

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

НЕСТЕРОВА КАТЕРИНА АНДРІЇВНА

УДК 543.42:628.16

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ
КСЕНОБІОТИКІВ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ
ТА ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА**

102 «Хімія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання
на відповідне джерело

К.А. Нестерова

Науковий керівник

ГАЛСТЯН Андрій Генрійович,
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Нестерова К.А. Вдосконалення методів аналітичного контролю ксенобіотиків у водних екосистемах та продукції рослинництва.
Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія». Національний університет біоресурсів і природокористування України. Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-практичної проблеми — підвищення ефективності аналітичного контролю ксенобіотиків у водному середовищі та продукції рослинництва шляхом оптимізації фізико-хімічних умов їх екстракції та хроматографічного визначення. В умовах зростаючого антропогенного навантаження на агропромислові об'єкти та природне середовище актуалізується потреба у комплексному моніторингу токсичних речовин, серед яких особливу загрозу становлять пестициди, поліциклічні ароматичні вуглеводні і важкі метали.

У дисертаційній роботі здійснено комплексне дослідження методів аналізу ксенобіотиків у водних об'єктах та продукції рослинного походження як ключового елемента сучасного екологічного моніторингу. Оптимізовано низку аналітичних підходів, спрямованих на підвищення ефективності визначення залишкових кількостей цільових забруднювальних сполук. Особливу увагу приділено вивченню молекулярної структури пестицидів, їх полярності, дипольного моменту, кислотно-основних властивостей і здатності до дисоціації, що зумовлюють їхню розчинність у водному середовищі та впливають на ефективність екстракції.

Дослідження особливостей взаємодії аналітів з екстрагентами дозволило удосконалити методики аналітичного контролю відповідно до сучасних вимог екологічної безпеки. У роботі проаналізовано фізико-хімічні параметри, що підвищують ефективність виявлення цільових ксенобіотиків у складних матрицях, а також забезпечують розширення спектра контрольованих сполук

відповідно до нормативних документів Європейського Союзу (Директиви 2000/60/ЕС, 2008/105/ЕС, 2013/39/EU). Для досягнення поставленої мети досліджено механізми вилучення ксенобіотиків із різних об'єктів, удосконалено методики пробопідготовки та запропоновано нові підходи до лабораторних випробувань.

У контексті зростаючої кількості нових поколінь пестицидів, що потрапляють до харчового ланцюга, особливу увагу приділено розробленню універсального підходу до екстракції та ідентифікації сполук з різними фізико-хімічними властивостями. Основну увагу зосереджено на модифікації методик визначення персистентних органічних полютантів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, пестицидів та важких металів з урахуванням фізико-хімічних властивостей цільових аналітів.

У дослідженні застосовано сучасні аналітичні методи: атомно-емісійна спектromетрія, газова та рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/МС, ВЕРХ/МС/МС), ВЕРХ/УФ і ВЕРХ/ДАД. Статистична обробка результатів забезпечила достовірність експериментальних даних.

Наукова новизна роботи полягає в удосконаленні комплексу хроматографічних методів кількісного визначення залишкових кількостей ксенобіотиків у водному середовищі та продуктах рослинного походження з урахуванням фізико-хімічних властивостей цільових сполук (полярність, розчинність, $\log P$) і матричного складу зразків. Розроблено та впроваджено оптимізовані умови екстракції, що сприяють підвищенню ефективності аналітичного контролю, а також проведено елементний аналіз поверхневих вод України для комплексної оцінки екологічного стану регіонів.

Проведено комплексний аналіз екстракційних процесів для різних типів рослинної сировини, зокрема водоносних (овочі, фрукти) та жиромісних (соняшник, зернові) культур. Встановлено, що водоносні продукти потребують адаптації методів пробопідготовки для ефективного видалення коекстрактивних речовин, таких як поліфеноли, цукри та органічні кислоти, тоді як жиромісні матриці вимагають додаткового очищення для зниження впливу жирів на

результати вимірювань. Для таких зразків ефективним виявилось застосування сорбентів на основі активованого вуглецю, силікагелю та MgSO_4 для видалення води.

Особлива увага приділена встановленню впливу коекстрактивних речовин на точність результатів хроматографічного аналізу. Для цього експериментально доведено, що екстракція флуксапіроксаду з гомогенізованого насіння з використанням ацетонітрилу при низьких температурах ($+6^\circ\text{C}$ до $+11^\circ\text{C}$) забезпечує найвищу ефективність вилучення цільових речовин. Крім того, розроблено методичні підходи для контролю якості обробки насіннєвого матеріалу, зокрема для флуксапіроксаду, що дозволяє отримувати чіткі аналітичні сигнали з часом утримання $5,6 \pm 0,1$ хв.

У роботі також оптимізовано параметри екстракції для різних груп ксенобіотиків з урахуванням їхньої хімічної природи та властивостей матриць. Встановлено, що для вилучення більшості пестицидів, зокрема флуксапіроксаду, імідаклоприду, хлораніла та хлорпіріфосу, найбільш ефективною є суміш ацетонітрилу з метанолом у співвідношенні 4:1 у присутності цитратних буферів, що забезпечує ефективне вилучення із зразків зернових культур (пшениці, ячменю), плодово-овочевої продукції (яблука, томати) та листових овочів (салат, шпинат). Водночас, для триазинових пестицидів, таких як атразин, оптимальною виявилася суміш метанолу з трифтороцтовою кислотою (9,5:0,5), яка демонструє високу ефективність вилучення аналітів навіть у складних матрицях, таких як насіння олійних культур і зелені овочі. Застосування вказаних умов дозволило досягти високого ступеня вилучення та забезпечити достовірність і відтворюваність результатів при хроматографічному аналізі.

У роботі розглянуто особливості екстракції різних груп ксенобіотиків, включаючи пестициди (ацефат, гліфосат, дикамба, паракват, хлормекват, дикват, пропамокарб, фосетил, етефон) з урахуванням їхніх ліпофільних параметрів. Встановлено, що такі ксенобіотики з низькими значеннями $\log K_{ow}$ не можуть ефективно екстрагуватися в органічну фазу, що вимагає застосування альтернативних підходів до підготовки проб, зокрема методів високоефективної

рідинної хроматографії (ВЕРХ) з мас-спектрометричним (МС/МС), флуоресцентним (ФЛД) та ультрафіолетовим (УФ) детекторами.

Розроблено та апробовано блок-схеми підготовки проб для різних типів рослинної продукції (протруєне зерно, зелена маса, коренеплоди, плоди, ягоди), які враховують гідрофільність і ліпофільність аналітів, а також складність матриць. Запропоновані алгоритми включають етапи гомогенізації, твердофазної екстракції та розділення рідинних фаз, що забезпечують високу вибірковість виділення цільових сполук. Показано, що ефективність екстракції значною мірою залежить від фізико-хімічних характеристик молекул, складу екстрагентів та умов проведення процесу.

Робота включає дослідження ксенобіотиків у зразках продукції, вирощеної за класичними технологіями з використанням пестицидів. Особливу увагу приділено хлорорганічним пестицидам — альдрину, хлордану, ліндану, ДДТ — які заборонені в багатьох країнах, проте залишаються пріоритетними об'єктами екологічного моніторингу. Запропоновано удосконалені методики, що враховують хімічний склад продуктів, а також фізико-хімічні фактори, що впливають на екстракцію та кількісне визначення цільових аналітів. Досліджено вплив типу розчинника на вилучення аналітів: встановлено, що як полярні (метанол, ацетонітрил), так і неполярні екстрагенти можуть бути ефективними залежно від структури ксенобіотиків. Для сполук з іоногенними функціональними групами оптимальними виявилися суміші екстрагентів з додаванням органічних кислот (зокрема мурашиної), що зсувають рівновагу дисоціації та сприяють переходу аналітів в органічну фазу.

Проведено хроматографічне дослідження модельних розчинів і рослинних матриць, що охоплювало діапазон концентрацій ксенобіотиків від 0,01 до 1,0 мг/кг. Встановлено, що межа кількісного визначення становить 0,01 мг/кг при співвідношенні сигнал/шум ≥ 6 . Всі аналізовані зразки відповідали вимогам до точності вимірювання, похибка варіювалася в межах 2,9–8,2%, що не перевищує допустимий рівень 20%. Відсоток вилучення ксенобіотиків знаходився у межах 91–102%.

Продemonстровано придатність запропонованої методики для виявлення як цільових пестицидів (ацетаміпрід, циперметрин, імідаклопрід), так і нецільових ксенобіотиків, зокрема діетилтолуаміду — сполуки, що входить до складу репелентів. Ідентифікацію здійснено на основі бібліотеки мас-спектрів із використанням характерних іонних фрагментів. Доведено, що запропонований підхід дозволяє не лише визначати вміст регламентованих пестицидів, а й виявляти потенційно небезпечні нецільові ксенобіотики, присутність яких може бути зумовлена вторинним забрудненням під час збирання чи зберігання.

Представлено результати досліджень щодо вдосконалення методів виявлення і кількісного визначення ксенобіотиків, зокрема поліциклічних ароматичних вуглеводнів та стійких органічних забруднювачів, у зразках поверхневої води. Запропонована методика базується на застосуванні газової хроматографії з мас-спектрометричним детектором і передбачає оптимізацію умов пробопідготовки з урахуванням полярності, $\log P$ та здатності до сорбції аналізованих сполук.

Проведено верифікацію та атестацію аналітичного методу з використанням модельних зразків води, збагачених аналітичними стандартами бенз(б)флуорантену, хризену та бенз(а)антрацену, а також зваженими речовинами. Хроматографічний аналіз виявив високий рівень відтворюваності результатів та ефективність екстракції при межі виявлення до $0,005 \text{ мкг/дм}^3$ для фільтратів і $0,005 \text{ нг/г}$ для зважених речовин. Методика дозволила виявити залишкові кількості ПАВ і ХОП у реальних зразках поверхневої води, зокрема у фазі фільтрату та у зважених речовинах, де ці сполуки виявляють тенденцію до сорбції та акумулювання.

Показано, що розподіл ксенобіотиків між водною фазою та зваженими речовинами є нерівномірним і залежить від фізико-хімічних властивостей самих забруднювачів, а також дисперсної фази. Дослідження підтвердили ефективність методики у визначенні гранично малих концентрацій цільових забруднювачів у водному середовищі відповідно до вимог екологічного контролю та європейських стандартів.

Досліджено елементний склад водних об'єктів центральної частини України, зокрема Київської області, що дало змогу оцінити рівень антропогенного навантаження. Аналіз вмісту важких металів, таких як кобальт (Co), кадмій (Cd), свинець (Pb), нікель (Ni), хром (Cr), мідь (Cu) та арсен (As), здійснено за допомогою мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), що дозволило досягти меж виявлення на рівні 0,01-0,1 мкг/л. Результати свідчать, що концентрації цих елементів переважно не перевищують гігієнічні нормативи або виявляються на слідових рівнях, що вказує на відносну стабільність екологічного стану водного середовища.

Удосконалені методи дозволяють знижувати межі виявлення та підвищувати ефективність аналітичного контролю, що є критично важливим для екологічного моніторингу та забезпечення продовольчої безпеки. Запропоновані методики пройшли апробацію й валідацію в умовах реальних лабораторних досліджень, що підтверджує їхню надійність і практичну значущість. Оптимізація екстракційних умов із урахуванням $\log P$, полярності та дисоціативної здатності цільових сполук дозволила сформулювати науково обґрунтовану та практично значущу систему екологічного моніторингу.

Практична цінність отриманих результатів підтверджується можливістю їх застосування у сфері лабораторного контролю, моніторингу стану довкілля, агрохімічних дослідженнях та в системах продовольчої безпеки.

Ключові слова: ксенобіотики, вода, забруднення, елементний склад продукція рослинництва, важкі метали, екстракція, пробопідготовка, спектрометричні методи, хроматографічні методи, показники безпечності.

ABSTRACT

Nesterova K.A. Improvement of Analytical Control Methods for Xenobiotics in Aquatic Ecosystems and Plant-Based Products. The qualification scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on acquisition of Doctor of Philosophy scientific degree of a specialty 102 «Chemistry». National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving an urgent scientific and practical problem — improving the efficiency of analytical control of xenobiotics in aquatic environments and crop products through the optimization of physicochemical conditions for their extraction and chromatographic determination. Amid increasing anthropogenic pressure on agro-industrial sites and natural ecosystems, there is a growing need for comprehensive monitoring of toxic substances, among which pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and heavy metals pose particular threats.

This research presents a comprehensive study of methods for analyzing xenobiotics in water bodies and plant-derived products as a key element of modern environmental monitoring. A range of analytical approaches has been optimized to enhance the detection of residual levels of target contaminants. Special attention is given to the molecular structure of pesticides, their polarity, dipole moment, acid-base properties, and dissociation potential — all of which determine their solubility in aqueous media and influence extraction efficiency.

The study of interactions between analytes and extracting agents made it possible to improve analytical control methodologies in accordance with current environmental safety standards. The work analyzes physicochemical parameters that increase the effectiveness of detecting target xenobiotics in complex matrices and enable the expansion of the range of controlled compounds in line with European Union regulations (Directives 2000/60/EC, 2008/105/EC, 2013/39/EU). To achieve this goal, mechanisms of xenobiotic removal from various matrices were explored, sample preparation techniques were improved, and new approaches to laboratory testing were proposed.

Given the growing presence of new-generation pesticides entering the food chain, the development of a universal approach to the extraction and identification of compounds with diverse physicochemical properties was of particular focus. Priority

was given to the modification of methods for the determination of persistent organic pollutants (POPs), PAHs, pesticides, and heavy metals, considering the physicochemical characteristics of the target analytes.

The study employed modern analytical techniques such as atomic emission spectrometry, gas and liquid chromatography with mass spectrometric detection (GC/MS, HPLC/MS/MS), as well as HPLC/UV and HPLC/DAD. Statistical processing of the results ensured the reliability of experimental data.

The scientific novelty of the work lies in the enhancement of chromatographic methods for the quantitative determination of residual xenobiotics in aquatic environments and plant-based products, taking into account the physicochemical properties of target compounds (e.g., polarity, solubility, logP) and the matrix composition of samples. Optimized extraction conditions were developed and implemented to improve the efficiency of analytical control. Additionally, elemental analysis of surface waters in Ukraine was conducted for a comprehensive assessment of the environmental condition of various regions.

A comprehensive analysis of extraction processes was carried out for various types of plant materials, including water-rich (vegetables, fruits) and fat-containing (sunflower, cereals) crops. It was found that water-rich products require adapted sample preparation methods to effectively remove co-extractives such as polyphenols, sugars, and organic acids, while fat-containing matrices demand additional purification to reduce the impact of lipids on measurement results. The use of sorbents based on activated carbon, silica gel, and MgSO_4 for water removal proved effective for such samples.

Particular attention was paid to the impact of co-extracted substances on the accuracy of chromatographic analysis results. Experimental evidence showed that the extraction of fluxapyroxad from homogenized seed using acetonitrile at low temperatures (+6°C to +11°C) ensures the highest efficiency of target compound recovery. Furthermore, methodological approaches were developed for quality control of seed treatment, particularly for fluxapyroxad, enabling clear analytical signals with a retention time of 5.6 ± 0.1 minutes.

The study also optimized extraction parameters for different groups of xenobiotics, taking into account their chemical nature and the properties of the sample matrices. It was found that for the extraction of most pesticides, including fluxapyroxad, imidacloprid, chloranil, and chlorpyrifos, the most effective solvent mixture was acetonitrile and methanol in a 4:1 ratio in the presence of citrate buffers. This mixture ensured efficient extraction from samples of cereal crops (wheat, barley), fruit and vegetable products (apples, tomatoes), and leafy vegetables (lettuce, spinach). At the same time, for triazine pesticides such as atrazine, a mixture of methanol and trifluoroacetic acid (9.5:0.5) proved optimal, demonstrating high extraction efficiency even in complex matrices such as oilseed samples and green vegetables. The use of these conditions enabled high recovery rates and ensured the reliability and reproducibility of chromatographic analysis results.

The study examined the specific features of extracting different groups of xenobiotics, including pesticides (acephate, glyphosate, dicamba, paraquat, chlormequat, diquat, propamocarb, fosetyl, ethephon), considering their lipophilic parameters. It was established that xenobiotics with low log K_{ow} values cannot be effectively extracted into the organic phase, which requires the use of alternative sample preparation approaches, particularly high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with mass spectrometric (MS/MS), fluorescence (FLD), and ultraviolet (UV) detectors.

Flowcharts for sample preparation were developed and tested for various types of plant products (treated grain, green mass, root vegetables, fruits, berries), taking into account the hydrophilicity and lipophilicity of analytes as well as the complexity of the matrices. The proposed algorithms include steps of homogenization, solid-phase extraction, and liquid-phase separation, ensuring high selectivity in the isolation of target compounds. It was shown that extraction efficiency largely depends on the physicochemical characteristics of the molecules, the composition of the extracting agents, and the conditions under which the process is conducted.

The study includes the analysis of xenobiotics in products cultivated using conventional technologies involving pesticide application. Particular attention was

given to organochlorine pesticides — aldrin, chlordane, lindane, and DDT — which are banned in many countries but remain priority targets in environmental monitoring. Improved methodologies were proposed, taking into account the chemical composition of the products as well as the physicochemical factors affecting the extraction and quantitative determination of target analytes. The influence of solvent type on analyte recovery was investigated: both polar (methanol, acetonitrile) and non-polar solvents were found to be effective depending on the structure of the xenobiotics. For compounds with ionogenic functional groups, solvent mixtures with the addition of organic acids (particularly formic acid) proved optimal, as they shift the dissociation equilibrium and promote analyte transfer into the organic phase.

Chromatographic studies were conducted on model solutions and plant matrices across a concentration range of xenobiotics from 0.01 to 1.0 mg/kg. The limit of quantification was found to be 0.01 mg/kg at a signal-to-noise ratio of ≥ 6 . All analyzed samples met the accuracy requirements, with measurement errors ranging from 2.9% to 8.2%, not exceeding the acceptable threshold of 20%. The recovery rate for xenobiotics ranged from 91% to 102%.

The applicability of the proposed method was demonstrated for detecting both target pesticides (acetamiprid, cypermethrin, imidacloprid) and non-target xenobiotics, including diethyltoluamide — a compound commonly used in repellents. Identification was carried out using a mass spectra library and characteristic ion fragments. It was proven that the proposed approach enables not only the determination of regulated pesticide levels but also the detection of potentially hazardous non-target xenobiotics, the presence of which may result from secondary contamination during harvesting or storage.

The results of research aimed at improving the methods for detection and quantitative determination of xenobiotics, particularly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and persistent organic pollutants (POPs), in surface water samples are presented. The proposed method is based on the application of gas chromatography coupled with mass spectrometric detection (GC-MS) and involves the

optimization of sample preparation conditions, taking into account the polarity, logP, and sorption capacity of the analyzed compounds.

Verification and validation of the analytical method were conducted using model water samples enriched with analytical standards of benzo(b)fluoranthene, chrysene, and benzo(a)anthracene, as well as suspended solids. Chromatographic analysis demonstrated a high level of reproducibility and efficient extraction with detection limits down to 0.005 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ for filtrates and 0.005 ng/g for suspended solids. The method enabled the detection of residual amounts of PAHs and POPs in real surface water samples, both in the filtrate phase and in suspended solids, where these compounds exhibit a tendency for sorption and accumulation.

It was shown that the distribution of xenobiotics between the aqueous phase and suspended solids is uneven and depends on the physicochemical properties of the pollutants themselves, as well as on the properties of the dispersed phase. The study confirmed the effectiveness of the method in determining trace concentrations of target pollutants in the aquatic environment in accordance with environmental monitoring requirements and European standards.

