природні органічні речовини) та іонні містки металів), поглинання або поглинання несприйнятливими рослинами та розкладання мікроорганізмами, сонячним світлом (фотодеградація), а також хімічне та біохімічне розкладання. Рухливість гербіцидів і пестицидів зростає разом із розчинністю у воді. Нерозчинні сполуки швидко адсорбуються ґрунтом і легше проникають у тканини. Стійкість у ґрунті залежить від періоду напіврозпаду та функціональності сполуки, а також від рН ґрунту, вмісту металів, температури та площі поверхні, вмісту розчинених органічних речовин, погоди та рослинності. Стійкість води залежить від рН води та розчиненої органічної речовини, а також від функціональності. Солі та кислоти залишаються розчинними у воді, поки не розпадуться, тоді як складні ефіри осідають на поверхнях у воді.

Пестициди класифікуються за ступенем небезпеки, яку вони представляють, як показано в таблиці 2 (класифікація ЕРА, Управління з охорони довкілля США). Алдікарб і паратіон є двома найнебезпечнішими пестицидами і входять до класу 1А. Карбофуран відноситься до класу 1В особливо небезпечних отрут. Оксихлорид міді (клас II) – це помірно небезпечна неорганічна сполука, двогідроксид хлориду міді ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), який використовується як фунгіцидний спрей для важливих культурних рослин, включаючи апельсини, каву, кардамон, бавовну, виноград, каучук і чай. Карбоксин також є фунгіцидом і відноситься до III класу (досить небезпечний). Бромацил (5-бром-3-(бутан-2-іл)-6-метилпіримідин-

2,4(1H,3H)-діон або 5-бром-3-втор-бутил-6-метилурацил) є пестицидом-гербіцидом, який використовується на рослинах цитрусових і ананасів, що діє шляхом пригнічення фотосинтезу. Він занесений до класу U, навряд чи спричинить небезпеку.

Таблиця 2.

Класифікація пестицидів на основі токсичності (ЕРА)

Клас	Мітка	Приклади	Ризики	Безпека
1A	Надзвичайно небезпечний, небезпека – отрута	Алдікарб, паратіон	Головний біль, нудота та блювота, пітливість, діарея, втрата координації та смерть	Одягніть захисні окуляри/щиток для обличчя, гумові
1B	Дуже небезпечний, небезпека – отрута	Карбофуран	Слабкість, нудота і блювота, пітливість, біль у животі та затуманення зору	Одягніть захисні окуляри/щиток для обличчя, гумові
II	Помірно небезпечний, небезпека – корозійний	Оксихлорид міді	Незворотні опіки очей або шкіри	Одягніть рукавички, гугли, фартух
III	Трохи небезпечно, попередження	Карбоксин Бромацил	Може бути смертельним або шкідливим при ковтанні/вдиханні/поглинанні шкірою, може викликати опіки або подразнення шкіри/очей Легке подразнення шкіри/очей, помірно токсичний при ковтанні/вдиханні/поглинанні шкірою Невелика небезпека поблизу тепла або полум'я	Одягніть рукавички
IV	Дуже низька небезпека, обережність			
U	Малоймовірно, що представляє небезпеку			

1.3. Стан і перспективи використання сучасних інструментальних методів аналізу пестицидів.

Розвиток аналізу залишків пестицидів обумовлений токсикологічними цілями або необхідністю ідентифікації залишків. У першому випадку сполуки визначаються як потенційно небезпечні для

здоров'я людини або навколишнього середовища. У другому випадку визначення залишків в основному спрямоване на перевірку та моніторинг зразків харчових продуктів або навколишнього середовища.

Збільшення масштабів і переліку застосування пестицидів у сільськогосподарських роботах стимулює розробку і використання методів аналітичної хімії малих концентрацій токсичних органічних речовин для аналізу об'єктів довкілля, сільськогосподарської сировини, кормів та продуктів харчування. Визначення залишків пестицидів в цих середовищах не має самостійного значення, але є необхідною частиною загальної інформації для досягнення адекватної оцінки ризику, пов'язаного із застосуванням пестицидів.

В останні роки збільшення уваги до впливу пестицидів не тільки на людину, а й на його оточення, вимагає значно більшої інформації по залишковим кількостям не тільки пестицидів, що застосовуються, але й продуктів їх руйнування і метаболізму в різних середовищах. Вивчення залишків пестицидів тепер також об'єкти довкілля – воду, повітря і ґрунт.

Це в поєднанні з впровадженням в сільськогосподарські технології пестицидних препаратів з низькими нормами витрати (<10 г/га) вимагає принципово нових підходів і методів для ідентифікації та кількісного визначення залишків пестицидів у різних середовищах.

1.3.1. Хроматографічні методи визначення пестицидів.

Головну роль у моніторингу пестицидів відіграють **хроматографічні методи**, суть яких полягає у розділенні речовин досліджуваної суміші між рідиною і твердим сорбентом.

Хімічні та фізичні властивості пестицидів сильно відрізняються. Існує кілька кислотних пестицидів, інші нейтральні або основні. Деякі сполуки дуже леткі, інші взагалі не випаровуються. Таке різноманіття характеристик обумовлює відсутність єдиного «універсального» методу аналізу.

Тому, залежно від фізико-хімічних властивостей молекули пестициду (рис. 15), аналіз його вмісту у харчових продуктах та об'єктах навколишнього середовища проводиться за допомогою:

- газової хроматографії (ГХ) – так визначаються леткі неполярні пестициди;
- рідинної хроматографії (ВЕРХ) – визначаються пестициди середньої полярності;
- іонної хроматографії (ІХ) – визначаються високополярні аніонні пестициди.

Є сполуки, які одночасно аналізуються двома суміжними методами. Перш ніж виміряти концентрацію пестицидів, необхідно підготувати зразок, придатний для аналізу. Як правило, підготовка зразка включає два етапи:

- екстрагування пестицидів в розчиннику;
- очищення зразка.

Пробопідготовка в першу чергу залежить від об'єкта досліджень. Так, для визначення хлорорганічних пестицидів у питній воді за ДСТУ ISO 6468-2002 передбачена екстракція сполук н-гексаном та концентрування екстракту. У той же час інші матриці, такі як харчові продукти та зернові містять багато суміжних компонентів, тож вилучення цільових сполук в такому разі є більш складною задачею.

Хроматографічні методи продовжують залишатися основним інструментом аналітичної хімії пестицидів. За темпами розвитку серед них перші місця займають капілярна газова хроматографія (ГХ), хромато-мас-спектрометрія (ГХ/МС, РХ/МС), високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), хроматографія з тандемною мас-спектрометрією (ГХ-МС-МС, ВЕРХ-МС-МС).

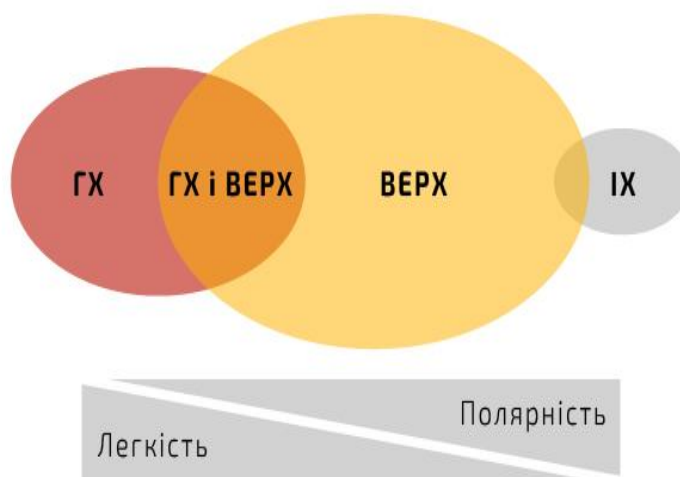


Рис. 15. Підхід до аналізу пестицидів залежно від властивостей молекули. Площа кіл відповідає співвідношенню кількості пестицидів, що визначається даним методом.

1.3.1.1. Газова хроматографія (ГХ)

Капілярна ГХ не має альтернативи при розробці методик визначення множинних залишків пестицидів. В даний час за кордоном для контролю за вмістом пестицидів використовуються тільки методики визначення множинних залишків пестицидів, які дозволяють проводити визначення в одній пробі сільськогосподарської сировини, харчового продукту, води, ґрунту або повітря практично всіх пестицидів, які використовуються в сільськогосподарській практиці. Так, наприклад, методика Європейського проекту SMT4-СТ96-2142 дозволяє визначати в одній пробі питної води 38 пестицидів, які є пріоритетними для країн-розробників методики. Зараз за європейським прикладом в Україні розглядається питання про відновлення функціонування системи моніторингу пестицидів, яка свого часу (1984-1991 рр.) була розроблена під ЕКОГІНТОКС (тепер Інститут екогігієни і токсикології ім. Л.І.Медведя) і впроваджена в практику роботи мережі санепідстанцій МОЗ України. В основі такого моніторингу повинні лежати тільки методики визначення множинних залишків пестицидів.

Суть методу газової хроматографії полягає в розділенні екстракту на спеціальній колонці і подальшому вимірюванні інтенсивності сигналу розділених компонентів на детекторі. Єдиним параметром, за яким ви визначаєте, що та речовина, яку ви детектували, є саме тією речовиною, що ви шукали – це час, за який цей компонент досягає детектора. Ви порівнюєте час утримання стандарту вашої речовини з часом утримування речовини у вашому зразку. Першим і найбільш економним

рішенням є газова хроматографія з селективними детекторами. Селективними є детектори, які «бачать» лише певні хімічні елементи. Традиційно використовуються наступні типи:

- азотнофосфорний (NPD) – для пестицидів, що містять у складі молекули Нітроген чи Фосфор;
- електронозахоплювальний (ECD) – для хлорорганічних пестицидів;
- полуменево-фотометричний (FPD) – для пестицидів, що містять Фосфор та Сульфур.