The elemental composition of water bodies in the central part of Ukraine, particularly the Kyiv region, was studied to assess the level of anthropogenic impact. The analysis of heavy metals such as cobalt (Co), cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu), and arsenic (As) was performed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), which allowed detection limits in the range of 0.01–0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$. The results indicate that the concentrations of these elements mostly do not exceed hygienic standards and are often detected at trace levels, suggesting a relatively stable ecological condition of the aquatic environment.

The improved methods reduce detection limits and enhance the effectiveness of analytical control, which is critically important for environmental monitoring and ensuring food safety. The proposed methodologies have undergone testing and validation under real laboratory conditions, confirming their reliability and practical relevance. The optimization of extraction conditions, considering logP, polarity, and

dissociative capacity of target compounds, allowed the development of a scientifically grounded and practically relevant environmental monitoring system.

The practical value of the obtained results is confirmed by their applicability in laboratory control, environmental monitoring, agrochemical research, and food safety systems.

Key words: xenobiotics, water, pollution, elemental composition, plant-based products, heavy metals, extraction, sample preparation, spectrometric methods, chromatographic methods, safety indicators.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових виданнях,

включених до міжнародних наукометричних баз даних

Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. Tereshchenko N. Y., Khyzhan O. I., Maksin V. I., **Nesterova K. A.** The Complex Method for Measurement Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil, Water, Plant Products. French-Ukrainian Journal of Chemistry. 2021. Vol 9. No 2. P.1-11. DOI: 10.17721/fujcV9I2P1-11. (*Nesterova K. A. проведено експериментальні дослідження з визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у зразках води та продукції рослинництва, виконано обробку та інтерпретацію результатів. Tereshchenko N. Y. розроблено загальну концепцію дослідження. Khyzhan O. I. здійснено методичне забезпечення та наукове редагування. Maksin V. I. проведено консультації з питань аналітичного контролю та валідації методики*).

Статті у наукових виданнях,

включених до Переліку наукових фахових видань України

2. Tereshchenko N., Khyzhan O., Bobunov O., **Nesterova K.** Methodology for determining the residual content of active ingredients of agrochemicals in surface waters. Plant and Soil Science. 2023. V.14(2). P. 70-81. DOI: 10.31548/plant2.2023.70. (*Nesterova K. проведено аналіз результатів визначення*

залишкової кількості ксенобіотиків, здійснено статистичну обробку даних та підготовлено текст статті. Tereshchenko N. надано консультації з інтерпретації результатів, здійснено редагування статті. Khyzhan O. сформовано концепцію дослідження, узагальнено отримані результати. Bobunov O. забезпечено методичний супровід дослідження, виконано літературний аналіз).

3. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І., Галстян А. Г. Визначення елементного складу водних об'єктів атомно-емісійною спектрометрією. Проблеми хімії та сталого розвитку. 2024. № 2. С.17-25. DOI: 10.32782/pcsd-2024-2-3. (Нестеровою К. А. здійснено відбір проб та визначення елементного складу досліджуваних об'єктів, виконано статистичну обробку результатів, підготовлено рукопис до друку. Хижан О. І. узагальнено методичні підходи до досліджень, проведено консультації щодо інтерпретації результатів. Галстяном А. Г. здійснено загальне наукове керівництво дослідженням та редагування тексту).

4. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І., Галстян А. Г. Визначення елементного складу водних об'єктів Київської області методом атомно-емісійної спектрометрії. Український журнал природничих наук. 2024. №9. С.115-122. DOI: 10.32782/naturaljournal.9.2024.11. (Нестеровою К. А. виконано аналіз елементного складу водних зразків, статистичну обробку даних, написано текст статті. Хижан О. І. розроблено загальну структуру дослідження, здійснено наукове редагування. Галстяном А. Г. надано консультації з питань методичного забезпечення та підготовки публікації).

5. **Нестерова К. А.,** Терещенко Н. Ю. Визначення залишкового вмісту ксенобіотиків водних об'єктів Київської області. Український журнал природничих наук. 2024. 10. С.246-253. DOI: 10.32782/naturaljournal.10.2024.23. (Нестеровою К. А. проведено експериментальні дослідження з визначення ксенобіотиків, обробку даних та підготовку публікації. Терещенко Н. Ю. здійснено постановку задачі, узагальнення результатів та наукове редагування рукопису).

6. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І. Аналіз елементного складу водних ресурсів Київського регіону. Проблеми хімії та сталого розвитку. 2024. №4. С.9-14. DOI: 10.32782/pcsd-2024-4. *(Нестеровою К. А. здійснено відбір зразків, аналітичне визначення елементного складу, обробку результатів, написано статтю. Хижан О. І. проаналізовано літературні джерела, надано консультації з методології досліджень, виконано наукове редагування).*

Тези наукових доповідей

7. Ковшун Л., Хижан О., Терещенко Н., **Нестерова К.,** Синяк А. Застосування кейс-методу навчання в лабораторному контролі вмісту ксенобіотиків. Abstracts of II International Scientific and Practical Conference, м. Бостон, США, 23-25 вересня 2020 року: тези доповіді. Бостон, 2020. С.376-378. *(Нестеровою К. проаналізовано ефективність використання кейс-методу для формування практичних навичок під час лабораторного контролю. Ковшун Л. відредаговано текст. Хижан О. проаналізовано результати дослідження. Терещенко Н. здійснено дослідження по розробці кейсів. Синяк А. здійснено літературний пошук).*

8. **Нестерова К. А.,** Копілевич В. А., Лаврик Р. В. Оцінка якості води для зрошення. Challenges, threats and developments in biology, agriculture, ecology, geography, geology and chemistry. Baltija Publishing, 2021. С.132-133. *(Нестеровою К. А. зібрано та проаналізовано дані щодо показників якості води, проведено оцінку придатності води для зрошення згідно з нормативними критеріями. Копілевичем В. А. розроблено загальну концепцію, надано консультативний супровід. Лавриком Р. В. виконано статистичний аналіз).*

9. Хижан О. І., Терещенко Н. Ю., Ковшун Л. О., **Нестерова К. А.,** Хижан О. І. Визначення ліпофільних ксенобіотиків у поверхневих водах. Актуальні питання сьогодення та післявоєнного відновлення сільського господарства й екології: експертно-аналітичні складові формування продовольчої стратегії України: науково-практична конференція, смт. Чабани. 2 жовтня 2023 року: тези доповіді. Чабани, 2023. С.166. *(Нестеровою К. А. виконано підбір умов для визначення ліпофільних ксенобіотиків, проведено частину експериментальних*

досліджень. Хижан О. І. та Терещенко Н. Ю. здійснено методичне обґрунтування. Ковшун Л. О. здійснено редагування тексту).

10. **Нестерова К. А.,** Терещенко Н. Ю., Хижан А. О., Галстян А. Г. Визначення вмісту ксенобіотиків у водних середовищах фізико-хімічними методами аналізу. Післявоєнне відновлення ґрунтових і рослинних ресурсів та продовольча безпека країни. Міжнародна науково-практична конференція, м. Київ, 20–21 червня 2024 року: тези доповіді. Київ, 2024. С.107-109. (Нестеровою К. А. проведено аналіз сучасних фізико-хімічних методів визначення ксенобіотиків у водному середовищі, опрацьовано та представлено експериментальні дані. Терещенко Н. Ю. здійснено наукове консультування. Хижан А. О. забезпечено методичну підтримку та літературний пошук. Галстяном А. Г. надано консультації з інтерпретації результатів та узагальнення висновків).

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ВИЗНАЧЕННЯ КСЕНОБІОТИКІВ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ ТА ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА	27
1.1. Будова молекул ксенобіотиків та екстракція їх з рослинної сировини	27
1.2. Сучасні методи лабораторного контролю у визначенні хімічних забруднень та ксенобіотиків	36
1.3. Новітні підходи до визначення важких металів як антропогенних ксенобіотиків у водних об'єктах	41
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	54
2.1. Матеріали досліджень	54
2.2. Методи досліджень	56
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЛАБОРАТОРНИЙ КОНТРОЛЬ КСЕНОБІОТИКІВ У ВОДІ ТА ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА	61
3.1. Аналіз молекулярної структури ксенобіотиків та оцінка їх екстракційних властивостей	61
3.2. Фізико-хімічні аспекти розподілу ксенобіотиків у системі розчинник-гомогенезат	67
3.3. Лабораторний аналіз та контроль ксенобіотиків групи цільових аналітів у досліджуваних зразках	89
3.4. Аналітичний контроль і визначення ксенобіотиків, які не є цільовими аналітами	105
3.5 Дослідження залишкового вмісту ксенобіотиків у водних об'єктах та продукції рослинництва	111

3.6. Контроль важких металів як ксенобіотичних елементів у водних об'єктах за допомогою атомно-емісійної спектроскопії	120
Висновки до розділу 3	138
РОЗДІЛ 4. ПРОПОЗИЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ	140
Висновки до розділу 4	144
ВИСНОВКИ	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148
ДОДАТКИ	161

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ISO – Міжнародна організація стандартизації

$\log P_{ow}$ – коефіцієнт розподілу в системі октанол-вода

μ – електричний дипольний момент

M – молекулярна маса

m/z – відношення маси іона до його формального заряду

ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія

ВЕРХ/МС/МС - високоефективна рідинна хроматографія з мас-селективним детектором

ВЕРХ/УФ – високоефективна рідинна хроматографія з ультрафіолетовим детектором

ВЕРХ/ФЛД – високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним детектором

ВЕРХ/ДАД – високоефективна рідинна хроматографія з детектором на діодній матриці

ГРХ – газорідинна хроматографія

ГХ/МС – газова хроматографія з мас-селективним детектором

ГХ/ПД – газова хроматографія з полум'яно-іонізаційним детектором

AES – атомно-емісійна спектроскопія

ICP-AES – атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою

ДР – діюча речовина

ЗЗР – засоби захисту рослин

МДР – максимально допустимий рівень

ПАВ – поліциклічні ароматичні вуглеводні

СОЗ – стійкі органічні забруднювачі

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасні екологічні виклики вимагають комплексного та системного підходу до оцінки забруднення навколишнього середовища, оскільки токсичні речовини можуть мігрувати між різними екосистемами, негативно впливаючи на якість води, ґрунтів та рослинної продукції. Одними з найпоширеніших забруднювачів є ксенобіотики — синтетичні або природні сполуки, що не є характерними для біогеохімічних циклів і можуть мати токсичний вплив на живі організми. Крім того, важкі метали (Pb, Cd, Hg, As, Cr та ін.) є стійкими забруднювачами, які не піддаються біодеградації і здатні накопичуватися у водних об'єктах. Дослідження демонструють, що внаслідок антропогенної діяльності (промислові викиди, сільське господарство, стічні води) концентрація важких металів у водоймах значно перевищує нормативні значення, що сприяє їх подальшому переносу в ґрунти та рослинні організми. Взаємозв'язок між цими забруднювачами є критично важливим для оцінки екологічних ризиків та забезпечення продовольчої безпеки. Наукові дослідження свідчать, що важкі метали можуть значно впливати на біодоступність і токсичність органічних ксенобіотиків, а також змінювати мікробіологічні та біохімічні процеси у ґрунтах і водних екосистемах. Це підкреслює необхідність впровадження комплексного моніторингу, що дозволить оцінити масштаб забруднення та розробити ефективні стратегії для мінімізації його впливу.

Зростаюча антропогенна активність призводить до значного забруднення об'єктів агропромислового комплексу та навколишнього середовища, що безпосередньо впливає на екологічну рівновагу та біорізноманіття. Основними джерелами надходження небезпечних речовин у поверхневі води є сільськогосподарська діяльність, побутові та промислові скиди, робота очисних споруд, а також атмосферні опади, що сприяють перенесенню забруднювачів. Особливо вагоме значення у формуванні цього навантаження має сільське

господарство, де інтенсивне використання пестицидів, гербіцидів і добрив під час опадів призводить до їх змивання у водні об'єкти.

Сучасні екологічні виклики вимагають впровадження ефективних заходів для моніторингу та контролю забруднень з метою збереження якості водних ресурсів та екологічної безпеки. У країнах Європейського Союзу для цих цілей впроваджено Рамкову водну директиву (2000/60/EC), Директиву про стандарти якості навколишнього середовища (2008/105/EC) та її редакцію (2013/39/EU), які регламентують контроль 45 пріоритетних речовин, зокрема важких металів, пестицидів, поліароматичних вуглеводнів (ПАВ), діоксинів та інших токсичних сполук. Нагальність цієї проблеми підсилюється ризиком утворення токсичних сумішей за взаємодії цих речовин з іншими хімічними компонентами навколишнього середовища.

Одним із ефективних підходів до вирішення цієї проблеми є регулярний контроль залишкових кількостей ксенобіотиків, зокрема пестицидів та поліциклічних ароматичних вуглеводнів, у продукції рослинництва. Здійснення лабораторного контролю дозволяє агровиробникам об'єктивно оцінювати ефективність агротехнологій, прогнозувати рівень безпеки сільськогосподарської продукції та приймати обґрунтовані рішення щодо її подальшого використання. Однак чинні стандартизовані методики часто орієнтовані на традиційні діючі речовини та не охоплюють сучасні активні інгредієнти пестицидів і нові потенційно небезпечні сполуки, такі як ПАВ.

У межах даного дослідження особливу увагу приділено вивченню фізико-хімічних характеристик ксенобіотиків, їхнього впливу на процеси екстракції та аналітичного визначення, а також розробці й оптимізації методик, спрямованих на підвищення ефективності виявлення зазначених сполук у водному середовищі та рослинній сировині. Теоретичні положення дослідження ґрунтуються на фізико-хімічних закономірностях розчинності, сорбції та розподілу речовин, а практична частина включає проведення експериментальних випробувань і валідацію запропонованих методик.

Враховуючи варіативність хімічного складу об'єктів аналізу, постає необхідність постійної адаптації екстракційних режимів та аналітичних підходів відповідно до специфіки досліджуваних матриць. Це дозволяє гнучко реагувати на виклики, пов'язані з екологічною ситуацією та потребами агропромислового комплексу. Отримані результати мають прикладне значення для підвищення точності аналітичного контролю, зниження ресурсних витрат і забезпечення відповідності досліджень актуальним європейським нормативам.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана впродовж 2020–2025 рр. У Національному університеті біоресурсів і природокористування України в рамках науково-дослідної роботи НУБіП України «Розвиток теоретико-методологічних основ лабораторного контролю для виробництва безпечної продукції рослинництва» (номер державної реєстрації 0118U000309); «Розвиток наукових основ створення комплексних систем контролю для безпечності об'єктів сільськогосподарського виробництва» (номер державної реєстрації 0120U102107), «Фізико-хімічні методи аналізу природних об'єктів та засобів хімізації сільського господарства» (номер державної реєстрації 0116U001914).

Мета і завдання досліджень. Мета дослідження - визначення фізико-хімічних умов, які підвищують ефективність визначення вмісту ксенобіотиків в об'єктах рослинництва та навколишнього середовища, а також розширення спектра контрольованих ксенобіотиків в одній пробі відповідно до вимог європейських регламентів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- вивчити фізико-хімічні параметри процесу визначення вмісту ксенобіотиків у водних об'єктах та продукції рослинництва;
- запропонувати шляхи удосконалення існуючих методів екстракції ксенобіотиків для підвищення їх ефективності та точності;
- дослідити механізм вилучення токсичних сполук органічної та неорганічної природи з водних об'єктів;

- оптимізувати методологічні підходи до проведення міжлабораторних порівняльних випробувань для визначення залишкових кількостей пестицидів у воді;

- оцінити рівень забруднення водних об'єктів важкими металами та іншими токсичними елементами з використанням методу атомно-емісійної спектроскопії.

Об'єкт дослідження – лабораторний контроль визначення вмісту ксенобіотиків у водних екосистемах та продукції рослинництва.

Предмет дослідження – фізико-хімічні параметри процесу лабораторного контролю ксенобіотиків у водних екосистемах та продукції рослинництва.

Методи дослідження. У дослідженні застосовано комплекс сучасних аналітичних методів: атомно-емісійна спектроскопія для визначення вмісту елементів у зразках, рідинно-рідинна та твердофазна екстракція для підготовки проб і вилучення ксенобіотиків, газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ/МС) для ідентифікації та кількісного визначення летких ксенобіотиків, рідинна хроматографія з мас-спектрометрією (ВЕРХ/МС/МС) для аналізу полярних сполук, високоефективна рідинна хроматографія з ультрафіолетовим детектуванням (ВЕРХ/УФ) для контролю специфічних речовин, високоефективна рідинна хроматографія з детектором на діодній матриці (ВЕРХ/ДАД) для багатокомпонентного аналізу складних сумішей. Статистичні методи обробки експериментальних даних: аналіз похибок вимірювання фізичних величин, знаходження довірчих інтервалів, кореляційний аналіз для підвищення достовірності отриманих результатів.

Наукова новизна отриманих результатів:

- удосконалено комплекс хроматографічних методів контролю ксенобіотиків, що забезпечує підвищену точність та надійність ідентифікації їх залишкових кількостей у водних об'єктах та продукції рослинного походження;

- на основі аналізу фізико-хімічних властивостей ксенобіотиків встановлено їхній вплив на ефективність екстракційного вилучення з матриць рослинного матеріалу та об'єктів навколишнього середовища;

- оптимізовано умови пробопідготовки, що забезпечує підвищення ефективності вилучення ксенобіотиків із зразків продукції рослинного походження та сприяє вдосконаленню аналітичних методів контролю за їх вмістом;
- розроблено оптимізований процес вилучення ксенобіотиків з об'єктів навколишнього середовища, заснований на визначених фізико-хімічних параметрах, що дозволяє підвищити ефективність аналітичного моніторингу забруднення довкілля;
- здійснено елементний аналіз поверхневих, що дозволило провести екологічну та геохімічну оцінку стану регіону із використанням сучасних аналітичних методів.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено методичні підходи до аналізу фізико-хімічних властивостей ксенобіотиків для прогнозування їхньої поведінки в рослинних матрицях і навколишньому середовищі, а також удосконалено хроматографічні методи контролю пестицидів, що підвищують точність ідентифікації забруднювачів у воді та продукції рослинного походження, з подальшим впровадженням їх у лабораторну практику;
- оптимізовано умови пробопідготовки, що забезпечує підвищення ефективності екстракції ксенобіотиків із рослинної продукції, сприяючи покращенню методів контролю в агрохімічній та харчовій промисловості;
- запропоновано оптимізований процес вилучення ксенобіотиків із компонентів довкілля, що базується на визначених фізико-хімічних параметрах, що сприяє вдосконаленню екологічного моніторингу та зниженню ризиків хімічного забруднення;
- апробовано та валідовано методологічні підходи, що підтверджує їхню надійність і можливість практичного застосування у лабораторіях екологічного контролю та моніторингу залишкових кількостей пестицидів;
- одержані результати дають змогу уточнити сучасний рівень забруднення водних ресурсів важкими металами в Україні, що є важливим для

державного екологічного моніторингу та розробки відповідних нормативних документів.

Особистий внесок здобувачки. Дисертанткою проведено комплексний аналіз літературних джерел вітчизняних та зарубіжних авторів за темою дисертаційної роботи, що стало основою для формування наукової концепції дослідження. Розроблено програму експериментальних досліджень, здійснено підбір об'єктів і методів дослідження, а також обґрунтовано підходи до проведення лабораторного контролю ксенобіотиків у водних екосистемах та продукції рослинництва.