Можливість комбінації двох детекторів на одному приладі дає змогу значно розширити коло визначуваних сполук. Цей спосіб цілком відповідає нормативним документам по визначенню у харчових продуктах та об'єктах навколишнього середовища хлорорганічних пестицидів: гептахлору, ліндану, ДДТ та похідних; фосфорорганічних: метафосу, карбофосу, фозалону, фосфаміду, етафосу, хлорпірифосу тощо. Селективність детектора є великою перевагою, оскільки при визначенні не будуть заважати ті сполуки матриці, які фізично не може «побачити» детектор.

Однак, пестициди, що не містять в будові молекули атом Хлору чи Нітроген не підлягають аналізу на такому обладнанні.

1.3.1.2. Газова хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС)

Другим найпоширенішим варіантом є газова хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС).

Мас-спектрометр – універсальний детектор, що дозволяє більш точно визначати компоненти. Крім вже відомого часу утримання компонента, додається інформація про співвідношення маси до заряду сполуки, тобто її мас-спектр. Порівняння бібліотечних та експериментальних мас-спектрів забезпечує додаткове підтвердження ідентичності пестициду.

Універсальність цього детектора дає можливість легко налаштовувати його для широкого переліку інших завдань. Тому, ГХ-МС чудово підходить для лабораторій, що прагнуть визначати не лише декілька компонентів, а хочуть бути готовим до можливих майбутніх змін.

Газова хромато-мас-спектрометрія (ГХ-МС) може бути використана для виявлення, ідентифікації та кількісного визначення гербіцидів і пестицидів шляхом порівняння часу утримування доказового зразка з часом утримування відомих стандартів та шаблону фрагментації МС і кваліфікуючи іони для ідентифікації пестицидів. Використовуючи оптимізовані методи, було показано, що 22 фосфорорганічні пестициди розділяються за допомогою ГХ і елюються з різним часом утримання. Площа під піками GC може бути використана для кількісного визначення речовин. ГХ-МС також можна використовувати для аналізу гербіцидів, таких як 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти (2,4-D) і 2,4,5-трихлорфеноксіоцтової кислоти (2,4,5-T) – це хлоровані сполуки, гербіциди, які найбільш часто використовуються в сільському господарстві.

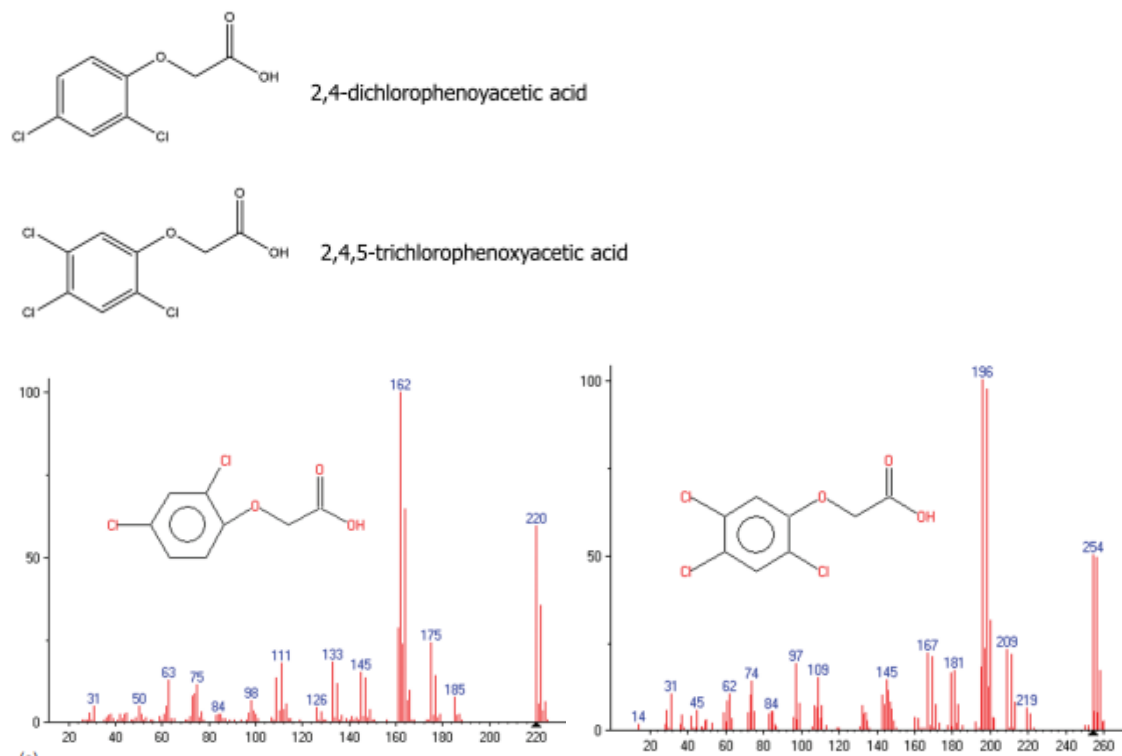


Рис. 16. Мас-спектри для 2,4-D і 2,4,5-T

Оскільки ГХ-МС не підходить для зразків, які мають низьку леткість або розкладаються за високих температур, можна використовувати рідинну хроматографію високого тиску (ВЕРХ).

Наприклад, у випадку 1998 року ВЕРХ використовувався для виявлення, ідентифікації та кількісного визначення карбаматів. ГХ не використовується для аналізу карбаматів, оскільки вони розкладаються при високих температурах. Двадцять співробітників захворіли і були госпіталізовані після корпоративного обіду. Одна людина повідомила, що додала чорний перець із банки з написом «чорний перець», знайденої в будинку померлого члена сім'ї, для приготування домашнього салату з

капусти. Для ідентифікації та кількісного визначення вмісту контейнера з чорним перцем використовували ВЕРХ. Було визначено, що це 13,7% алдікарбу, що містить пестицид ТЕМІК, і, на основі тестування, кожна 6-грамова порція салату містила 272,6 ppm алдікарбу. Померлий власник перцевої банки займався розведенням раків. Алдікарб – це карбамат, який використовується в мережах для лову раків. Розслідування, проведене Департаментом сільського та лісового господарства Луїзіани, привело до висновку, що фермер, який вирощував раків, використовував пестицид для наживки, щоб запобігти знищенню своїх сіток тваринами. Вплив карбаматів призводить до таких симптомів, як шлунково-кишкові захворювання, пітливість, запаморочення, розмитість і затемнення зору, посмикування м'язів і слабкість. Інші легкі симптоми карбаматів можуть включати уповільнене серцебиття та скорочення зіниць. Серйозні симптоми можуть включати стиснення в грудях, судоми, втрату м'язового контролю та втрату свідомості. Вісім осіб потребували та отримали підтримуючу терапію, а двоє потребували та отримали атропін; всі постраждалі одужали. В іншому випадку карбаматний інсектицид метоміл аналізували в Соджу в Республіці Корея за допомогою аналізу стабільних ізотопів.

1.3.1.3. Хроматографія з тандемною мас-спектрометрією (ГХ-МС-МС, ВЕРХ-МС-МС, ІХ-МС-МС)

Важливим методом аналізу залишків пестицидів в харчовій продукції та об'єктах довкілля є тандемна квадрупольна мас-спектрометрія. Саме таке обладнання використовують провідні державні науково-дослідні

інститути та контрактні лабораторії. Завдяки наявності двох квадруполей, метод має надзвичайну перевагу: вибірково контролює кожен пестицид, коли він потрапляє в мас-спектрометр, одночасно відфільтровуючи речовини, які можуть заважати вимірюванню. Це особливо важливо, коли маєте справу зі складною матрицею. Результатом є відмінне виявлення залишків пестицидів на низьких рівнях. Окрім відмінної чутливості, перевагами таких приладів є також надзвичайна мультизадачність (приклад хроматограми на рис. 17), коротка тривалість аналізу і набагато простіші вимоги до підготовки зразків.

Отже, завдяки використанню більш дорогого обладнання ви отримуєте дешевший та швидкий аналіз. При цьому витрати на його утримання не дуже відрізняються від витрат на утримання звичайного хроматографа.

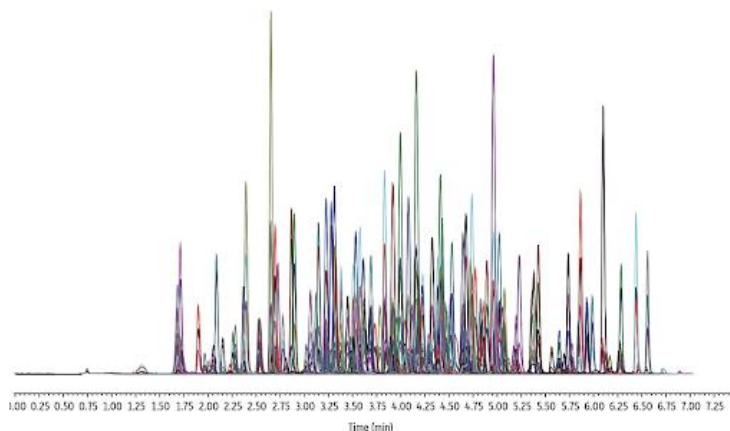


Рис. 16. Визначення 200 пестицидів за 7 хв за допомогою ВЕРХ-МС-МС

Такі прилади як Anionic Pesticides Explorer дає можливість визначати полярні пестициди, такі як гліфосат, глюфосинат, фосетил та їх метаболіти. Вони, зазвичай, є складними аналітами: сполуки мають дуже низьке вилучення з матриці при використанні методів QuEChERS та погано утримуються в рідинній хроматографії.