Самостійно виконано експериментальні дослідження, що включали вивчення фізико-хімічних властивостей ксенобіотиків, розробку та адаптацію методів екстракції, ідентифікації та кількісного визначення пестицидів із використанням сучасних хроматографічних методів.

Дисертанткою удосконалено методологічні підходи до пробопідготовки, а також проведено апробаційні дослідження запропонованих методик. Отримано нові експериментальні дані щодо ефективності вилучення ксенобіотиків із різних матриць та впливу фізико-хімічних параметрів на процеси аналізу.

Самостійно виконано обробку експериментальних даних із застосуванням статистичних методів, здійснено інтерпретацію отриманих результатів та їх наукове обґрунтування. Підготовлено матеріали до публікацій, презентацій на наукових конференціях, а також сформульовано висновки й практичні рекомендації за результатами дослідження.

Апробація результатів дослідження. Результати наукових досліджень здобувачки пройшли апробацію на: Міжнародній науково-практичній конференції «II International Scientific and Practical Conference» (м. Бостон, США, 2020 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Challenges, threats and developments in biology, agriculture, ecology, geography, geology and chemistry» (Baltija Publishing, 2021 р.); Науково-практичній конференції «Актуальні питання сьогодення та післявоєнного відновлення сільського господарства й екології: експертно-аналітичні складові формування продовольчої стратегії України» (сmt

Чабани, 2023 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Післявоєнне відновлення ґрунтових і рослинних ресурсів та продовольча безпека країни» (м. Київ, 2024 р.).

Публікації. Результати дисертаційного дослідження повною мірою опубліковано у 10 наукових працях, з яких 1 стаття у наукових виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, 5 статей у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України, 4 тези наукових доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок. Робота містить 35 таблиць і 17 рисунків. Список використаних джерел налічує 106 найменувань.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ВИЗНАЧЕННЯ КСЕНОБІОТИКІВ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ ТА ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА

1.1. Будова молекул ксенобіотиків та екстракція їх з рослинної сировини

У рамках вдосконалення методів аналізу залишкових кількостей пестицидів виділяються два ключові етапи: підготовка проби до дослідження та інструментальний аналіз рослинної витяжки і цільових аналітів екстракту, очищеного від домішок коекстрактивних речовин. Для ізоляції цільових аналітів застосовуються спеціалізовані екстрагенти та сорбенти, а також фізико-хімічні методи, що впливають на реологічні характеристики екстракційних систем. Це дозволяє інтенсифікувати процес вилучення необхідних компонентів із рослинної сировини до складу екстракту.

У дослідженні [1] розглянуто метод QuEChERS, який набув широкого застосування для підготовки проб завдяки своїй ефективності. У міжнародній практиці метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe — швидкий, простий, дешевий, ефективний, точний і надійний) став одним із найпоширеніших для вимірювання залишкових кількостей полютантів, зокрема пестицидів. Його головною перевагою є можливість одночасного визначення до сотні хімічних сполук у одній пробі. Цей метод слугує перспективною альтернативою для одночасного визначення кількох аналітів, забезпечуючи екстракцію та очищення зразків рослинної продукції. QuEChERS характеризується швидкістю виконання та економічною доцільністю. У роботах [1,2] також висвітлено концепцію QuEChERS і її еволюцію через різні модифікації, що розширили сферу її застосування. Основна увага приділяється використанню цього методу для визначення ксенобіотиків у харчових продуктах, що підкреслює його універсальність та практичну значущість.

Виявлення залишкових кількостей ксенобіотиків у рослинній продукції є важливим завданням для забезпечення дотримання нормативних вимог і гарантування безпечності харчових продуктів. Для досягнення цієї мети широко застосовують рідинну хроматографію в поєднанні з тандемною мас-спектрометрією (LC-MS/MS). Цей прогресивний аналітичний метод характеризується високою чутливістю та специфічністю. У дослідженні [2] детально описано процедуру застосування LC-MS/MS для вилучення, очищення та кількісного аналізу залишків пестицидів у фруктових зразках. Метод QuEChERS, який включає використання ацетонітрилу та етап висолювання для ефективного розділення, передбачає початкову гомогенізацію зразків перед вилученням. Подальша дисперсійна твердофазна екстракція (d-SPE) видаляє матричні включення з екстракту. Після цього очищений екстракт піддається аналізу за допомогою LC-MS/MS, де рідинна хроматографія забезпечує розділення пестицидів, а тандемна мас-спектрометрія дозволяє проводити фрагментацію іонів та їх ідентифікацію. Цей підхід демонструє високу ефективність у виявленні слідових кількостей багатьох пестицидів одночасно, забезпечуючи необхідну точність і надійність для контролю безпечності харчових продуктів.

Крім того, одночасне визначення кількох пестицидів методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) потребує ретельної оптимізації умов для аналізу окремих діючих речовин [3-7]. Одним із найважливіших підходів є застосування градієнтного елюювання, яке забезпечує ефективне розділення сполук, у поєднанні з детектуванням при змінній довжині хвилі. Цей підхід є рідкісним у методиках, орієнтованих на визначення окремих пестицидів. У дослідженнях [3] ефективне розділення кількох пестицидів, як і окремих, найчастіше здійснюється за умов: 1) обернено-фазової хроматографії з використанням неполярного адсорбента (нерухомої фази) C18 та полярного елюента (рухомої фази), основними компонентами якого є вода, ацетонітрил та/або метанол, з можливим додаванням модифікаторів, таких як ортофосфорна

кислота; 2) детектування в ультрафіолетовому діапазоні, а інколи й за допомогою флуоресцентного методу [3].

Метод, описаний у роботі [4], було застосовано для аналізу залишкових кількостей пестицидів у зразках овочів. У дослідженнях найбільш поширеною сполукою виявився пендиметалін із концентраціями в межах 0,007–0,065 мг/кг, тоді як дифеноконазол мав діапазон концентрацій 0,013–0,025 мг/кг. Одним із ключових завдань методу є підготовка калібрувальних кривих, які відповідають специфічній матриці кожного типу продукту. Це робить багатокомпонентний аналіз залишкових кількостей пестицидів досить трудомістким процесом. Однак метод є високоефективним і передбачає використання QuEChERS для очищення рослинних екстрактів (6 мл), із застосуванням 900 мг безводного MgSO_4 , 300 мг C_{18} та 300 мг ChloroFiltr на етапі d-SPE. Далі здійснюється аналіз методом газової хроматографії з тандемною мас-спектрометрією, що дозволяє визначати до 164 пестицидів у овочах із різним вмістом хлорофілу. Цей підхід забезпечує використання калібрувальних кривих, побудованих для однієї матриці, для аналізу пестицидів у продуктах із різним рівнем хлорофілу.

Методологічні виклики багатозалишкового аналізу залишків пестицидів зосереджуються на розробці екологічних, ефективних і надійних підходів для забезпечення якості, безпеки та відстежуваності продукції. Як зазначено в роботі [5], метод QuEChERS демонструє високу універсальність, дозволяючи досягати високих результатів для широкого спектра матриць та аналітів. Цей підхід забезпечує гнучкість завдяки можливості вибору різноманітних розчинників, солей, буферів для висолювання та сорбентів для очищення. QuEChERS виступає як екологічно безпечна альтернатива традиційним методам підготовки проб, підтримуючи сучасні тенденції в аналітичній хімії.

Яблука є одним із найпоширеніших видів фруктів, що вирощуються в Північній Македонії [6]. Перед тим як вони потрапляють на ринок, необхідно провести перевірку на вміст залишків пестицидів, що використовуються для захисту цих культур від шкідників, із метою забезпечення їхньої безпеки для споживачів. З цією метою був розроблений і перевірений новий, простий метод

для одночасного визначення каптану, фолпету, дифеноконазолу та хлорпірифосу в зразках яблук. Метод включає екстракцію залишків пестицидів за допомогою ацетону, рідинно-рідинну екстракцію (LLE) та твердофазну екстракцію (SPE). Для розділення та кількісного аналізу аналітів використовувалася обернено-фазова високоефективна рідинна хроматографія (RP-HPLC) з використанням діодно-матричного детектора (UV-DAD). Найкращі результати було отримано на аналітичній колонці LiChrospher 60 RP-select B (250 мм × 4 мм, 5 мкм) при ізократичному елююванні з використанням ацетонітрилу та 0,1% оцтової кислоти у воді (70:30, V/V) як рухомої фази. Потік елюенту становив 1 мл/хв, а детектування проводилося при довжині хвиль 220 та 230 нм. Лінійність методу була підтверджена в діапазонах 1,50–3,60 мг/кг для каптану та фолпету, а також 0,35–0,60 мг/кг для дифеноконазолу та хлорпірифосу. Відновлюваність методу варіювалася від 94,94% до 114,63%, а значення відносного стандартного відхилення (RSD) складали 0,09–9,25%. Розроблений метод був успішно застосований для аналізу зразків яблук на вміст залишків пестицидів.

Метою дослідження [7] було розроблення швидкого та точного методу для одночасного аналізу багатозалишкових пестицидів, а також моніторинг їхнього вмісту в сільськогосподарській продукції. У рамках роботи було обрано репрезентативні зразки таких продуктів, як коричневий рис, соєві боби, картопля, мандарини та зелений перець. Для аналізу 272 залишків пестицидів використовувалася газова хроматографія з тандемною мас-спектрометрією (ГХ-МС/МС). Екстракцію зразків здійснювали за допомогою методу QuEChERS, після чого проводили очищення методом дисперсійної твердофазної екстракції (d-SPE) із використанням безводного MgSO_4 та сорбентів первинно-вторинних амінів (PSA). Цей підхід продемонстрував високу ефективність та точність, забезпечуючи надійний моніторинг залишкових кількостей пестицидів у різних типах сільськогосподарської продукції.

Метод QuEChERS має кілька варіацій, серед яких: оригінальний небуферизований метод, стандарт EN 15662 «Продукти рослинного походження — визначення залишків пестицидів за допомогою GC-MS та/або LC-MS/MS

після екстракції ацетонітрилом і очищення методом дисперсійного SPE-QuEChERS», а також офіційний метод AOAC 2007.01, що передбачає визначення залишків пестицидів у харчових продуктах шляхом екстракції ацетонітрилом і поділу за допомогою сульфату магнію [8-12].

Небуферизований варіант методу QuEChERS є найпростішим у виконанні та рекомендований для аналізу широкого спектра пестицидів у різних матрицях. Однак, у разі наявності в зразку ксенобіотиків, чутливих до рівня рН (наприклад, фольпет, хлоратолоніл, каптан, каптафол, піметрозин, атразин, толілфлуанід, дихлофлуанід), доцільно використовувати альтернативні модифікації методу. Зокрема, для таких випадків застосовують буферизовані методи, як-от EN 15662 із цитратним буфером або AOAC 2007.01, що використовує ацетатний буфер. Використання буферів дозволяє стабілізувати рН водної фази під час екстракції, що зменшує дисоціацію молекул ксенобіотиків і сприяє їх переходу в органічну фазу. Обидва методи ефективні для скринінгу сотень пестицидів у таких матрицях, як насіння, зерно, фрукти та овочі. Дослідження показують, що рН ацетонітрилового екстракту є критичним параметром, який значною мірою впливає на ефективність вилучення ксенобіотиків із гомогенізованих рослинних проб [11-16].

Цитратний буферний екстракт має номінальний рН близько 8, що є вищим, ніж у екстракті, отриманому за допомогою ацетатного буфера, де рН становить приблизно 5. Для точного визначення концентрації пестицидів, чутливих до рН (наприклад, толілфлуаніду або хлоратолонілу), важливо підтримувати оптимальний рівень рН, щоб запобігти небажаній деградації аналітів. Спочатку метод QuEChERS та його модифікації були розроблені для аналізу кількох сотень ксенобіотиків, проте з часом спектр досліджуваних сполук розширився до майже п'ятисот. Це зумовлює необхідність подальшого вдосконалення методу для забезпечення високої точності та ефективності аналізу [17-21].

Наприклад, у дослідженні [22] встановлено, що визначення пестицидів у харчових продуктах ускладнюється через наявність жирів, які здатні активно адсорбувати ліпофільні ксенобіотики, перешкоджаючи їх ефективному

екстрагуванню під час підготовки проби до аналізу. Використання менш полярних екстрагентів призводило до вилучення не лише цільових сполук, а й жирів, що ускладнювало подальший аналіз. Для розв'язання цієї проблеми в роботі було застосовано кілька етапів очищення екстракту проби.

У дослідженні [23] автори вдосконалили процес екстракції ксенобіотиків, застосовуючи різні методи, зокрема екстракцію скрапленим діоксидом вуглецю та прискорену екстракцію ацетонітрилом або етилацетатом, комбінуючи їх із різними техніками очищення за різних температурних режимів. Ефективність цих модифікацій оцінювали за кількістю вилучених ксенобіотиків із модельних систем, таких як малатіон і хлорпірифос. Найкращі результати продемонструвала методика екстракції етилацетатом з подальшим очищенням екстракту та аналізом за допомогою газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГХ/МС).

У дослідженні [24] було проведено визначення 24 пестицидів із різних хімічних груп, зокрема карбаматів і піретроїдів, у зразках фруктів та овочів. Зразки піддавали гомогенізації та екстракції сумішшю ацетону і води (2:1), після чого екстракційну систему розділяли шляхом центрифугування. Отриманий супернатант переносили до резервуара для очищення на колонці твердофазної екстракції (ТФЕ), заповненій попередньо підготовленим сорбентом. Елюювання пестицидів із сорбенту здійснювали етилацетатом. Для оптимізації підготовки екстрактів застосовували програмовану зміну температури під час випаровування. Відновлення аналітів оцінювали за допомогою модельних систем і зразків, штучно збагачених пестицидами, і для більшості сполук воно становило 70–110%. Методика була вдосконалена завдяки підвищенню швидкості підготовки проб та збільшенню пропускної здатності допоміжного обладнання.

Варіювання розчинників та вплив фізичних факторів на екстракційну систему є лише частиною змін, які дослідники застосовують для вдосконалення методики QuEChERS. У дослідженні [25] було запропоновано альтернативний підхід, що фокусується не на етапі підготовки проби, а на оптимізації роботи

вимірювального обладнання. Автори розробили нову методику для визначення 54 залишків пестицидів у натуральних та комерційних фруктових соках (апельсиновому, персиковому, ананасовому).

Методика включає два етапи аналізу. На першому застосовується швидкий скринінг за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення, яке керує хроматографічною системою та автоматично ідентифікує зразки з вмістом пестицидів, що перевищує задану межу. На другому етапі відібрані зразки проходять повторний аналіз із використанням розширеного пестицидного скринінгу, що дозволяє провести кількісне визначення. Такий підхід значно скорочує середній час аналізу кожної проби, мінімізує ризик людських помилок, знижує навантаження на компоненти хроматографічної системи та рівень забруднення детектора, а також підвищує точність вимірювань. Водночас методика не дає змоги знизити межу кількісного визначення аналітів.

Для вимірювання низьких концентрацій дослідник повинен встановити рівень, при якому відмінність вмісту аналіту від нуля вважається значущою. Цей рівень називають «критичним значенням» або «межею ухвалення рішення», а у директивах ЄС він позначається як «СС α » [26]. Важливим аспектом є визначення найменшої концентрації аналіту, яку можна достовірно виявити за допомогою обраного методу. Це значення, що відповідає концентрації, при якій з високою ймовірністю перевищується критичне значення, у директивах ЄС позначається як «СС β » і відповідає «межі виявлення» або «мінімальному виявлюваному значенню» [26]. Крім того, необхідно встановити найменший рівень, при якому результати аналізу мають прийнятні характеристики для конкретного застосування. Цей рівень, зазвичай, називають «межею кількісного визначення» (МКВ) [27]. У деяких випадках також використовується термін «найменше виявлюване значення чистої змінної стану», що в контексті хімічного аналізу можна трактувати як «найменша виявлювана чиста концентрація» [28]. Збільшення аналітичного сигналу деяких ксенобіотиків можна досягти шляхом хімічної модифікації їх молекул, відомої як дериватизація. Цей процес надає

аналітам необхідні властивості для ефективного хроматографічного розділення та точної ідентифікації за допомогою відповідного детектора.

Зокрема, дериватизація є обов'язковою для визначення залишкових кількостей карбаматів методом газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГХ/МС), а також для аналізу гліфосату методом рідинної хроматографії з мас-спектрометрією (ВЕРХ/МС/МС) або рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектуванням (ВЕРХ/УФ) [29–30]. Для дериватизації карбаматів зазвичай застосовують такі реагенти, як ацетобутират та піридин. Деякі пестициди, зокрема карбарил, 3-гідроксикарбофуран, карбофуран, алдікарб і метіокарб, можуть бути проаналізовані методом ГХ/МС лише після попередньої дериватизації [27–30].

Залишкові кількості гліфосату мають канцерогенні властивості, що вимагає їхнього контролю в продуктах рослинництва. Оскільки гліфосат є нелеткою сполукою, його вимірювання за допомогою газової хроматографії неможливе. Окрім того, через високу полярність гліфосат не розчиняється у більшості органічних розчинників (етанол, ацетон, бензол та інші), а також через відсутність хромофорних груп у його молекулі, ускладнюється його виявлення за допомогою детекторів у методах рідинної хроматографії. Для дериватизації гліфосату використовують 9-фторметилхлорформіат (ФМХФ), 1-фтор-2,4-динітробензол, орто-фталальдегід і меркаптоетанол. Похідні гліфосату, що утворюються, мають стабільність в кислих середовищах, здатні поглинати УФ-радіацію та володіють флуоресцентними властивостями.

Отже, методи газової та рідинної хроматографії мають свої обмеження. Не всі хімічні сполуки можна перевести в газову фазу без їхнього розкладу, що особливо стосується ксенобіотиків з низькою термічною стабільністю. Проблему відсутності хромофорної групи для ідентифікації в рідинній хроматографії можна вирішити шляхом модифікації молекули ксенобіотику, додаючи відповідну групу, що дозволяє подолати це обмеження.

Таким чином, дослідження залишкових кількостей пестицидів в цих роботах було спрямоване на вдосконалення методу QuEChERS. У процесі виконання досліджень дотримувались основних етапів цього методу, серед яких:

- гомогенізація зразка;
- екстракція аналітів та коекстрактивних сполук за допомогою змінюваної системи розчинників (вода-етилацетат, вода-ацетонітрил, вода-ацетон), з можливими змінами водневого показника екстрагента від слабо-кислого до слабо-лужного;
- очищення екстракту від коекстрактивних сполук за допомогою методів рідинно-рідинної екстракції, твердофазної екстракції та інтенсифікації процесу за допомогою різних фізичних факторів, що сприяють підвищенню швидкості масопереносу;
- випаровування розчинника з використанням програмованого температурного градієнта;
- хроматографічне дослідження з застосуванням модернізованого та стандартизованого скрінінгу пестицидів;
- розрахунок вмісту ксенобіотику в зразку та контроль якості вимірювань, що включає обчислення концентрацій лише в «позитивних» зразках та вимірювання відсотка повернення аналіту при аналізі штучно збагачених проб.

Зазначені способи вдосконалення процесу аналізу можуть бути використані для розробки нової методики. Однак, щоб результати лабораторного дослідження були визнані іншою стороною, методика повинна пройти відповідну процедуру валідації, а лабораторія – отримати акредитацію. Таким чином, для здійснення лабораторного контролю показників безпечності на рівнях, нижчих за встановлені в Додатках Регламенту ЄС № 396/2005, щодо вмісту ксенобіотиків, слід застосовувати лише ті фактори впливу на екстракційну систему, які відповідають структурним та фізико-хімічним характеристикам ксенобіотиків [32-33].