1.3.1.4. Високороздільна хроматографія тандемна мас-спектрометрія (HRAM LC-MS, HRAM GC-MS)

Мас-спектрометри високої роздільної здатності (HRAM) є ефективним інструментом для скринінгу сотень пестицидів за один аналіз, навіть при концентраціях, нижче 10 мкг/кг, що особливо актуально в аналізі вмісту пестицидів у дитячому харчуванні. Інструменти HRAM, забезпечують високі рівні чутливості та селективності, широкий лінійний динамічний діапазон, відтворюваний аналіз та інформацію про фрагменти іонів, достатню для відповідності вимогам Європейського Союзу (ЄС) щодо ідентифікації пестицидів.

Завдяки новим технологіям, точність встановлення співвідношення маси до заряду становить зазвичай нижче 5 ppm і мінімізує перешкоди від спільно елюйованих аналітів і матричних речовин, і таким чином зменшує ймовірність хибнопозитивних і негативних результатів. Порівняння хроматограм, отриманих за допомогою приладів низької і високої роздільної здатності зображено нижче (рис. 17).

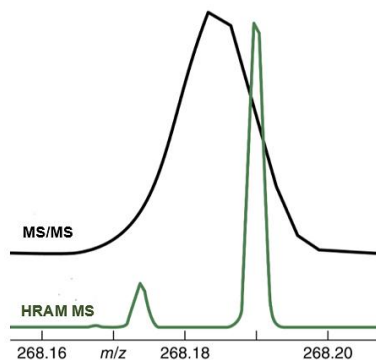


Рис. 17. Порівняння хроматограм, отриманих за допомогою приладів низької і високої роздільної здатності

Порівняння хроматографічних методів визначення пестицидів у продуктах харчування та об'єктах навколишнього середовища наведено нижче.

	GC	GC-MS	MS-MS	HRAM-MS
Кількість визначуваних пестицидів	●	●	●●●	●●●
Особливості аналізу	Цільовий кількісний аналіз	Цільовий кількісний аналіз	Цільовий кількісний аналіз Скринінг цільових компонентів	Цільовий кількісний аналіз Скринінг цільових компонентів Скринінг нецільових компонентів
Тривалість аналізу	=60хв 		15-30 хв 	
Тривалість пробопідготовки	4-5 год	1-2 год	≈20хв	≈20хв
Собівартість пробопідготовки	\$\$\$	\$\$	\$	\$
Чутливість	★	★★	★★★★	★★★★
Точність	★	★★	★★★★	★★★★
Додаткове спектральне підтвердження	✗	✓	✓	✓
Вартість обладнання	\$	\$\$	\$\$\$	\$\$\$\$

1.3.2. Інші методи для виявлення, ідентифікації та кількісного визначення пестицидів

Інші методи, які можна використовувати для виявлення та ідентифікації гербіцидів і пестицидів, включають капілярний зонний електрофорез і обернено-фазову рідинну хроматографію. Капілярний зонний електрофорез і обернено-фазова рідинна хроматографія з УФ-детектуванням при 254 нм використовували для виявлення гербіцидів на основі сульфонілсечовини, які неможливо виявити за допомогою ГХ через термічну нестабільність без дериватизації. Обробка зразків займає багато часу, оскільки вони мають тривалий час утримання на колонці. У дослідженні зразки готували шляхом додавання буфера бікарбонату натрію до зразків ґрунту та струшування для досягнення рівноваги. Після поділу центрифугуванням супернатант відновлювали і завантажували на колонку з оберненою фазою C18 і елюювали метанолом, злегка підкисленим перхлоратною кислотою HClO_4 (до рН 3,5-5,5). Стандарти потрібно запускати з використанням тієї ж колонки або капіляра, розчинника та протоколу для ідентифікації за допомогою хроматографії; бензойну кислоту використовували як внутрішній стандарт для кількісного визначення, а для ідентифікації використовували порівняння часу міграції невідомих речовин із часом елюції відомих стандартів. Час елюції був обернено пропорційний pK_a . Сульфонілсечовини, включаючи сульфометурон, триасульфурон, трибенурон, тифенсульфурон, метсульфурон-метил і хлорсульфурон, елюювали від 5 до 10 хвилин за допомогою капілярного зонного електрофорезу. Однак, коли гумінові

кислоти, знайдені в природних ґрунтах і водах, були елюовані разом із сульфонілсечовинами, спостерігався величезний і хвостовий хроматографічний пік, що ускладнювало кількісне визначення.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) може забезпечити більш конкретну структурну характеристику невідомих сполук, а також виявити та ідентифікувати відомі сполуки. ^1H і ^{13}C ЯМР використовуються для виявлення пестицидів і гербіцидів, оскільки більшість цих сполук містять декілька таких ядер. ^{31}P ЯМР можна використовувати для виявлення та характеристики органофосфатів, зокрема малатіону та паратіону. ^{19}F ЯМР можна використовувати для виявлення та характеристики фторованих піретроїдів. ЯМР також можна використовувати для виявлення пестицидів або гербіцидів у суміші чи матриці завдяки унікальним пікам кожної речовини.

Для виявлення на місці доступні імунологічні аналізи, імуносенсиори, газові хроматографи із портативними детекторами із захопленням електронів (GC-ECD) та прилади фотоіонізаційного виявлення, а також портативні інфрачервоні спектрометри з перетворенням Фур'є (FT-IR) і спектрометри комбінаційного розсіювання. Наприклад, SensioScreen TR5000 можна використовувати для виявлення триазинових гербіцидів у воді лише за 10 хвилин за допомогою методу імуноферментного аналізу. Триазинові гербіциди в досліджуваному зразку та кон'югат триазин-фермент конкурують за сайти зв'язування іммобілізованих на мембрані антитіл. Мембрана промивається, і коли фермент діє на субстрат, утворюється сигнал синього кольору. Інтенсивність забарвлення обернено

пропорційна концентрації триазинів у зразку. Негативні контролю та негативні зразки матимуть темно-синій колір, тоді як позитивні зразки та стандарти матимуть світло-блакитний колір або не матимуть жодного кольору.

Портативні прилади ГХ можуть виявляти низькі рівні аналіту (ppm) і забезпечувати попередню ідентифікацію. GC-ECD можна використовувати для виявлення та ідентифікації галогенвмісних гербіцидів і пестицидів у суміші. Їх можна використовувати зі спектрофотометричними приладами, оснащеними архівами, які допомагають ідентифікувати досліджувану речовину, а програмне забезпечення надасть список звернень і пов'язаний рейтинг за допомогою алгоритму, який допоможе в ідентифікації.

Флуоресцентні спектрометри можна використовувати для оцінки зв'язування гербіцидів і пестицидів, сорбції, тривалості життя та шляхів розпаду в лабораторії. Наприклад, було продемонстровано, що NOM (природні органічні речовини), включаючи гумінові та фульвокислоти, взаємодіють як з неполярними, так і з полярними гербіцидами та пестицидами. Полярні молекули, включаючи 2,4-дихлорфеноксіоцтову кислоту та споріднені сполуки, такі як 2,4-дихлорфеноксипропіонова кислота, взаємодіють із фульвокислотами через містки іонів металів (Al та іншими іонами), розчинними в кислих ґрунтах і водах.

Ідентифікація джерела пестициду або гербіциду може бути визначена на основі того, чи містить пестицид або гербіцид сіль, складний ефір або ад'ювант.

Ад'юванти – це матеріали, які додають до складу для підвищення ефективності гербіциду або пестициду. Вони включають поверхнево-активні речовини, наповнювачі, активатори, агенти сумісності, буфери, підкислювачі, піногасники, загусники, барвники та допоміжні речовини для осадження. Солі розчиняються у воді, і сіль може дисоціювати у воді. Вони менш леткі, ніж складні ефіри, і потребують використання поверхнево-активної речовини. Складні ефіри не розчиняються у воді і потребують емульгуючого агента. Вони більш токсичні, ніж солі, і мають різну леткість. Випаровування збільшується з меншою молекулярною масою, підвищенням температури, підвищенням вологості ґрунту та зменшенням вмісту глини та органічних речовин.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ), у тому числі її сучасні розробки (високоефективні адсорбенти, застосування нових, автоматичних методів спотингу та проявлення хроматограм, метод розпилення зразка), все ще використовується для таких аналізів, особливо в поєднанні з селективними біохімічними методами виявлення або багатовимірними методами, хоча більш важливими є газова хроматографія та високоефективна рідинна хроматографія з селективними детекторами (ECD, NPD, AED або MS). Зараз існує значна кількість літератури, в якій описується аналіз пестицидів методом ТШХ, головною метою якого є моніторинг навколишнього середовища та харчових продуктів.

В даний час ТШХ в аналізі залишків пестицидів в основному використовується як альтернативний аналітичний метод для

підтвердження правильності ідентифікації пестицидів, отриманої за допомогою методів ГХ і ВЕРХ.

ТШХ незамінний інструмент і в аналізі залишків пестицидів, коли потрібно перевірити дуже велике число проб харчових продуктів або об'єктів навколишнього середовища на наявність пестицидів. У таких випадках зазвичай застосовується методологія скринінгу. Всі проби, що дали "позитивну" реакцію, далі досліджують якимось більш специфічним інструментальним методом (ГХ, ВЕРХ, ГХ/МС, РХ/МС), в той час як всі негативні результати скринінгу приймають як остаточні без будь-якої перевірки. Тим не менш перспективи подальшого використання ТШХ в аналізі пестицидів насамперед слід пов'язувати з напівкількісним варіантом цього методу. Альтернативи цьому немає.

Хроматографічні, спектроскопічні та вологі хімічні методи також можна використовувати для виявлення та кількісного визначення інших забруднювачів і слідових матеріалів у навколишньому середовищі, включаючи ліки, пластмаси, токсини, патогени та навіть радіоактивні матеріали.

РОЗДІЛ 2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Визначення вмісту пестицидів в пробах ґрунту.

2.1.1. Відбір проб ґрунту для дослідження.