1.2. Сучасні методи лабораторного контролю у визначенні хімічних забруднень та ксенобіотиків

Виділення полютантів із лабораторних зразків рослинного матеріалу є визначальним етапом у дослідженні безпечності продуктів рослинного походження. У процесі життєдіяльності рослинні об'єкти синтезують і накопичують у своїх клітинах біологічно активні речовини, необхідні для їх функціонування, а також можуть утримувати залишкові кількості засобів захисту рослин, що використовувалися під час вирощування.

Діючі речовини засобів захисту рослин (ЗЗР) відрізняються механізмами дії, фізико-хімічними властивостями та належать до різних класів органічних і неорганічних сполук. Для досягнення інсектицидного ефекту застосовують фосфорорганічні сполуки, піретроїди, неонікотиноїди, фенілпіразоли та антраніламіни, а для фунгіцидної активності використовують сполуки групи стробілуринів, амінопіримідинів і феноксихінолінів. Похідні аліфатичних та ароматичних кислот, а також гетероциклічні сполуки мають широкий спектр дії та застосовуються як окремо, так і в різних комбінаціях [34-35].

Екстракція є найбільш зручним і поширеним методом вилучення ксенобіотиків із гомогенізованих зразків. Для цього застосовують різні екстрагенти, які відрізняються такими характеристиками, як в'язкість, температура кипіння та полярність. У деяких екстракційних системах ключову роль відіграють також діелектрична проникність і кислотно-основні властивості розчинників. Процес екстракції ксенобіотиків із рослинної сировини має певні відмінності від класичної екстракції біологічно активних сполук, оскільки екстракти, отримані для аналізу пестицидів, часто містять значну кількість біологічно активних домішок, які можуть ускладнювати визначення аналітів. Щоб забезпечити повне розчинення та ефективне вилучення ксенобіотиків із гомогенізованого зразка, вибір екстрагента рекомендується здійснювати, враховуючи гідрофільність екстрагованих речовин. [8]. Полярні розчинники, такі як вода, метанол і гліцерин, застосовують для екстракції полярних сполук із

високою діелектричною проникністю. Натомість для вилучення неполярних сполук використовують органічні розчинники, зокрема ацетон, оцтову кислоту, етанол, пропанол, хлороформ, ефір етиловий та їх суміші.

Полярність молекул визначається їхнім дипольним моментом (μ), який залежить від хімічного складу та просторової конфігурації молекули. У дослідженні [36] пестициди було розподілено на три групи залежно від величини дипольного моменту: перша група – неполярні молекули (μ від 0 до 2 Д); друга група – малополярні молекули (μ від 2 до 6 Д); третя група – полярні молекули (μ понад 6 Д).

Оскільки полярність сполук визначає їхню здатність до міжмолекулярної взаємодії, а величина дипольного моменту є відносною та залежить від умов вимірювання, для точного розподілу пестицидів за полярністю необхідно враховувати додаткові параметри, що підтверджують правильність такої класифікації [36]. Полярність молекули є важливою фізичною характеристикою, яку широко використовують у дослідженнях для пояснення процесів розподілу та накопичення ксенобіотиків у довкіллі. Чим вищий дипольний момент молекули, тим більша її розчинність у воді [37, 38] (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Значення дипольного моменту та розчинність хімічних сполук у воді

Речовина	Дипольний момент, Д	Розчинність у воді, мг/л
Тетрахлорметан	0	800,0
Бензен	0	1780,0
Фенол	1,450	82000,0
Ацетон	2,880	Розчинна

Варто зазначити, що класифікація пестицидів за величиною дипольного моменту, а також екстракційні процеси, розроблені для модельних систем, не завжди повністю пояснюють, а радше прогнозують розподіл ксенобіотиків між

органічною та водною фазами. Рослинна продукція зазвичай містить значну кількість води (таблиця 1.2), тоді як зерно та насіння додатково містять ліпіди. З огляду на природний хімічний склад різних рослинних об'єктів можна припустити, що ще на етапі гомогенізації зразка ксенобіотики частково розподіляються між органічною фазою (ліпідами) та водною фазою. Введення екстрагентної системи (вода/органічний розчинник) змінює рівноважні концентрації компонентів, що призводить до перерозподілу ксенобіотиків у системі.

Таблиця 1.2

Вміст води та ліпідів у рослинницькій продукції

Об'єкт дослідження	Зерно ячменю, пшениці, жита, гречки	Насіння соняшнику, конопель, льону, зерно кукурудзи	Плоди фруктів та овочів, ягоди з групи соковитих продуктів
Вміст води, %	17,0 (сире зерно), 14,0 (просушене зерно)	17,0–20,0 (сире), 11,0–14,0 (просушене)	60,0 – 96,0
Вміст ліпідів, %	15,0 – 30,0	20,0 – 63,0	0,10 – 0,50

У плодах та овочах вміст ліпідів незначний, тому під час гомогенізації пестициди зазвичай перебувають у водній фазі або адсорбуються на частинках дисперсного середовища. Полярна структура молекул води та створене в ній електричне поле зумовлюють високу діелектричну проникність цього розчинника ($\epsilon = 81$), що, своєю чергою, пояснює його здатність до іонізації.

Дослідження впливу природи розчинника на стан молекул хімічних речовин показали, що сильні електроліти ($\alpha = 33\%$) при переході до неводних середовищ проявляють властивості слабких електролітів ($\alpha < 33\%$) і підкоряються закону діючих мас [37]. Основним чинником, що визначає процес розподілу молекул, є хімічна природа розчинника. Розчинники, які не взаємодіють із аналітом або мають низьку здатність до сольватації, класифікуються як інертні. До них належать бензен (C_6H_6), толуен ($C_6H_5CH_3$), тетрахлорид карбону (CCl_4),

хлороформ (CHCl_3), нітробензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), хлорбензен ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) та інші. Натомість до активних екстрагентів відносять розчинники, що містять у своїй молекулі кисень, зокрема: спирти – бутанол ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) та інші, ефіри – діетиловий ефір ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), кетони – циклогексанон ($((\text{CH}_2)_5\text{CO})$), пентанон ($((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO})$), метилетилкетон ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$),

Екстракція за механізмом фізичного розподілу широко застосовується для попереднього концентрування ксенобіотиків, розчинених у воді, під час аналізу природних і стічних вод, забруднених нафтопродуктами та іншими органічними домішками [39].

У процесі рідинно-рідинної екстракції відбувається рівноважний розподіл компонентів між двома несумісними рідкими фазами – водною та органічною. Екстракція неелектролітів не супроводжується хімічними реакціями і відбувається виключно за механізмом фізичного розподілу. Кількісною характеристикою цього процесу є коефіцієнт розподілу K_{ow} , який визначається відповідно до закону розподілу.

$$K_{ow} = \frac{C_1}{C_2} \quad , \quad (1.1)$$

C_1 – рівноважна молярна концентрація (органічний шар);

C_2 – рівноважна молярна концентрація (водний шар).

Співвідношення концентрації розчиненої речовини між водною та органічною фазами (октанолом) зазвичай використовується як показник гідрофобності (ліпофільності) сполуки. Коефіцієнт розподілу визначається як відношення концентрації аналіту в органічній фазі до його концентрації у водній фазі. Цей показник майже не залежить від загальної концентрації речовини та часто подається у логарифмічній формі ($\log K_{ow}$ або $\log P$), що полегшує його використання в термодинамічних рівняннях, де параметр базується на вільній енергії.

У процесі екстракції ксенобіотиків, що дисоціюють у водній фазі, можуть відбуватися реакції приєднання за сольватним або гідратно-сольватним механізмом катіонного чи аніонного обміну, а також їхні комбінації. При цьому

між екстрагентом і екстрагованою речовиною формується відносно стійкий зв'язок (40–200 кДж/моль). Для оцінки цього процесу застосовують коефіцієнт розподілу, який враховує іонізацію та вплив рН. У випадку неіонізованих сполук значення $\log P$ дорівнює $\log D$ [40], тоді як для іонізованих сполук при певному рН коефіцієнт розподілу визначається за формулою (1.2).

$$\log D = \log P - \log(1 + 10^{pK_a - pH}), \quad (1.2)$$

де:

pK_a – логарифм константи іонізації кислоти;

pH – водневий показник.

У дослідженні [41] було проаналізовано розчинність активних інгредієнтів засобів захисту рослин з урахуванням констант ліпофільності та дисоціації, а також вивчено склад препаратів, що містять компоненти, необхідні для ефективного засвоєння рослинами. Ліпофільність молекул ксенобіотиків сприяє їх проникненню через ліпофільні воскові, кутикулярні та хітинові бар'єри, а також забезпечує переміщення через біологічні клітинні мембрани та клітинні стінки. Натомість гідрофільні активні інгредієнти добре розчиняються у водних препаративних формах, однак їхнє засвоєння рослинами ускладнюється через ліпофільні бар'єри. Для полегшення цього процесу до складу засобів захисту рослин додають поверхнево-активні речовини.

У дослідженні [42], присвяченому коефіцієнтам сорбції пестицидів, зокрема триасульфурону, ізопротурону, хлоротолурону, фенмедіфаму, дифеноконазолу, хлорпірифосу, пендіметаліну та перметрину у поверхневих водах, було встановлено досягнення рівноваги в системі вода/мул.

Рівноважний стан характеризувався присутністю в органічному шарі як полярних, так і ліпофільних сполук. Зокрема, масова частка триасульфурону, який має полярні властивості, становила 20% від внесеної кількості, тоді як ліпофільний перметрин майже повністю перейшов в органічну фазу (97%). Отримані результати підтвердили, що ліпофільність є ключовим чинником, що визначає розподіл пестицидів у системі поверхнева вода/органічний шар.

Таким чином, гомогенізований зразок може містити як ліпофільні, так і гідрофільні ксенобіотики. Для проведення лабораторного контролю їхнього вмісту необхідно вилучити молекули цих речовин із дисперсного середовища (води) та здійснити десорбцію з дисперсної фази (частинок рослинної тканини). Ключовими параметрами, що дозволяють прогнозувати перебіг процесу екстракції, є величина дипольного моменту аналіту, а також константа розподілу аналіту в системі октанол/вода як для іонізованих, так і для неіонізованих сполук.

1.3. Новітні підходи до визначення важких металів як антропогенних ксенобіотиків у водних об'єктах

З огляду на численні наукові факти, встановлення системного моніторингу забруднення довкілля поліутантами є надзвичайно важливим. Синергічний вплив важких металів та інших ксенобіотиків є особливо небезпечним, оскільки:

- важкі метали можуть змінювати ферментативну активність ґрунтових мікроорганізмів, що впливає на деградацію органічних забруднювачів;
- комбінація пестицидів і важких металів у ґрунтах може збільшувати фітотоксичність, пригнічувати ріст кореневої системи та впливати на поглинання макро- і мікроелементів рослинами;
- водні екосистеми, забруднені важкими металами, можуть сприяти утворенню більш токсичних форм ксенобіотиків через окисно-відновні реакції [43].

Токсичність важких металів у воді становить значну загрозу для здоров'я людини. Метали, такі як свинець, ртуть, кадмій і навіть алюміній, не виконують біологічних функцій в організмі та можуть порушувати метаболічні процеси, спричиняючи серйозні захворювання. Вони проникають в організм разом із водою, втручаючись у природні біохімічні реакції, блокуючи активність ферментів або замінюючи життєво необхідні елементи, що негативно впливає на роботу органів і систем. Свинець, наприклад, може замінювати кальцій у кістках і мозку, що особливо небезпечно для дітей, оскільки призводить до порушень

нервової системи та когнітивних функцій. Ртуть і кадмій мають здатність накопичуватися в органах, викликаючи хронічну інтоксикацію та ураження нирок, печінки й інших життєво важливих систем. Ступінь токсичності важких металів залежить від тривалості та інтенсивності контакту. Навіть незначні дози, що регулярно надходять в організм, можуть поступово накопичуватися, спричиняючи окислювальний стрес — процес, який руйнує клітинні мембрани, білки та ДНК. Це, у свою чергу, підвищує ризик розвитку хронічних захворювань, зокрема раку, серцево-судинних патологій та нейродегенеративних розладів [44].

Через атмосферне розсіювання та осадження шкідливих речовин важкі метали, такі як миш'як (As), кадмій (Cd), хром (Cr), мідь (Cu), свинець (Pb) і ртуть (Hg), потрапляють у довкілля, забруднюючи повітря та інші екосистеми. Джерелами забруднення є теплові електростанції, виробництво електроніки та автомобілів, які сприяють накопиченню миш'яку (As), кадмію (Cd), хрому (Cr), кобальту (Co), міді (Cu), ртуті (Hg), нікелю (Ni) і цинку (Zn) у навколишньому середовищі.

Надмірне використання агрохімікатів, таких як пестициди, гербіциди та добрива, також сприяє накопиченню важких металів у ґрунтах і водних ресурсах. До таких металів належать миш'як (As), кадмій (Cd), мідь (Cu), свинець (Pb), селен (Se) і цинк (Zn). Додатково значний внесок у забруднення робить неналежна утилізація промислових і побутових відходів, що спричиняє потрапляння у довкілля миш'яку (As), кадмію (Cd), хрому (Cr), міді (Cu), свинцю (Pb), ртуті (Hg) і цинку (Zn) [45-46].

Басейн річки Ерген, один із ключових водних ресурсів регіону, є також одним із найбільш забруднених водозбірних басейнів Туреччини. У 2018 році під час літнього сезону було відібрано зразки питної води з 30 станцій для аналізу якості. Для класифікації елементів і населених пунктів застосовувався кластерний аналіз, а загальний стан води оцінювався за середньозваженим арифметичним індексом якості. Результати дослідження показали, що найбільшу

небезпеку для питної води становлять такі елементи (у порядку зменшення ризику): $\text{Se} > \text{As} > \text{Mo} > \text{B} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu}$ [47].

Дослідження, проведене в шести округах Середнього Теннессі (США), включало аналіз 37 елементів у зразках водопровідної та бутильованої води за допомогою індуктивно-зв'язаної плазмової оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES). Метою було оцінити концентрацію цих елементів і їх відповідність встановленим нормативам.

Концентрації фосфору (P), кремнію (Si), фтору (F) і хлоридів (Cl) відповідали допустимим рівням забруднювачів, визначеним Агентством із захисту довкілля США (US-EPA). Також у межах нормативів залишалися рівні таких елементів, як алюміній (Al), бор (B), хром (Cr), кобальт (Co), мідь (Cu), залізо (Fe), літій (Li), марганець (Mn), нікель (Ni), титан (Ti), ванадій (V) і цинк (Zn).

Проте у водопровідній воді міських округів (Девідсон, Резерфорд і Вільямсон) було виявлено сліди важких металів, зокрема миш'яку (As), кадмію (Cd), кобальту (Co), свинцю (Pb), ртуті (Hg) і срібла (Ag), що вказує на вищий рівень забруднення у міських районах порівняно із сільськими. Незважаючи на це, концентрації важких металів залишалися нижчими за максимально допустимі рівні (ГДК) ($P < 0,05$), що свідчить про безпечність води для споживання [48].

Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) є високочутливим та точним методом для кількісного визначення важких металів у воді. Завдяки своїй надійності ця техніка широко використовується для моніторингу стану навколишнього середовища та контролю якості води. Оптимізація пробопідготовки та оцінка аналітичних показників підтверджують ефективність ICP-MS у виявленні слідових концентрацій важких металів. Подальші дослідження мають бути спрямовані на вдосконалення методик введення проб і вирішення проблем, пов'язаних із матричними перешкодами, що підвищить застосовність ICP-MS у різних екологічних умовах [49-54].

Особливу роль у визначенні концентрацій важких металів відіграє метод ICP, який включений до низки стандартів, зокрема ДСТУ та США. Він

відзначається високою чутливістю, точністю та здатністю одночасного визначення багатьох елементів. Тому постійний моніторинг якості води та застосування сучасних методів її очищення є вкрай важливими для запобігання накопиченню небезпечних металів у водопостачанні та захисту здоров'я населення.

Масове забруднення природних водойм важкими металами за останні десятиліття набуло глобального масштабу, головним чином через промислову діяльність, сільське господарство, видобуток корисних копалин та інші антропогенні фактори. Токсичність цих металів зумовлена їх здатністю до біоаккумуляції—накопичення в живих організмах, що сприяє їхньому підвищенню у харчових ланцюгах. Навіть мінімальні концентрації важких металів у довкіллі можуть становити серйозний довгостроковий ризик для

Забруднення водних ресурсів важкими металами напряму впливає на якість та безпечність сільськогосподарської продукції. Оскільки вода є ключовим ресурсом для зрошення, підвищений вміст токсичних елементів може спричинити їхнє накопичення в рослинах. Це не лише знижує якість продукції, а й створює ризики для здоров'я людей, які її споживають. Хімічний склад води є визначальним показником її якості, тому систематичний моніторинг є необхідним для забезпечення екологічної безпеки. Регулярний контроль дозволяє вчасно виявляти підвищені концентрації шкідливих речовин і вживати заходів для мінімізації їхнього впливу.

Значна кількість токсичних речовин потрапляє у навколишнє середовище через неналежне поводження з відходами, зокрема їхнє скидання в каналізаційні системи, на сміттєзвалища та у водойми [57]. Результати лабораторних аналізів води засвідчили, що концентрації свинцю (Pb) і хрому (Cr) перевищують допустимі норми, встановлені Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ), що свідчить про значне забруднення водних об'єктів [58]. Токсичні метали, зокрема свинець (Pb), мідь (Cu), залізо (Fe), нікель (Ni), ртуть (Hg) і цинк (Zn), часто виявляються у харчових стічних водах. Вони не лише спричиняють гострі або хронічні отруєння водних організмів, а й становлять загрозу для

екосистем у цілому. Використання забрудненої води для поливу сприяє накопиченню токсичних металів у ґрунтах, що може негативно впливати на рослини, тварин і здоров'я людей [59].

Забруднення важкими металами становить значну загрозу для екосистем і здоров'я людини. Для ефективного вирішення цієї проблеми необхідний комплексний підхід, що включає контроль викидів, удосконалення технологій очищення, систематичний моніторинг та підвищення рівня обізнаності населення. Лише за таких умов можна зберегти екологічну рівновагу та захистити здоров'я майбутніх поколінь [60]. Електрохімічні методи виявлення важких металів є перспективним підходом завдяки високій чутливості та ефективності [61]. Дослідження показують, що ці методи дозволяють ідентифікувати такі метали, як Hg(II), Cd(II), As(III), Pb(II), UO₂(II), Tl(I), Cr(VI), Ag(I) та Cu(II), навіть у надзвичайно низьких концентраціях [62,63]. Вони мають суттєві переваги над традиційними методами, зокрема можливість адаптації для моніторингу якості води, що важливо для сільського господарства та екологічної безпеки. Використання електрохімічних методів сприяє покращенню контролю забруднення та мінімізації його шкідливого впливу на довкілля та здоров'я людей [61].

Метод індуктивно-зв'язаної плазмової мас-спектрометрії (ICP-MS), розроблений Bayram Yüksel та його колегами [64] є високоефективним інструментом для аналізу впливу токсичних елементів на якість води та здоров'я людини. У межах цього дослідження було кількісно визначено концентрації важких металів, зокрема As, Pb, Cd, Hg, Sb, Al і Ni, а також інших елементів, таких як Se, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn і Co, використовуючи попередньо валідований метод ICP-MS.