Зразки відбирали відповідно до вимог нормативного документа зі стандартизації, який прийнято як національний стандарт «Охорона навколишнього середовища. Якість ґрунтів. Методи відбору та підготовки ґрунтів до хімічного, бактеріологічного, гельмінтологічного аналізу».

2.1.2. Підготовка проб до аналізу

Для аналізу використовують фільтрати витяжок, приготуваних за ГОСТ 26426-85.

2.1.3. Проведення визначення римсульфурону.

Аналіз ґрунту на вміст пестициду з діючою речовиною римсульфураном (РС) – діючої речовини, зокрема, гербіцидного препарату “Рим+”, у зразках, відібраних на сільськогосподарських угіддях ТОВ “Оскар Агро трейд” проводили методом тонкошарової хроматографії.

Препарат застосовується для обробки культури кукурудзи та пасльонових культур.

В ділильну воронку місткістю 2 л поміщають 1000 мл проби ґрунтової витяжки, додають 100 мл хлороформу. Суміш струшують на протязі 7 хв. Після розділення нижній шар відокремлюють, а водну фазу струшують ще два рази по 100 мл. Об'єднаний екстракт висушують

безводним натрій сульфатом. Після висушування екстракт фільтрують через фільтр “синя стрічка” і випарюють хлороформ (при температурі не вище 50°C). Сухий залишок розчиняють в ацетоні і наносять на хроматографічну пластинку “Сорбфіл”. На цю ж пластинку наносять від 0,3 до 12 мкг РС у вигляді розчину в ацетоні і проводять хроматографування в рухомій фазі: хлороформ – етилацетат – формиатна кислота = 5 : 5 : 1 (об). Після віддалення лінії фронту елюента від лінії старту на 10 см, пластинку виймають, висушують у витяжній шафі при кімнатній температурі та ідентифікують плями РС.

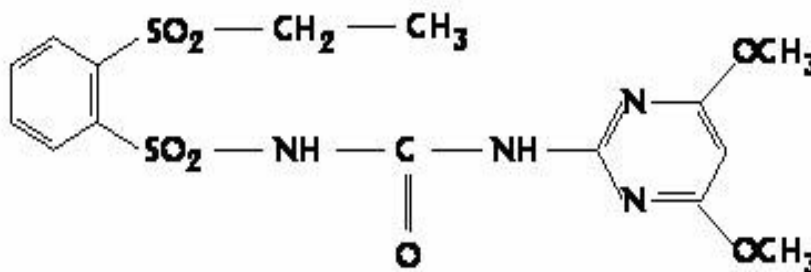
Проявником є 0,5 % розчин бромфенолового синього +2% лимонна кислота. 0,5% розчин Бромфенолового синього готували розчиненням відповідної наважки реактиву в ацетоні. При цьому РС проявляється у вигляді темних плям на лимонно-жовтому фоні. Діапазон визначення складає 0,5-12 мкг, плями стійкі впродовж 2-3 діб. R_f становить 0,51.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Результати аналізу ґрунті сільськогосподарських угідь на вміст римсульфурону.

Хімічна формула РС має вигляд:



Хімічна назва препарату – N-[1,6диметоксипіримідин-2-іл)амінокарбоніл]-3етилсульфоніл-2-піримідинсульфамід.

Для визначення речовини в ґрунті розроблено методику за допомогою високоефективної рідинної хроматографії [20]. Але даний метод включає дорогий прилад, потребує складного апаратурного забезпечення. Тому розробка і використання нових доступних методів для визначення пестицидів у об'єктах довкілля, що дозволяють проводити визначення з необхідною точністю, є актуальною.

Римсульфурону, діючої речовини пестицидів, зокрема гербіциду системної дії “Рим+”, за результатами проведених аналізів в досліджуваних зразках ґрунту сільськогосподарських угідь ТОВ “Оскар Агро трейд” не виявлено.

ВИСНОВКИ

1. Збільшення числа пестицидів і джерел їх надходження в об'єкти навколишнього середовища, сільськогосподарська сировина і продукти харчування обумовлює значне збільшення об'єму хіміко-аналітичних досліджень. Для визначення діючих речовин пестицидів в ґрунті та водах розроблені методики з використанням складної дорогої апаратури. Тому розробка і використання нових доступних методів для визначення пестицидів у об'єктах довкілля, що дозволяють проводити визначення з необхідною точністю, є актуальною.

2. На даний момент головну роль у моніторингу пестицидів відіграють хроматографічні колонкові методи – капілярна газова хроматографія (ГХ), хромато-мас-спектрометрія (ГХ/МС, РХ/МС), високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), хроматографія з тандемною мас-спектрометрією (ГХ-МС-МС, ВЕРХ-МС-МС), високороздільна хроматографія тандемна мас-спектрометрія (HPLC-MS, HPLC GC-MS). Але тонкошарова хроматографія (ТШХ), у тому числі її сучасні розробки, все ще використовується для таких аналізів, особливо в поєднанні з селективними біохімічними методами виявлення або багатовимірними методами.