ICP-MS забезпечує надзвичайно високу чутливість, дозволяючи виявляти навіть слідові концентрації елементів у водних зразках, що є ключовим для оцінки рівня забруднення та потенційних ризиків для здоров'я людини. Цей метод дає змогу одночасно аналізувати широкий спектр як токсичних металів, так і життєво важливих мікроелементів, що робить його універсальним для

екологічних досліджень. Завдяки попередній валідації, методика гарантує високу точність і надійність отриманих даних, що має значне значення для наукових досліджень та практичного використання.

Зростання антропогенного впливу спричинило значне забруднення водних об'єктів, що негативно позначається на водному біорізноманітті та сприяє дефіциту води. Основними джерелами надходження забруднюючих речовин у поверхневі води є сільське господарство, промислові та побутові скиди, очисні споруди, а також атмосферні опади, які переносять шкідливі речовини з повітря. Особливу загрозу становить сільськогосподарська діяльність, оскільки пестициди, гербіциди та добрива потрапляють у водойми внаслідок змиву дощовими водами. З огляду на це, надзвичайно важливо запроваджувати ефективні заходи моніторингу та контролю якості води, щоб мінімізувати негативний вплив забруднення на екосистеми та гарантувати безпеку водних ресурсів для майбутніх поколінь.

У Європейському Союзі діють Рамкова водна директива (2000/60/EC) (WFD), Директива про стандарти якості навколишнього середовища (2008/105/EC) (EQSD) та її оновлена версія – Директива 2013/39/EU. Встановлені стандарти якості навколишнього середовища (EQS) охоплюють 45 хімічних речовин у поверхневих водах, зокрема річках, озерах, прибережних і перехідних водах. До цього переліку входять важкі метали, пестициди, поліароматичні вуглеводні, хлоралканові сполуки, полібромовані біфенілові ефіри, діоксини та діоксиноподібні сполуки [65]. Особливу стурбованість викликає так званий «коктейльний ефект», коли різні забруднювачі, взаємодіючи з природними солями та органічними сполуками, утворюють токсичні суміші з потенційно непередбачуваними наслідками [65, 66].

Антропогенні зміни впливають на всі водні об'єкти, і в останні роки хімічний склад підземних вод також зазнав суттєвих змін [67]. Хоча підземні води загалом добре захищені від забруднення, в них все ж можуть накопичуватися небезпечні речовини, зокрема важкі метали, у значних концентраціях. Дослідження показали, що рівень заліза та цинку у воді перевищує

рекомендовані норми, тоді як концентрації інших токсичних елементів залишаються нижчими за допустимі межі. Наприклад, питна вода з досліджуваних колодязів Київської області класифікується як така, що відповідає II стадії забруднення [68].

Вчені [69] досліджували забруднення антропогенізованих водойм важкими металами, такими як залізо, кадмій, кобальт, марганець, мідь, ртуть, свинець і цинк, встановивши, що їхній вміст змінюється залежно від сезону. Збільшення концентрацій цих елементів пов'язане з вторинним забрудненням води в різні пори року. Зокрема, у донних відкладах часто фіксуються надмірні рівні важких металів, що уповільнює процеси самоочищення у придонному шарі води. Метали, що входять до складу мінералів, залишаються в донних відкладеннях найстійкіше, тоді як адсорбовані на поверхні частинок – найменш стійкі. Висока концентрація важких металів у мулі пояснюється утворенням комплексів із природними органічними речовинами навесні, а також осіданням залишків організмів після завершення вегетаційного періоду восени та взимку, що сприяє вивільненню біогенних елементів у донні шари водойм.

Дослідження [70], проведене у Львівській області, охоплювало аналіз водопровідної, криничної та води зі свердловин. Було встановлено, що підвищений вміст мінеральних часток у питній воді сприяв зростанню концентрацій важких металів, зокрема свинцю, кадмію, цинку та міді. Разом із тим, побутове доочищення води сприяло зниженню мінеральної складової, що позитивно позначилося на зменшенні концентрацій цих металів. Зокрема, вміст свинцю знизився у 1,5–2,5 рази, кадмію — у 1,6–2,0 рази, цинку — у 1,6–2,7 рази, а міді — у 1,9–3,0 рази.

Оскільки важкі метали та органічні речовини у промислових стоках мають різний хімічний склад і властивості, їхнє співіснування значно ускладнює ефективне видалення забруднень навіть із використанням сучасних технологій. У промислових відходах ці речовини часто утворюють складні суміші [71]. Дослідження, проведене з метою порівняння різних матеріалів для очищення

води, показало, що тирса завдяки своїй структурі є перспективним матеріалом для процесів водоочищення [72].

Дослідження [73] свідчать про те, що процеси адсорбції та десорбції важких металів у водних середовищах значною мірою залежать від мінералогічного складу осади, оскільки він впливає на питому поверхню частинок і ємність катіонного обміну. Встановлено, що тверді частинки органічного походження відіграють ключову роль у зв'язуванні важких металів у річкових екосистемах. Виявлено позитивну кореляцію між процесами зв'язування іонів та вивільненням металів, що вказує на важливу роль катіонного обміну у визначенні їхньої рухливості у водному середовищі.

Аналіз вмісту токсичних металів у поверхневих водоймах різних континентів дозволив оцінити їхні середні концентрації. Відповідно до рекомендацій ВООЗ, граничні значення концентрацій токсичних металів у питній воді становлять: Cr – 5 мкг/л, Mn і Fe – 1000 мкг/л, Co і Cd – 100 мкг/л, Ni – 70 мкг/л, Cu – 3000 мкг/л, Zn – 5000 мкг/л, As – 50 мкг/л, Hg – 1 мкг/л. Найвищі концентрації Fe зафіксовано в Азії, Pb – у Південній Америці, а Mn – в Океанії [74].

Методи визначення важких металів у водному середовищі різноманітні, проте, згідно з дослідженнями [64], індуктивно-зв'язана плазмова мас-спектрометрія (ICP-MS) є одним із найбільш ефективних підходів до аналізу токсичних елементів у воді. Ця методика дозволяє виявляти навіть надзвичайно низькі концентрації металів, забезпечуючи високу точність і надійність отриманих результатів [75].

Токсичність важких металів значною мірою визначається тривалістю та інтенсивністю контакту. Навіть у невеликих дозах, але при регулярному надходженні в організм, вони здатні накопичуватися, провокуючи окислювальний стрес. Цей процес призводить до пошкодження клітинних мембран, білків і ДНК, що може сприяти розвитку серйозних хронічних захворювань, зокрема онкологічних, серцево-судинних та нейродегенеративних розладів [44].

Вода є одним із найцінніших природних ресурсів, необхідних для підтримки життя. Однак антропогенні впливи, зокрема поширення забруднювачів у довкіллі, суттєво погіршили її якість. Одними з найбільш небезпечних забруднювачів водних екосистем є пестициди, оскільки вони характеризуються високою токсичністю, стійкістю в навколишньому середовищі та здатністю до біонакопичення [71, 76].

До найпоширеніших груп пестицидів належать хлорорганічні та фосфорорганічні сполуки, карбамати, піретроїди та неоніотиноїди [77]. Хлорорганічні сполуки вирізняються високою токсичністю, розчинністю та стійкістю, а також асоціюються з канцерогенними та мутагенними ефектами [78]. Карбамати та органофосфати, у свою чергу, пригнічують активність ферменту ацетилхолінестерази, що може призводити до порушень нервової системи, безпліддя, а також має тератогенну, цитотоксичну та генотоксичну дію.

До 1990 року в Україні спостерігалось активне зростання використання агрохімікатів, зокрема пестицидів і добрив. За цей період в агроландшафті країни було внесено понад 1 млн тонн пестицидів, що еквівалентно 1360 тис. тонн у перерахунку на діючу речовину. У 1990 році обсяг застосованих пестицидів на сільськогосподарських угіддях становив близько 104 тис. тонн, зокрема 24 тис. тонн інсектицидів, 26 тис. тонн фунгіцидів і 51 тис. тонн гербіцидів. Середнє навантаження на 1 га орної землі досягало 3 кг.

З початку 1990-х років використання пестицидів в Україні поступово зменшувалося, хоча це частково компенсувалося підвищенням токсичності їхніх активних речовин. Загалом, у період 1960–2011 рр. на сільськогосподарські угіддя країни було внесено понад 2 млн тонн пестицидів. Попри їх широке застосування для боротьби зі шкідниками, лише незначна частка активних речовин досягає культурних рослин, тоді як основний обсяг розсіюється в довкіллі. Тривале й інтенсивне використання пестицидів у сільському господарстві спричиняє їх накопичення у водних ресурсах, що становить ризик для здоров'я людини через потрапляння в харчовий ланцюг. Дослідження засвідчили, що концентрація хлорорганічних пестицидів у підземних водах у

середньому становить до 10^{-3} мг/дм³, а в поверхневих водах річок та озер – до $1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³.

Газова хроматографія (GC) та високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) є загальноприйнятими методами для аналізу слідових залишків ксенобіотиків. Однак їх визначення у реальних пробах залишається складним через складну матрицю зразків та низькі концентрації пестицидів. Ці фактори можуть значно впливати на точність і чутливість аналізу, вимагаючи ретельної підготовки зразків та оптимізації аналітичних методів [65, 79].

Розроблено прості аналітичні методології без використання розчинників, що є відносно швидкими та засновані на DI-SPME (прямій твердофазній мікроекстракції), GC-MS (газовій хроматографії з мас-спектрометрією) і GC-ECD (газовій хроматографії з електронозахоплювальним детектором). Ці методи були оптимізовані та застосовані для визначення залишків пестицидів у питній воді.

Запропоновані методології дозволяють ідентифікувати пестициди з дев'яти різних хімічних груп, зокрема фосфорорганічні сполуки, піретроїди, динітроаніліни, триазини, триазоли, тіокарбамати, карбамати, хлорацетаніліди та хлорорганічні сполуки. Підготовка зразків із використанням безрозчинникових технологій забезпечила просту, надійну та ефективну альтернативу традиційним методам визначення залишків пестицидів [80].

Серед сучасних методів мікроекстракції виділяють такі техніки, як дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція, рідинно-рідинна мікроекстракція із використанням утворення або розкладання на місці, однокропельна мікроекстракція, мікроекстракція в порожнистих волокнах у рідкій фазі та мікроекстракція в твердій фазі. Інноваційні підходи у цій сфері демонструють значний потенціал для підвищення точності та чутливості аналітичних методів, а також сприяють впровадженню більш екологічно безпечних процедур підготовки зразків [81].

Визначення залишків ксенобіотиків у складних матрицях є непростим завданням через значні відмінності у властивостях пестицидів, таких як

полярність, розчинність, значення pK_a та летючість. Ці особливості ускладнюють аналіз, оскільки матричні перешкоди можуть суттєво впливати на точність вимірювань, особливо за низьких концентрацій ксенобіотиків [82]. Тому етап підготовки зразків, що включає збагачення та очищення, є надзвичайно важливим для мінімізації матричних перешкод перед детекцією. Використання належних методів підготовки також сприяє попередньому концентруванню аналізованих речовин, що підвищує чутливість і точність подальшого аналізу. Цей процес відіграє ключову роль в аналітичних дослідженнях, забезпечуючи ефективне очищення зразків та їхню оптимальну підготовку до подальшого дослідження за допомогою аналітичних інструментів [83-87].

Метод QuEChERS передбачає використання різних буферних солей на етапі висолювання, що залежить від властивостей пестицидів та характеристик матриці. Для вдосконалення процесу очищення зразків розроблено модифіковані варіанти цього методу, які включають застосування сорбентів, таких як первинні вторинні аміни (PSA), графітована сажа (GCB) та октадецилсилан (C18). Аналіз залишків малополярних, летких і напівлетких пестицидів у продуктах зазвичай здійснюється методом газової хроматографії з мас-спектрометрією (GC-MS). Для визначення напівполярних і полярних пестицидів використовують рідинну хроматографію з мас-спектрометрією (LC-MS), де застосовується потрібний квадрупольний мас-спектрометр у режимі обраної реакції, що забезпечує високу точність аналізу [84].

Дослідження ксенобіотиків у природних водах ускладнюється присутністю завислих частинок, які можуть сорбувати ці речовини. Тому підготовка зразків повинна включати два ключові етапи: вилучення ксенобіотиків із водного середовища та їх десорбцію із завислих частинок. Такий підхід дозволяє адаптувати методику до конкретних умов і складу забруднень, забезпечуючи ефективне вилучення та аналіз ксенобіотиків [87-89].

Для прогнозування ефективності екстракції кожного ксенобіотику враховують такі параметри:

- дипольний момент молекули – визначає розподіл заряду та впливає на взаємодію речовини з різними фазами.
- константа розподілу (K_{ow}) – відображає співвідношення концентрацій речовини між октанолом і водою, що дозволяє оцінити її ліпофільність.
- логарифм коефіцієнта розподілу ($\log P$) – логарифмічне значення K_{ow} , яке широко використовується для характеристики здатності речовини розчинятися в жирових середовищах.

Аналіз наслідків використання агрохімікатів для стану водних об'єктів є ключовим напрямом екологічного моніторингу у вітчизняній практиці природокористування.

Висновки до розділу 1

1. Метод QuEChERS довів свою ефективність у підготовці проб завдяки простоті, швидкості та економічній доцільності. Він дозволяє одночасно визначати широкий спектр пестицидів у різних типах матриць.

2. Для високоточного вимірювання залишкових кількостей ксенобіотиків застосовуються методи вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) та газової хроматографії (ГХ) у поєднанні з мас-спектрометрією (МС). Використання LC-MS/MS та GC-MS/MS дозволяє досягати високої чутливості та селективності під час аналізу.

3. Оптимізація методології багатозалишкового аналізу включає вибір екстрагентів, сорбентів та буферних систем, які мінімізують вплив матричних компонентів. Буферизовані варіанти методу QuEChERS, такі як EN 15662 із цитратним буфером та AOAC 2007.01 із ацетатним буфером, є більш ефективними для аналізу пестицидів, чутливих до рН середовища.

4. Удосконалення методів очищення проб, зокрема використання дисперсійної твердофазної екстракції (d-SPE), дозволяє значно покращити якість екстракту та підвищити точність аналізу. Додаткове очищення за допомогою

сорбентів C18, ChloroFiltr, PSA або вуглецевих матеріалів ефективно видаляє домішки, зменшуючи вплив матриці на результати вимірювань.

5. Подальший розвиток методів визначення залишкових пестицидів зосереджується на екологічно безпечних та ефективних підходах до екстракції та очищення зразків. Використання сучасних підходів, таких як екстракція надкритичним діоксидом вуглецю та комбіновані методи очищення, сприяє покращенню якості аналітичних вимірювань.

6. З огляду на численні наукові факти, встановлення системного моніторингу забруднення довкілля ксенобіотиками та важкими металами є надзвичайно важливим. Синергічний вплив важких металів та ксенобіотиків є особливо небезпечним, оскільки важкі метали можуть змінювати ферментативну активність ґрунтових мікроорганізмів, що впливає на деградацію органічних забруднювачів; водні екосистеми, забруднені важкими металами, можуть сприяти утворенню більш токсичних форм ксенобіотиків через окисно-відновні реакції.

7. Масове забруднення природних водойм важкими металами за останні десятиліття набуло глобального масштабу. Це спричинено біоаккумуляцією токсичних елементів у харчових ланцюгах, що становить серйозний довгостроковий ризик для здоров'я людини та екосистем. Використання сучасних аналітичних методів, таких як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), дозволяє визначати навіть слідові концентрації важких металів, що є ключовим для забезпечення безпечного водопостачання.

8. Впровадження систематичного моніторингу забруднень та використання ефективних методів очищення довкілля дозволить мінімізувати негативний вплив важких металів та пестицидів на здоров'я людини та навколишнє середовище.

РОЗДІЛ 2

УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали досліджень

В роботі використовували аналітичні стандарти, з яких готували вихідні стандартні розчини кожної з досліджуваних сполук, проводили хроматографічний аналіз для удосконалення умов визначення діючих речовин системи захисту об'єктів сільського господарства. До досліджуваних сполук належали: гербіциди – біфенокс, ацетохлор, паракват, гліфосат, атразин; інсектициди - дельтаметрин, ДДТ; фунгіциди – пропамокарб, ципроконазол, оксадиксил. Для оптимізації умов підготовки проб створено модельні системи на основі деіонізованої води та лабораторних проб поверхневої води. Зразки води були відібрані відповідно до стандартів DSTU ISO 5667-4:2003 та DSTU ISO 5667-6:2009. Ці зразки містили завислі речовини. Модельні системи містили ліпофільні та гідрофільні ксенобіотики, додані шляхом розчинення аналітичних стандартів Sigma-Aldrich. Використані розчинники та реактиви, такі як ацетонітрил, ізопропанол, ацетон, деіонізована вода, н-гексан, натрію хлорид, натрію цитрат і магнію сульфат, які відповідали кваліфікації «для хроматографії» та «чда».

У рамках дослідження, спрямованого на вдосконалення методів аналітичного контролю ксенобіотиків у водних екосистемах та продукції рослинництва, було зібрано зразки, що представляють основні категорії сільськогосподарської продукції рослинного походження. Для проведення дослідження були використані зразки зерна, яблук та чорниці, що отримані з приватних фермерських господарств Київської області, а також з науково-дослідних господарств Національного університету біоресурсів і природокористування України (НУБіП), м. Київ. Ці наукові-дослідні господарства мають статус експериментальних баз, що дозволяє гарантувати високий рівень контролю за умовами вирощування культур, а також

відповідність зразків науковим стандартам. Завдяки цьому було забезпечено відтворюваність аналітичних результатів, що особливо важливо при розробці та апробації нових методів виявлення ксенобіотиків.

Вибір зразків було обумовлено необхідністю охопити різні види продукції, що вирощуються в умовах помірного клімату та мають широке застосування в агропромисловому комплексі. Зразки були отримані з різних джерел, що дозволило забезпечити широку варіативність за умовами вирощування, агротехнічним підходом та можливим рівнем ксенобіотичного навантаження. Це забезпечило доступ до продукції, що вирощується в різних мікрокліматичних умовах та за використанням різних систем захисту рослин, що є критично важливим для аналізу впливу агрохімікатів та інших ксенобіотиків.

Після збору зразки були доставлені до лабораторії в умовах, що забезпечують збереження їхніх фізико-хімічних властивостей, зокрема при зниженій температурі та захисті від прямих сонячних променів.

Зібраний матеріал став основою для подальших досліджень рівнів забруднення продукції рослинництва різними класами ксенобіотиків, включно з пестицидами, важкими металами та продуктами техногенного походження. Такий підхід дозволив здійснити порівняльний аналіз методів аналітичного контролю та їх ефективності за умов реального екологічного навантаження.

Фермерські господарства, що надали зразки, практикують органічне землеробство або інтегровану систему захисту рослин із мінімальним використанням хімічних препаратів. Це дозволило дослідити вплив агротехнологічних підходів на залишкову кількість ксенобіотиків у продукції рослинництва.

Зернові зразки були надані науково-дослідними господарствами НУБіП, які є провідними центрами впровадження агроінновацій в Україні. Перевагою використання зразків з цих господарств є точне документування агротехнічних прийомів, застосованих під час вирощування культур, включаючи види добрив, норми висіву, сівозміну, засоби захисту рослин тощо. Збір зразків зерна

відбувався у фазі повної стиглості з урахуванням гомогенності партій, що дозволило забезпечити точність кількісного аналізу ксенобіотиків.

Усі зразки були доставлені до лабораторії протягом 12 годин з моменту збору в умовах охолодження (4–6 °C), що відповідає вимогам до транспортування харчових та біологічних зразків. Для уникнення змін у хімічному складі та запобігання розкладу біологічно активних речовин, зразки були упаковані в стерильні контейнери з інертного матеріалу та захищені від світла.

До початку аналітичних процедур зразки зберігалися в холодильних камерах при температурі +4 °C, що дозволяло зберігати їх стабільний фізико-хімічний стан. Зразки, призначені для дослідження летких компонентів або пестицидів, було заморожено до -18 °C згідно з методичними рекомендаціями Європейського агентства з безпеки харчових продуктів (EFSA).

2.2. Методи досліджень

Один із сучасних методів, який використовувався для якісної і кількісної оцінки вмісту хімічних елементів, включаючи важкі метали, це атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES). Цей метод характеризується високою чутливістю, точністю та оперативністю, що робить його ідеальним для рутинного аналізу як органічних, так і неорганічних речовин у водних зразках. ICP-AES дозволяє виявити навіть низькі концентрації важких металів у водних розчинах, забезпечує точне визначення вмісту елементів завдяки високій роздільній здатності та мінімальній втраті аналіту. Метод дозволяє проводити швидкі аналізи і отримувати результати майже в реальному часі. Використання ICP-AES у дослідженнях гарантує високу якість аналізів та надійність отриманих даних, що є важливим для подальших наукових досліджень та екологічного моніторингу водних ресурсів.

Підготовку проб для визначення елементного складу води проводили згідно з ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначення 33 елементів методом

атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ISO 11885:1996, IDT).

Вимірювання елементного складу досліджуваних проб зразків води проводили на атомно-емісійному спектрофотометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою. Цей прилад є сучасним і дозволяє проводити точне визначення концентрацій різних хімічних елементів у водних зразках. Межа детектування більшості елементів складає 0,01 мг/дм³. Цей метод здатний виявляти навіть дуже низькі концентрації елементів у водних пробах. В якості стандарту використовували багатоелементний стандартний розчин IV від Mercks KGaA, Німеччина. Використання стандартних розчинів дозволяє забезпечити точність і відтворюваність результатів аналізів. Атомно-емісійна спектрофотометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою відома своєю високою точністю і відтворюваністю результатів. Це є важливим аспектом для наукових досліджень і екологічного моніторингу, де необхідно мати надійні дані про концентрації хімічних елементів у воді.

Проведено вакуумну фільтрацію з використанням нейлонових мембранних фільтрів для виділення завислих речовин із проб води. Маса завислих речовин була визначена за допомогою аналітичних ваг першого класу точності. Масову концентрацію (C_z) обчислено за формулою $C_z = m/V$. Сухий залишок був екстрагований н-гексаном та ацетонітрилом, після чого зразки були концентровані в ротаційному випаровувачі до кратності 30:1.

Вміст хімічних сполук у концентраті досліджувався методами високоефективної рідинної та газової хроматографії з мас-селективними детекторами на приладах HPLC UltiMate 3000-MSD 3200 Q TRAP та Agilent Technologies 7890-MSD 5975C. Експериментальні дані оброблялися за допомогою Microsoft Excel, похибка вимірювання розраховувалась через стандартне відхилення (S_r , %), а ступінь вилучення ксенобіотиків оцінювалась у відсотках (r , %).

Дослідження проводилося в Українській лабораторії якості і безпеки продукції АПК НУБіП України, яка є акредитованою за стандартом ДСТУ

ISO/IEC 17025. Ця акредитація підтверджує високий рівень компетентності та надійності лабораторії в проведенні різних видів аналізів, включаючи визначення кількісного вмісту елементів, зокрема важких металів, у зразках води з водних об'єктів Київської області.

У роботі застосовували методи хроматографії для аналізу забруднюючих речовин у воді. Хроматографічний аналіз використовували для удосконалення умов визначення діючих речовин засобів захисту рослин.

Для оптимізації підготовки проб створено модельні системи на основі деіонізованої води та лабораторних проб поверхневої води. Відбір проб проводили згідно з нормативами ДСТУ ISO 5667-4:2003 та ДСТУ ISO 5667-6:2009. Модельні системи містили ліпофільні та гідрофільні ксенобіотики, додані шляхом розчинення аналітичних стандартів Sigma-Aldrich. Випробування проводили із використанням таких розчинників та реагентів: ацетонітрил, ізопропанол, ацетон, деіонізована вода, н-гексан, натрію хлорид, натрію цитрат, магнію сульфат (кваліфікація "для хроматографії" та "чда").

В процесі підготовки проб проводили вакуумну фільтрацію через нейлонові мембранні фільтри для виділення завислих речовин. Маса завислих речовин визначалась за допомогою аналітичних ваг першого класу точності. Масову концентрацію (C_3) розраховували за формулою:

$$C_3 = m/V,$$

де m – маса завислих речовин, V – об'єм проби.

Сухий залишок екстрагували н-гексаном та ацетонітрилом, після чого зразки концентрували в ротаційному випаровувачі з кратністю 30:1. Вміст хімічних сполук у концентраті визначали методами високоефективної рідинної та газової хроматографії з мас-селективними детекторами на приладах HPLC UltiMate 3000-MSD 3200 Q TRAP та Agilent Technologies 7890-MSD 5975C.

Для обробки експериментальних даних використовували Microsoft Excel, а похибку вимірювання визначали за допомогою стандартного відхилення (S_r , %). Оцінка вилучення ксенобіотиків здійснювалася у відсотках (r , %).

Використання сучасних аналітичних методів, таких як ICP-AES та хроматографія, дозволило забезпечити високу точність та достовірність отриманих результатів, що є важливим для подальших наукових досліджень та моніторингу стану водних ресурсів.

Об'єктами дослідження у даній роботі є поверхневі води, що характеризуються різним рівнем забруднення ксенобіотиками та важкими металами. Вибір цих об'єктів зумовлений їхньою важливістю у системі екологічного моніторингу та безпеки продовольчих ресурсів.

Відбір проб здійснювався у Київській області, де інтенсивна сільськогосподарська діяльність та промислове навантаження можуть сприяти накопиченню небезпечних речовин. Для оцінки стану довкілля використовувалися методики відбору, що відповідають міжнародним стандартам ISO 5667-3:2018 для водних проб та ISO 6498:2012 для рослинного матеріалу.

Для визначення залишкових кількостей ксенобіотиків та важких металів використовувались такі методи:

- газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ/МС) – для ідентифікації органічних ксенобіотиків (пестициди, поліароматичні вуглеводні);
- рідинна хроматографія з мас-спектрометрією (ВЕРХ/МС/МС) – для кількісного аналізу пестицидів та інших ксенобіотиків;
- індуктивно-зв'язана плазмова мас-спектрометрія (ICP-MS) – для визначення вмісту важких металів;
- рідинно-рідинну та твердофазну екстракцію для вилучення органічних сполук;

Для підвищення ефективності аналізу було проведено дослідження основних фізико-хімічних факторів, що впливають на екстракцію та визначення ксенобіотиків і важких металів:

- рН середовища: встановлено оптимальні значення для різних класів забруднювачів;
- температурний режим: оптимізація екстракції при різних температурах;

- вибір екстрагентів: досліджено ефективність різних органічних розчинників;
- час екстракції: визначено оптимальний інтервал для вилучення мішеневих речовин.

Для підтвердження надійності отриманих результатів проведено валідацію методик відповідно до вимог міжнародних стандартів. Валідаційні параметри включали:

- лінійність методів (коефіцієнт детермінації $R^2 > 0.99$);
- межу виявлення (LOD) та межу кількісного визначення (LOQ) для кожного аналізованого компонента;
- точність і відтворюваність;
- міжлабораторні випробування, які підтвердили високий рівень збіжності результатів.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЛАБОРАТОРНИЙ КОНТРОЛЬ КСЕНОБІОТИКІВ У ВОДІ ТА ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА

3.1 Аналіз молекулярної структури ксенобіотиків та оцінка їх екстракційних властивостей

Дипольні моменти молекул пестицидів, що належать до однієї хімічної групи, зазвичай мають подібні значення, що зумовлено схожістю їхньої електронної будови. Це дозволяє припустити, що значна частина досліджуваних політантів проявляє помітну полярність (таблиця 3.1), що, своєю чергою, впливає на їхню розчинність у водному середовищі та потенційну здатність до дисоціації.

У водних розчинах полярні молекули можуть дисоціювати з утворенням іонів. Такий процес є оборотним і супроводжується встановленням хімічної рівноваги, яка кількісно характеризується відповідною константою. Цю величину визначають за співвідношенням молярних концентрацій іонів та недисоційованих форм. Розуміння характеру дисоціації є важливим для прогнозування поведінки речовин в екстракційних і аналітичних системах, оскільки рівноважний стан у розчині може впливати на ефективність розподілу між фазами та аналітичну чутливість методу.

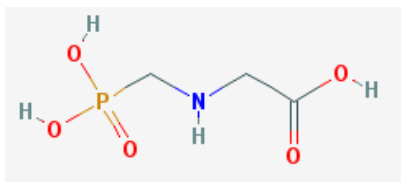
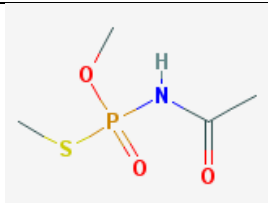
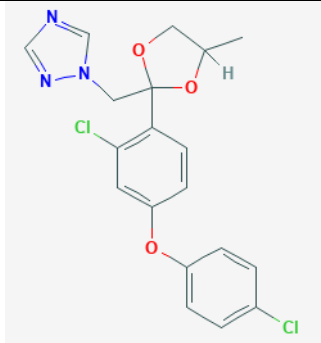
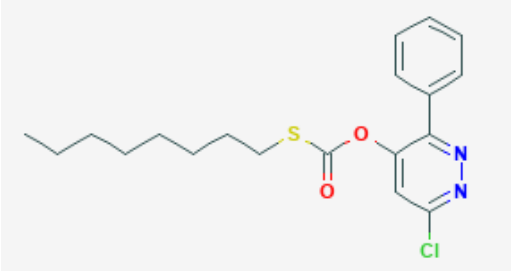
Рівновага може зміщуватися в бік утворення молекул, що сприяє їх подальшій екстракції в органічний шар шляхом додавання сильніших кислот, які пригнічують дисоціацію. Наприклад, використання ацетонітрилу ($\epsilon=36$) як екстрагента у класичному методі QuEChERS забезпечує буферизацію водного шару за допомогою суміші солей і кислот [90].

Припущення щодо поведінки політантів в екстракційних системах здебільшого ґрунтуються на характеристиках їхньої молекулярної структури, проте часто не враховують вплив коекстрактивних сполук, які можуть змінювати

ефективність вилучення, а також не охоплюють особливості хроматографічного аналізу й інтегрування аналітичного сигналу цільового ксенобіотика. Для верифікації таких припущень доцільно здійснити екстракцію та подальше хроматографічне дослідження у спрощеній модельній системі.

Таблиця 3.1

**Структурні та фізико-хімічні характеристики молекул пестицидів
різних груп**

Хімічна речовина	Молекулярна формула	Структурна формула	Значення дипольного моменту, Д
Гліфосат	$C_3H_8NO_5P$		4,10
Ацефат	$C_4H_{10}NO_3PS$		1,21
Дифеноконазол	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$		2,56
Пирідат	$C_{19}H_{23}ClN_2O_2S$		3,25

Найпростішою системою, що зустрічається на практиці, є рослинний матеріал — ксенобіотик, зокрема протруєне зерно або насіння, яке містить ксенобіотик на поверхні лузги у вигляді плівки, сформованої з компонентів препарату, що забезпечує захист насіння від грибкових захворювань. Одним із таких препаратів є фунгіцид на основі флуксапіроксаду. Флуксапіроксад є полярною молекулою, що утримується полімерною сполукою, нанесеною на поверхню насінини для фіксації пестициду. Окрім полімеру, до складу препарату входить барвник, який також зв'язується з полімером і виконує сигнальну функцію для контролю за повнотою нанесення препарату та якістю його утримання на поверхні насіння.

Для вимірювання вмісту флуксапіроксаду використовували розчини аналітичних стандартів цієї речовини. Вимірювання здійснювали за допомогою двох методів інструментального аналізу: високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектором (ВЕРХ/МС/МС) та високоефективної рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектором (ВЕРХ/УФ). Порівнюючи тривалість та витрати на проведення інструментального контролю, а також результати вимірювання вмісту флуксапіроксаду в аналітичних стандартах та протруєному зерні, було запропоновано застосовувати метод ВЕРХ-УФ для проведення контролю.

Для аналізу вмісту флуксапіроксаду необхідно повністю перевести його у розчин. Процес вилучення флуксапіроксаду з системи насіння — плівка препарату можна здійснити двома методами: методом змивання діючої речовини з поверхні протруєного зерна та методом екстракції флуксапіроксаду з гомогенізованого зразка. Для змивання флуксапіроксаду, який переважно знаходиться на поверхні насіння та утримується полімерними сполуками, використовували суміші розчинників з різною діелектричною проникністю (таблиця 3.2).

Екстрагенти, наведені в таблиці 3.2, здатні розчиняти та вилучати флуксапіроксад (μ флуксапіроксад = 6,28 Д) у розчин. Процес змивання

препарату контролювався спочатку візуально, спостерігаючи за знебарвленням насіння, а також фіксуючи час та режими перемішування.

Таблиця 3.2

Значення діелектричної проникності екстрагентів

Екстрагент	Метиловий спирт	Ацетонітрил	Вода
ϵ	32,0	36,0	78,0

Після завершення знебарвлення насіння отриманий забарвлений розчин піддавався інструментальному аналізу методом ВЕРХ/УФ для вимірювання вмісту флуксапіроксаду. Вимірювання проводили з використанням калібрувальної залежності між площею аналітичного сигналу флуксапіроксаду та його концентрацією в калібрувальному розчині (рис. 3.1).

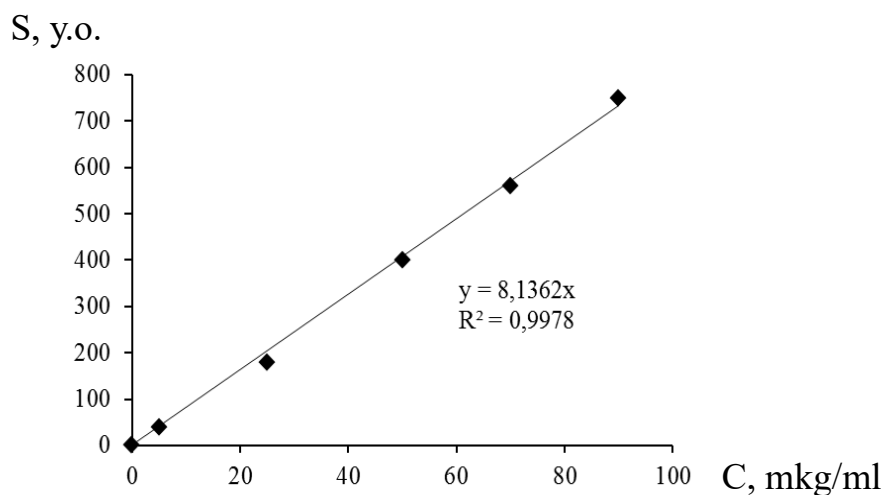


Рис. 3.1. Хроматограма ячмінного зерна після протруювання

Екстракти флуксапіроксаду, отримані з протруєного насіння, в залежності від використаної системи розчинників, містили на хроматограмах пік аналітичної речовини та піки коекстрактивних компонентів. Серед досліджених розчинників найбільш селективним виявився ацетонітрил, діелектрична проникність якого є меншою за проникність води, але більшою за проникність метанолу (рис. 3.2).

Аналітичний стандарт флуксапіроксаду добре розчиняється як в метанолі, так і в ацетонітрилі. Однак, крім аналіту, екстрагент має здатність розчиняти й інші компоненти системи та вивільняти аналіт у розчин за мінімальної кількості коекстрактивних речовин. У випадку протруєного зерна такими коекстрактивними компонентами є барвники та полімерні сполуки, що складають плівку на поверхні насіння. Оцінити, чи відбувається екстракція коекстрактивних речовин, можна лише шляхом аналізу результатів хроматографічного контролю екстрактів. Як видно з рисунка 3.2, на хроматограмі ацетонітрильного екстракту виявлено аналітичні сигнали п'яти індивідуальних речовин, чотири з яких розташовані на фоні фронту матриці ячменю.

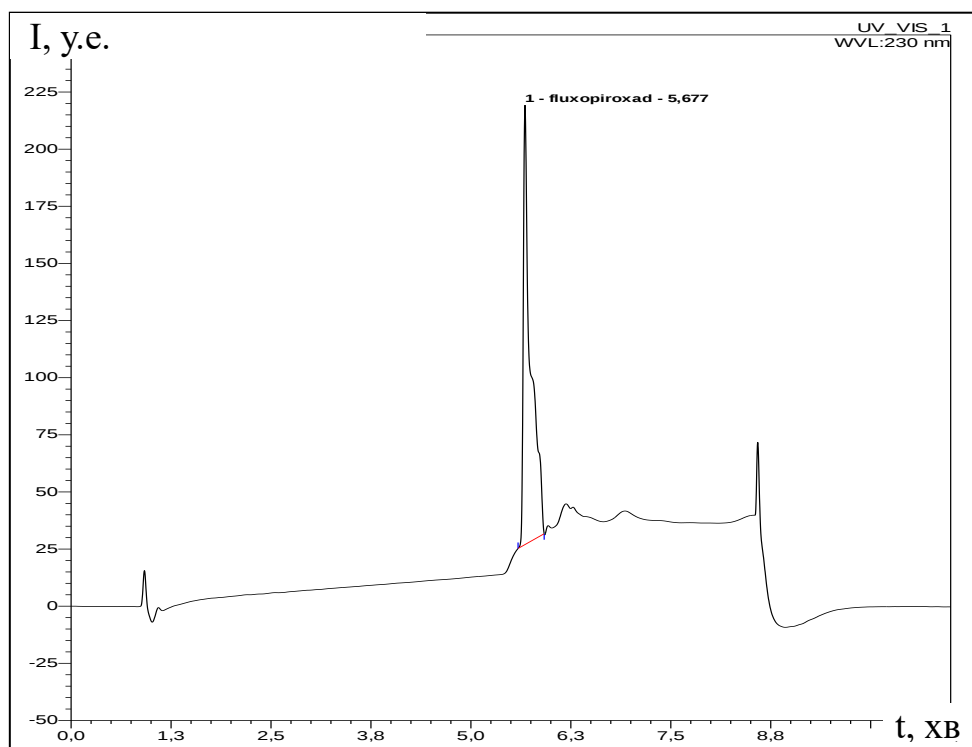


Рис. 3.2. Результати хроматографічного дослідження протруєного ячменю

Використання оптичного детектора та системи хроматографічного розділення при дослідженні ацетонітрильних екстрактів за оптимальних умов ідентифікації аналіту, зазначених у таблиці 3.3, дозволило отримати чіткий пік флуксапіроксаду.

Застосування умов, наведених у таблиці 3.3, дозволяє здійснити хроматографічний контроль вмісту флуксапіроксаду в ацетонітрильних екстрактах в ізократичному режимі (час утримання на хроматограмі $5,6 \pm 0,1$ хв).