3. Вивчено теорію й практику аналітичних методів визначення пестицидів у ґрунті та воді. Оцінено ефективність методів дослідження ґрунтів та вод тонкошаровою хроматографією, віднайдених в результаті проведеного літературного огляду.

4. За результатами проведеної тонкошарової хроматографії зразків ґрунту сільськогосподарських угідь ТОВ “Оскар Агро трейд”, римсульфурону, діючої речовини пестицидів, зокрема гербіциду системної дії “Рим+”, в досліджуваних зразках не виявлено.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Агентство з реєстру токсичних речовин і хвороб (ATSDR). 2002. Токсикологічний профіль ДДТ, ДДЕ та ДДД. Атланта, Джорджія: Департамент охорони здоров'я та соціальних служб США, Служба громадського здоров'я. www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=79&tid=20 (переглянуто 24 січня 2018 р.).
2. Балетерос Б., Д. Барсело, А. Данквардт, П. Шнайдер і М.-П. Маркол. Оцінка набору для польових випробувань триазинових гербіцидів – (SensioScreen ® TR500) як швидкого аналізу для виявлення забруднення пестицидами у пробах води. http://digital.csic.es/bitstream/10261/19870/3/Ballesteros_Berta_et_al.pdf (перевірено 24 січня 2018 р.).
3. Бредбері, С. 2007. EPA 738-R-07-008: Рішення щодо прийнятності перереєстрації для дихлорпроп-р (2,4-DP-р). EPA США . С. 1-68.
4. Карсон, Р. 1962. Тиха весна. Бостон, Массачусетс: Houghton Mifflin Company.
5. CDC. 2017 р. Інформаційна довідка про дихлордифенілтрихлоретан (ДДТ). www.cdc.gov/biomonitoring/DDT_FactSheet.html (переглянуто 24 січня 2018 р.).
6. Chen, ZL, RS Kookanaand і R. Naidu. 2000. Визначення гербіцидів сульфонілсечовини в ґрунтових екстрактах методом твердофазної екстракції та капілярного зонного електрофорезу. Хроматографія 52(3-4):142-146.
7. Елкінс, К. М., Е. М. Траудт і М. А. Дікерсон. 2011. Флуоресцентна характеристика взаємодії фульвокислоти Сувані Рівер з гербіцидом 2-(2,4-дихлорфенокси)пропіоновою кислотою за відсутності та присутності алюмінію. J. Inorg. біохім. 105:1469-1476.
8. Елкінс, К. М. і ді-джей Нельсон. 2001. Флуоресценція та ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження комплексу фульвокислоти річки Сувані з алюмінієм, тербієм і кальцієм. J. Inorg. біохім. 87:81-96.

9. Елкінс, К. М. і Дж. Нельсон. 2002. Спектроскопічні підходи до вивчення взаємодії алюмінію з гуміновими речовинами. *Coord. Chem. Одр.* 228:205-225.
10. Агентство охорони навколишнього середовища. www.epa.gov/ (переглянуто 24 січня 2018 р.).
11. EPA. 2017. ДДТ — Коротка історія та статус . EPA. www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ddt-brief-history-and-status (переглянуто 24 січня 2018 р.).
12. Фарлі, Т. А. і Л. Макфарланд. 1999. Aldicarb як причина харчового отруєння — Луїзіана, 1998. *MMWR* 48(13):269-271. www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00056877.htm (переглянуто 24 січня 2018 р.).
13. Фідлер, Г. 2003. Стійкі органічні забруднювачі . Гейдельберг: Springer-Verlag. Hayes, AW, ред. 2007. Принципи та методи токсикології , 5-е видання. Бока-Ратон, Флорида: CRC Press.
14. Гестер, Р. Е. і Р. М. Гаррісон. 2008. Екологічна криміналістика . Лондон, Великобританія: Королівське хімічне товариство.
15. Хан, А. І. 2013. Аналіз фосфорорганічних пестицидів методом ГХ. Thermo Sci. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-20705-Analysis-Organophosphorus-Pesticides-GC-AN20705.pdf> (переглянуто 24 січня 2018 р.).
16. Larrivee, EM, KM Elkins, SE Andrews і DJ Nelson. 2003. Флуоресцентна характеристика взаємодії Al^{3+} і Pd^{2+} з фульвокислотою річки Сувані за відсутності та присутності гербіциду 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти. *J. Inorg. біохім.* 97:32-45.
17. Moreland, DE 1967. Механізми дії гербіцидів. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 18(1):365-386.
18. Моррісон, Р. Д. 1999 р. Екологічна криміналістика. Бока-Ратон, Флорида: CRC Press.

19. Моррісон, Р. Д. і Б. Л. Мерфі, ред. 2005. Екологічна криміналістика: Посібник щодо забруднень. Cambridge, MA: Academic Press.
20. Мадж, С. М. 2008. Методи екологічної криміналістики. Лондон, Великобританія: Тейлор і Френсіс.