За результатами хроматографічного аналізу встановлено, що найбільш ефективна підготовка проби досягається шляхом розчинення плівки, яка покриває поверхню протруєного насіння. В якості розчинника використовується ацетонітрил, а тривалість процесу розчинення становить 30 хвилин при постійному перемішуванні насіння в температурному діапазоні від $+6^{\circ}\text{C}$ до $+11^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 3.3

**Параметри налаштування хроматографічної системи для аналізу
флуксапіроксаду**

Рухома фаза	Швидкість потоку	Аналітична колонка хроматографа	Температурні умови роботи хроматографічної колонки
$\text{CH}_3\text{CN} + 0.5\text{мл}$ CH_3COOH	1.5 мл/хв	RestekC18_150*4.6	$22.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Екстракцію флуксапіроксаду з гомогенізованого насіння проводили з використанням найбільш ефективного розчинника, здатного розчиняти флуксапіроксад. В процесі спостерігали утворення опалесцюючих розчинів. Оптимальна тривалість екстракції була визначена шляхом вимірювання накопичення флуксапіроксаду в екстракті протягом процесу.

Дослідження зразків протруєного зерна (таблиця 3.4) дозволило визначити вміст діючої речовини пестициду. Встановлено, що екстракція флуксапіроксаду з гомогенізованого насіння супроводжується накопиченням в екстракті інших речовин, що створюють значний матричний ефект під час хроматографічного аналізу, що, в свою чергу, ускладнює інтегрування очікуваного аналітичного сигналу.

Визначені значення вмісту флуксапіроксаду, представлені в таблиці 3.4, були порівняні з очікуваним вмістом після обробки зерна препаратом. Як видно з таблиці, розрахований та очікуваний вміст аналіту співпадають в межах похибки методу.

Таблиця 3.4

Кількісний вміст флуксапіроксаду у зерні ячменю

Речовина	Кількість, мг/кг внесено	Кількість, мг/кг визначено
флуксопіроксад	0,500±0,05	0,45±0,03
флуксопіроксад	0,500±0,05	0,48±0,02
флуксопіроксад	0,500±0,05	0,44±0,03
флуксопіроксад	0,400±0,04	0,37±0,02
флуксопіроксад	0,600±0,06	0,54±0,03

Таким чином, аналіз діелектричної проникненості екстрагентів та дипольного моменту ксенобіотиків не враховує вплив інших компонентів системи на процес селективного вилучення ксенобіотику та його хроматографічне розділення. Вплив коекстрактивних речовин може бути значним: їх наявність в хроматографічній системі здатна призвести до перекриття аналітичного сигналу ксенобіотику. Окрім того, приклад екстракції флуксапіроксаду демонструє необхідність дослідження тривалості процесу екстракції. Визначені умови для дослідження вмісту флуксапіроксаду в зерні ячменю можуть бути використані для контролю якості обробки насінневого матеріалу фунгіцидними препаратами на основі флуксапіроксаду.

3.2 Фізико-хімічні аспекти розподілу ксенобіотиків у системі розчинник-гомогенезат

Коефіцієнт розподілу хімічних речовин у системі октанол/вода (K_{ow}) та логарифм коефіцієнта розподілу ($\log K_{ow}$) широко застосовуються у численних

оцінках і моделях для прогнозування розподілу ксенобіотиків в об'єктах навколишнього середовища [91]. Експериментальне визначення значення коефіцієнта розподілу є складним і в деяких випадках неможливим через низьку стабільність сполуки або наявність коекстрактивних речовин. Також відомі інші труднощі при дослідженні K_{ow} , пов'язані з утворенням стійких емульсій після струшування або з явищем сильного переважання однієї з фаз системи. Параметр $\log K_{ow}$ або $\log P$ дозволяє прогнозувати поведінку молекул ксенобіотиків при застосуванні різних систем розчинників, як у класичному методі QuEChERS, де використовуються індивідуальні розчинники або буферні розчини.

Відомі значення параметра $\log P$ структури молекул ксенобіотиків відображені в таблиці 3.5 свідчать про те, що деякі пестициди (ацефат, гліфосат, дикамба, паракват, хлормекват, дикват, пропамокарб, фосетил, етефон), які підлягають аналітичному контролю, не можуть бути екстраговані в органічну фазу.

Таблиця 3.5

Ліпофільні параметри ($\log P$) молекул ксенобіотиків

Хімічна речовина	Характеристика пестицидного впливу	$\log P$
Ацефат	інсектицид	-0,850
Ацетохлор	гербіцид	4,140
Біфенокс	гербіцид	4,370
Дикамба	гербіцид	-1,880
Гліфосат	гербіцид	-3,200
Паракват	гербіцид	-4,500
Пропамокарб	фунгицид	0,840
Ципроконазол	фунгицид	3,090
Етефон	регулятор росту	-1,890
Фосетил	фунгицид	-0,700

Для аналізу водної фази необхідно застосовувати метод високоефективної рідинної хроматографії з відповідними детекторами (МС/МС, ФЛД, УФ). Особливу увагу слід приділяти екстракції та хроматографічному контролю ксенобіотиків, які є ізомерами, мають однакову молекулярну масу та не можуть бути досліджені за допомогою мас-спектрометрії.

При розробці методики аналізу вмісту політантів у продукції рослинництва необхідно враховувати не лише структурні параметри молекул, а й вплив екстрагентів на процес вилучення та концентрацію коекстрактивних речовин. Залежно від вибору екстрагента, слід обирати той, який забезпечить найбільш повне та селективне виділення аналіту з екстракційної системи. Оскільки вміст хімічних речовин в екстракті може призводити до утворення перекриваючих піків молекул або іонів, що маскують аналітичний сигнал цільового компонента, важливо оптимізувати процес для мінімізації таких ефектів.

В залежності від об'єкту дослідження та розподілу політантів в тканинах досліджуваного об'єкту, зразки планується розподілити на ті, в яких відбулася контамінація ксенобіотиками поверхневого шару (протруєне зерно) та зразки, що засвоювали ксенобіотики під час вегетації (зелена маса, коріння, плоди та ягоди). Екстракція при цьому може відбуватися за блок схемами № 1-2 (рис. 3.3, рис. 3.4). Враховуючи гідрофобність та стійкість ксенобіотиків під час виконання підготовки проби та вимірювання, дослідження планується проводити згідно блок схем № 3-6 (рис. 3.5 – рис. 3.6)

Рослинна продукція, що контамінована різними політантами (залишковими кількостями пестицидів, поліциклічними ароматичними вуглеводнями), згідно з першою блок-схемою аналізу, підлягає екстракції поверхневих шарів ксенобіотиків. Однак при цьому поглинуті матеріалом ксенобіотики залишаються не дослідженими. Такий підхід в аналізі застосовується переважно для виявлення залишкових кількостей протруйників на поверхні матеріалу. Для виявлення загальної кількості ксенобіотику, що міститься в складі насіння, необхідно проводити його гомогенізацію (рисунок 3.4).

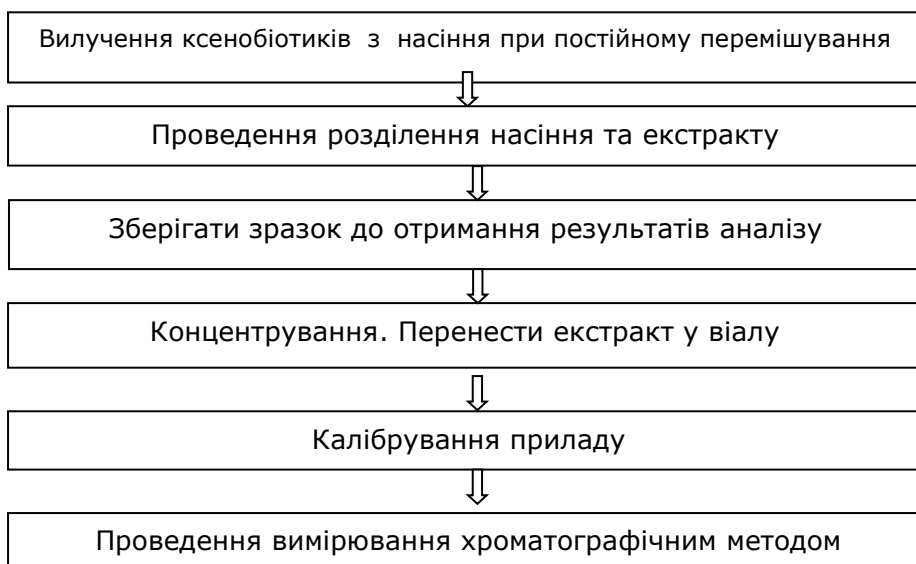


Рис. 3.3. Блок-схема 1. Алгоритм дослідження протруєного зерна на вміст активного інгредієнта

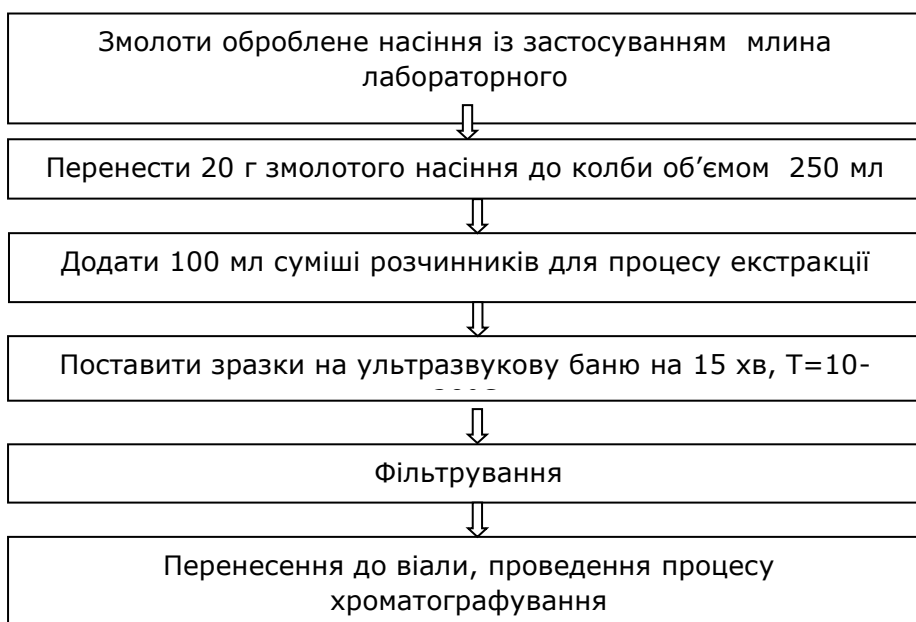


Рис. 3.4. Блок-схема 2. Етапи підготовки проби протруєного зерна для хімічного аналізу

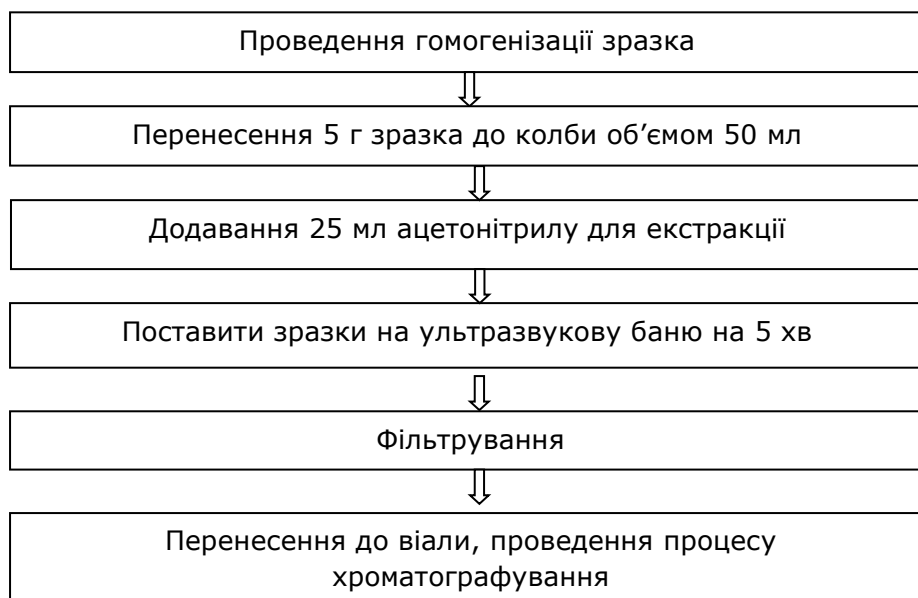


Рис. 3.5. Блок-схема 3. Алгоритм підготовки проби продукції рослинництва для аналізу ліпофільних ксенобіотиків

Гомогенізація зразка, хоча й є поширеним етапом підготовки матеріалу до дослідження (рисунок 3.6.), не є універсальним методом. Однак саме цей процес планується використовувати для аналізу ксенобіотиків у складі овочів, фруктів та ягід.

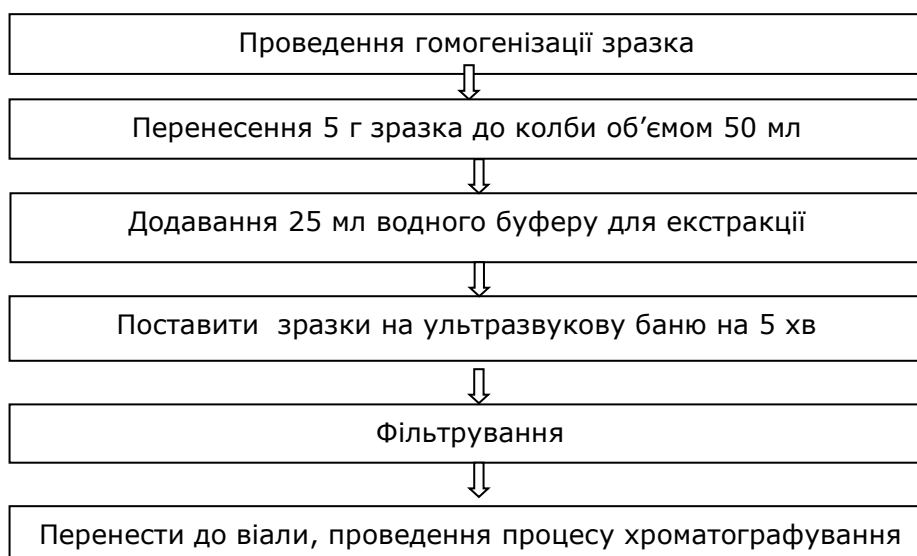


Рис. 3.6. Блок-схема 4. Алгоритм підготовки проби продукції рослинництва для аналізу гідрофільних ксенобіотиків

Залежно від переліку цільових ксенобіотиків та на основі фізико-хімічних параметрів їх молекул, гомогенізований матеріал буде змішаний з різними екстрагентами. Процеси екстракції та отримання рослинних витяжок також залежать від властивостей матеріалу та хімічного складу матриці.

Отже, запропоновані варіанти методики аналізу ксенобіотиків, представлені в блок-схемах (рисунки 3.3-3.8), та лабораторний контроль хімічних сполук повинні проводитися відповідно до параметрів, що відображають специфічні фізико-хімічні властивості та стійкість цільових аналітів у навколишньому середовищі.

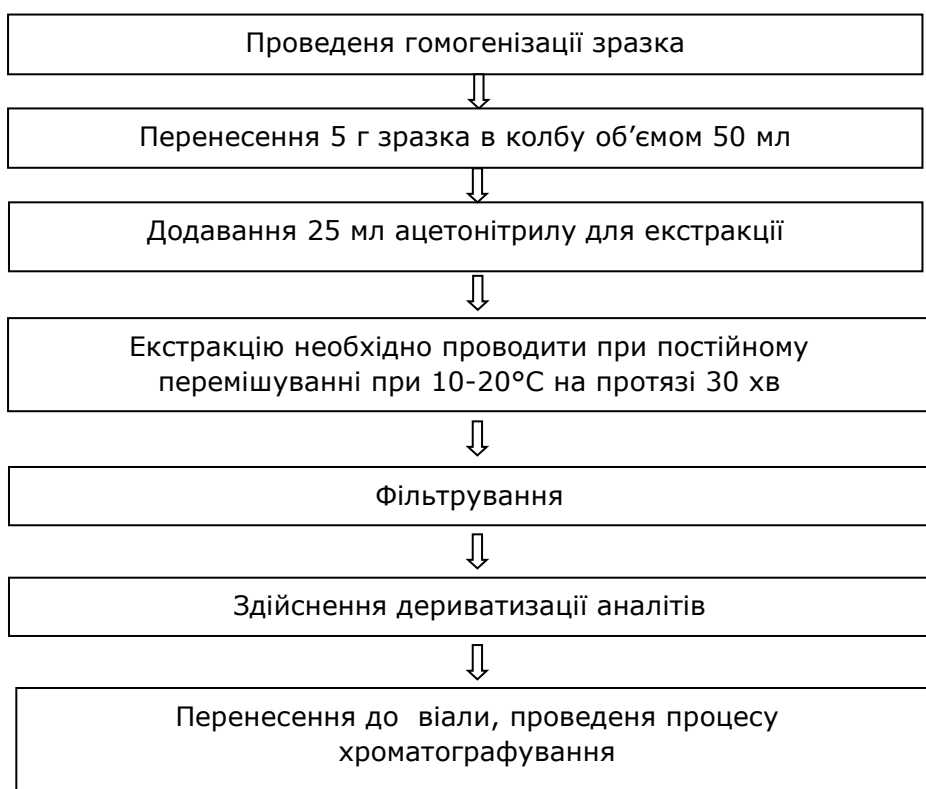


Рис. 3.7. Блок-схема 5. Підготовка до дослідження на вміст нестійких ліпофільних ксенобіотиків проби продукції рослинництва

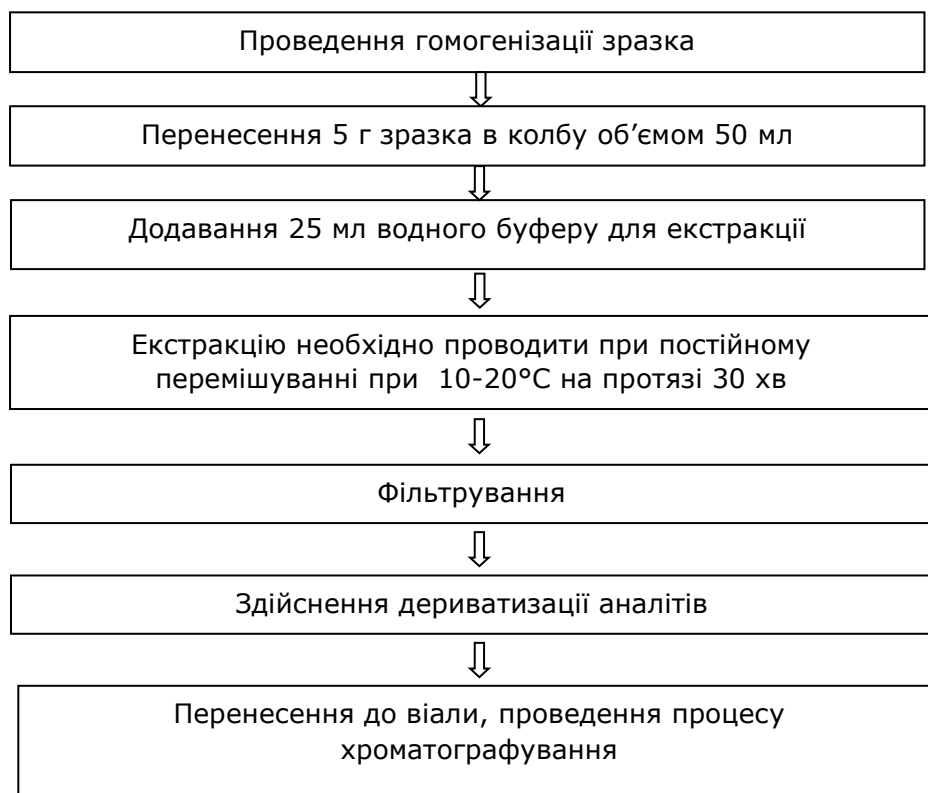


Рис. 3.8. Блок-схема 6. Алгоритм підготовки проби продукції рослинництва для аналізу нестійких гідрофільних ксенобіотиків

Переліки аналітів формуються залежно від завдань лабораторного контролю, з урахуванням санітарно-гігієнічних норм або у рамках превентивних заходів щодо поширення ксенобіотиків харчовими ланцюгами. Методологія аналізу має забезпечувати контроль не лише окремих полютантів, а й більш широкого переліку ксенобіотиків різних класів хімічних сполук. У випадку кількісного аналізу залишкових кількостей ксенобіотиків, методика, що включає етапи підготовки проби та інструментального контролю екстракту аналіту, повинна забезпечувати прийнятний рівень вилучення ксенобіотика.

Належний лабораторний контроль рівня забруднення рослинної продукції ксенобіотиками вимагає знань щодо кількісних характеристик методу, таких як межа виявлення (МВ), робочий діапазон вимірювання та межа кількісного вимірювання (МКВ). Для мінімізації кількості коекстрактивних речовин у складі рослинних витяжок був застосований метод твердофазної екстракції (ТФЕ), при цьому для цього процесу використовували сорбенти на основі вуглецю в

графітовій алотропній модифікації та сілікагелю з амінопропілсиланізованими групами. Для точного кількісного визначення використовувалися репрезентативні проби та модельні розчини матриці, що відповідали калібрувальним кривим.

Підготовка лабораторної проби до дослідження розпочинається з етапу гомогенізації зразка, який є універсальним для різних методик і груп продуктів харчування. У цій роботі гомогенізація зразків здійснювалася за допомогою подрібнення в камері млинка-гомогенізатора, а також, для порівняння, відповідно до процедури, описаної в методі QuEChERS. Отримані в процесі гомогенізації проби, в залежності від хімічного складу кожної матриці, відрізнялися агрегатним станом і були поділені на три групи: дрібнозерниста, пастоподібна, а також рідка або гелеподібна гомогенізовані проби. Згідно з літературними даними щодо хімічного складу матриць зразків, враховуючи, що компоненти матриці впливають на розподіл ксенобіотиків у екстракційній системі зразок-витяжка за формулою (3.1) були розраховані масові частки компонентів хімічних сполук ($m_{\text{компоненту}}$) у зразках рослинної сировини відповідно до групи зразка (насіння олійних культур, зерно хлібних злаків, зелена маса, овочі, фрукти, ягоди, горіхи). Приклад результатів розрахунків наведено в таблиці 3.6:

$$w = (m_{\text{компоненту}} / m_{\text{гомогенізованого зразка}}) \times 100\% \quad (3.1)$$

В таблиці 3.6 гомогенізоване насіння соняшнику представлено як групу зразків з вмістом жирів від 30% до 58%. Соняшник, який є однією з основних культур, що вирощуються в Україні (продукція складає 26% від світового виробництва), містить значну кількість жирів. Водночас основним компонентом гомогенізованих зразків овочів та фруктів, таких як листя салату та плоди яблук, є вода, що також наведено в таблиці 3.6.

Фізико-хімічні властивості хімічних сполук матриці та цільових ксенобіотиків визначають вибір екстрагентів, здатних ефективно розчиняти та

вилучати аналіти [35,90-92]. У даній роботі використано як полярні, так і неполярні, протонні та апротонні розчинники, а також їх суміші.

Таблиця 3.6

Вміст хімічних компонентів матриці зразка, що впливають на розподіл ксенобіотиків в екстракційній системі

Вміст речовин у насінні соняшнику	Вміст речовин у листі салату «Айсберг»	Вміст речовин у плодах яблук зі шкіркою
жири 51,46 %; білки 20,78 %; вуглеводи 10,21 %; вода 4,73 %; інші речовини 12,82 %.	жири 0,08 %; білки 0,90 %; вуглеводи 2,97 %; вода 95,64 %; інші речовини 0,41 %.	жири 0,17 %; білки 0,26 %; вуглеводи 12,41 %; вода 84,56 %; інші речовини 2,60 %.

Для зсуву рівноваги процесу дисоціації іоногенних аналітів у бік утворення молекул застосовано добавки органічних і мінеральних кислот, що створює умови для ефективного вилучення молекул відповідним екстрагентом з гомогенізованої сировини.

Для визначення оптимальних умов підготовки проби застосовувався метод штучного збагачення негомогенізованих та гомогенізованих холостих проб сировини ксенобіотиками або їх маркерами. У якості маркерів використовувалися сполуки різних хімічних груп ксенобіотиків (Ацефат, Ацетохлор, Біфенокс, Беноміл, Гексахлорциклогексан, Дикват, Діфеноконазол, Діметоат, Імідаклоприд, Імазапір, Піридат, Прометрин, Флазасульфурон, Фолпет, Фенітротіон, Ципродиніл, 2-метил-4-хлорфеноксіоцтова кислота, 2-етилгексиловий ефір 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти).

Оптимальне співвідношення екстрагент-гомогенізований зразок було визначено за результатами візуального аналізу, який використовувався для спостереження за гідродинамічним режимом процесу екстракції. Це дозволило

виявити співвідношення компонентів в екстракційній системі та режими перемішування, при яких утворюються зони спресовування матеріалу.

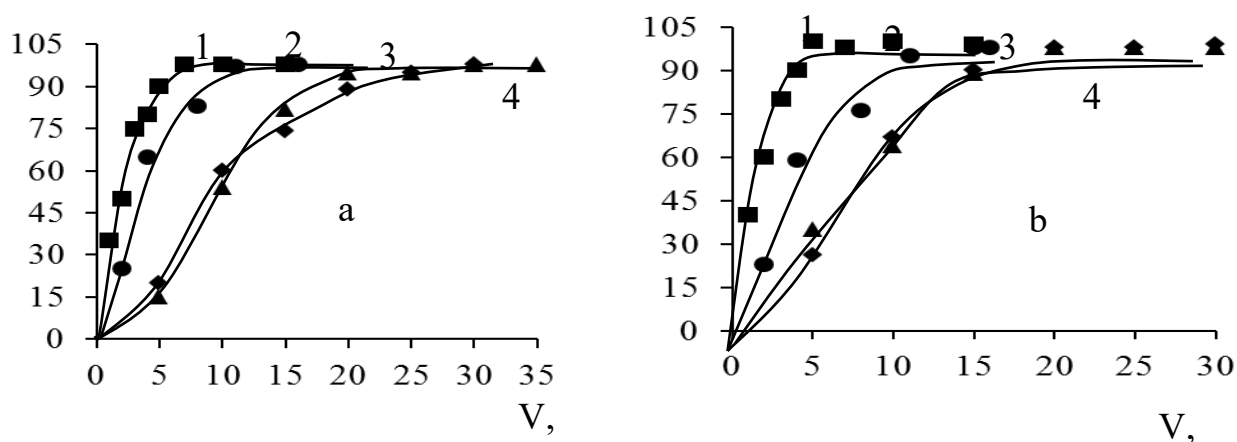


Рис. 3.9. Ефективність вилучення ацетохлору (а) та прометрину (б) з різних рослинних матриць .1 – листя салату; 2 - плоди яблук; 3 – насіння соняшнику; 4 – зерно кукурудзи. Екстрагент – ацетонітрил. Тривалість екстракції 5 хв

Крім того, хроматографічний контроль вмісту аналітів в отриманих рослинних витяжках дозволив перевірити результати вилученої кількості ксенобіотиків в різних гідродинамічних режимах (рисунок 3.9). Як видно з рисунків 3.9 (а) та 3.9 (б), відсоток вилучених ксенобіотиків, таких як гербіцид ацетохлор (маркер хлорацетамідів) та прометрин (маркер триазинів), залежить від кількості екстрагенту, доданого до 1 г гомогенізованого зразка. Для зразків, що містять 90%-96% води, оптимальним є співвідношення гомогенізованого зразка та екстрагенту в діапазоні від 1:3 до 1:5 (рисунок 3.9 а, б крива 1). Для зразків, що містять від 85% до 75% води, екстракцію слід проводити при співвідношенні сировина-розчинник 1:10 (рисунок 3.9 а, б крива 2). Подрібнені зерна хлібних злаків, що містять від 10% до 18% води та від 20% до 35% жирів, потребують співвідношення сировина-екстрагент в межах від 1:17 до 1:20 (рисунок 3.9 а, б крива 3). Для підготовки проб зерна хлібних злаків, враховуючи змінність вмісту води та жирів, а також перелік пестицидів, застосованих на культурі, використовувалися різні варіації підготовки проб. Найбільш повне вилучення ксенобіотиків було досягнуто за наступних умов: 1 г гомогенізованої

проби, 10 мл ацетонітрилу, 9 мл деіонізованої води, 1 мл оцтової кислоти, 4 г безводного сульфату натрію, 1 г хлориду натрію; струшування 3 хвилини; центрифугування екстракційної системи при 7000 обертів за хвилину протягом 5 хвилин.

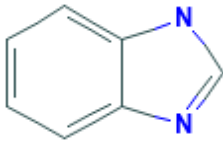
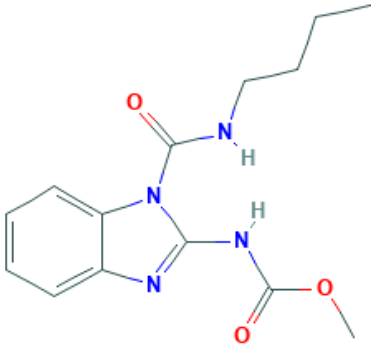
Насіння олійних культур містить велику кількість жирів, які при подрібненні виходять з міжклітинного простору та утворюють рідку фазу, що розподіляється між частинками подрібненого матеріалу. За додавання органічного розчинника утворюється трифазна система: рідина-рідина-тверді частинки матеріалу. В результаті цього процесу ксенобіотики перерозподіляються з частинок сировини та ліпідного шару в екстрагент. Найбільша кількість екстрагенту використовується для цього типу рослинного матеріалу в експериментах із продукцією рослинництва і становить 20 мл на 1 г подрібненого зразка. Для гомогенізованих зразків насіння олійних культур був застосований широкий спектр екстрагентів. При використанні розчинів на основі ацетонітрилу найбільш ефективно відбувалося вилучення ксенобіотиків пестицидної групи, в той час як відсоток вилучення сполук групи ПАВ не перевищував 2 %. Екстракція пестицидів за допомогою ацетонітрилу з насіння олійних культур дозволяє вилучити до 98 % штучно доданих пестицидів при співвідношенні зразок-екстрагент 1:20 (рисунк 3.9 а, б крива 4). Для екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів з гомогенізованих зразків олійних культур доцільно застосовувати хлороформ, при цьому оптимальним співвідношенням сировини та екстрагенту є 1:15. Використання зазначених співвідношень протягом 5 хвилин при постійному перемішуванні (180-200 об/хв) або за дії ультразвукових коливань частотою 37 кГц в екстракційній системі дозволяє уникнути утворення зон спресовування сировини, що є необхідною умовою для ефективного масопереносу ксенобіотиків з частинок рослинного матеріалу в витяжку через конвективну дифузію.

Хімічна структура молекул ксенобіотиків, що належать до однієї хімічної групи, часто відрізняється наявністю вуглеводневих замісників (таблиця 3.7), що,

в свою чергу, впливає на пестицидні та токсичні властивості активного інгредієнта засобів захисту рослин і на розподіл аналітів в екстракційній системі.

Таблиця 3.7

Хімічна структура та гідрофобні характеристики деяких ксенобіотиків

Хімічна сполука	Формула	log Pow
Бензімідазол		1,30
Беноміл		1,40

Зважаючи на хімічну структуру ксенобіотиків та параметр розподілу ксенобіотика в системі октан/вода (log Pow), а також з огляду на довідникові дані щодо величин діелектричної проникності та дипольного моменту розчинників, було проведено дослідження дії екстрагентів, здатних підвищити специфічність розчинення і вилучення ксенобіотиків з сировини. Зокрема, вивчалися ацетонітрил, метанол, ацетон, н-гексан, толуол, ізопропанол, а також розчини оцтової, мурашиної, трифтороцтової та соляної кислот. На основі хімічної структури та параметрів гідрофобності досліджених ксенобіотиків, а також результатів хроматографічного аналізу (рисунки 3.10-3.12), було визначено екстрагенти, які забезпечують умови для ефективного перерозподілу аналітів між рослинним шаром та органічним шаром екстракційної системи.

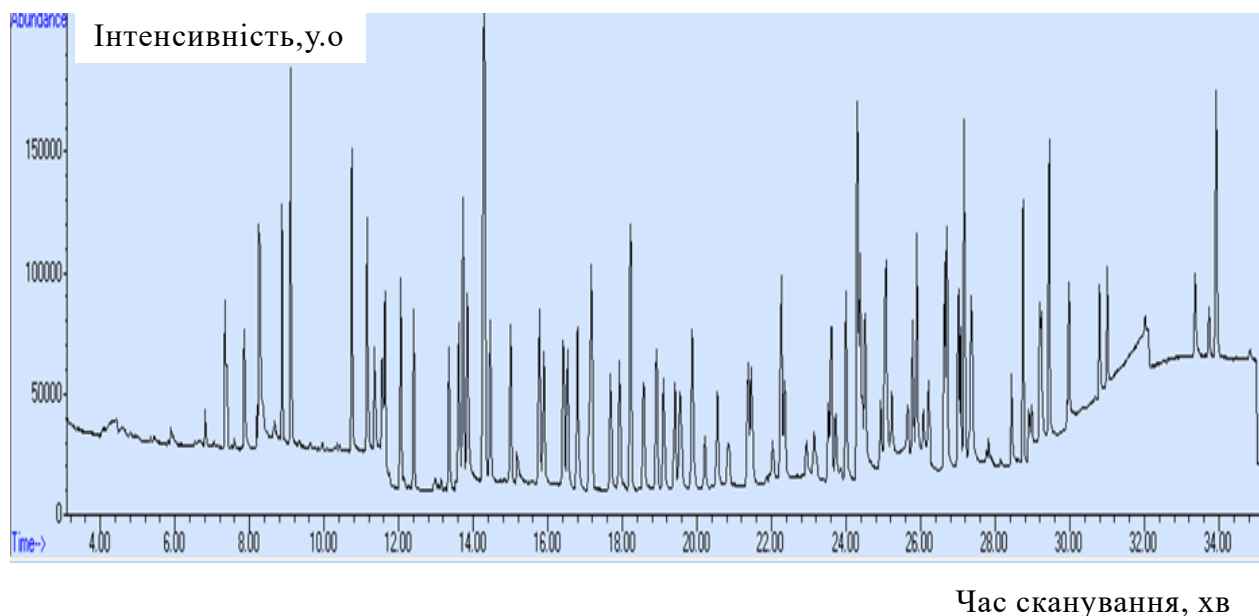


Рис. 3.10. Хроматограма рослинної витяжки з гомогенізованих яблук, збагачених Беномілом, Ципродинілом і Дикватом (екстрагент: ацетонітрил/метанол, 4:1). Прилад: Agilent Technologies 7900-MSD 5975C

Як показано в таблиці 3.7, пестициди групи бензімідазолу є ліпофільними сполуками, добре розчинними в органічних розчинниках. У разі утворення буферного розчину у водному шарі екстракційної системи, сполуки бензімідазолу та інші, що не мають іоногенних груп, переходять в органічний шар, наприклад, ацетонітрилу. Похідні бензімідазолу, зокрема беноміл, містять кілька функціональних груп, наявність яких вимагає корекції складу екстрагенту. Для покращення екстракції похідних бензімідазолу, зокрема тих, що мають карбоксильну групу (таблиця 3.7), яка здатна до дисоціації з вивільненням катіону водню, було використано слабкі електроліти з групи органічних кислот. Наприклад, мурашина кислота, яка має розчинність у воді 1000 г/л при 25 °C, $\log P_{ow} = -0.54$, $pK_a = 3.75$ при 20°C та 25°C. Така речовина добре розчиняється у воді, і її слідові кількості в складі ацетонітрильної витяжки ксенобіотиків не впливають на хроматографічний аналіз та роботу мас-спектрометрів.

Ідентифікація пестицидів проведена за допомогою мас-спектральної бібліотеки та шляхом порівняння двох параметрів: часу утримання піку ксенобіотика та часу утримання піку аналітичного стандарту, а також величин

характеристичних іонів для ксенобіотиків і відповідних значень для аналітичних стандартів. Як показано на рисунку 3.11, хроматограма витяжки з яблука, отримана методом ГХ/МС, містить близько 70 піків.

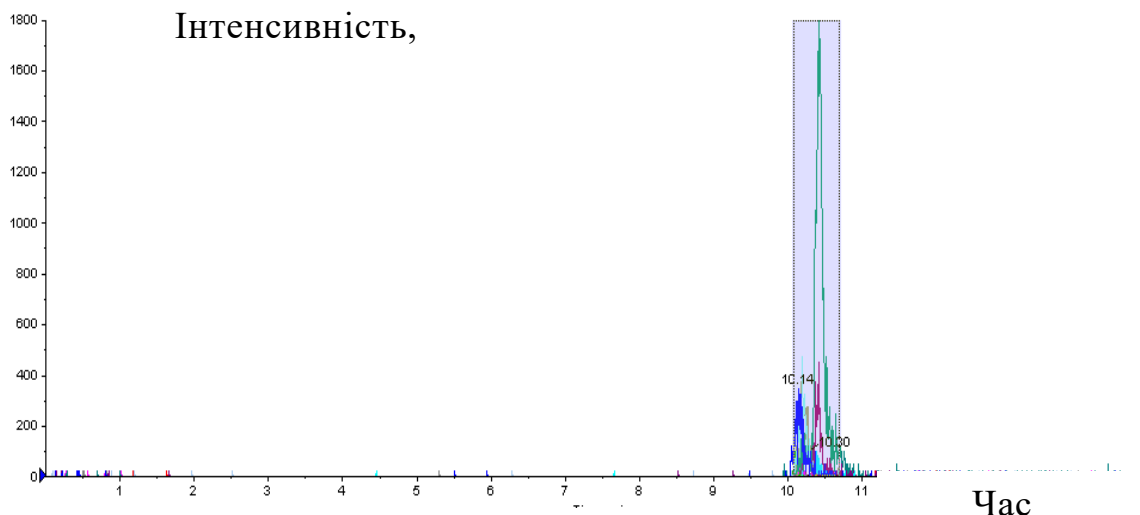


Рис. 3.11. Хроматографічний аналіз екстракту після лужного гідролізу (0,1% H_2SO_4) з яблук, збагачених 2,4-Д і МЦПА. Колонка: ChromSpher C18, прилад: Dionex Summit MSD-3200Q Trap Колонка ChromSpher C18 3 мкм, 4.6 x 5 мм. Рухома фаза градієнт - метанол/оцтова кислота 0-5 хв: 10/90 до 90/10, 12-15 хв: 10/90. Виявлення аналітів в умовах програмованого скринінгу

За допомогою аналітичних стандартів цільових аналітів та на основі часу утримання піків було ідентифіковано аналітичні сигнали (піки) цільових ксенобіотиків, результати яких наведено в таблиці 3.8.

Зазначимо, що метод рідинної мас-спектрометрії дозволяє отримувати хроматограми, що не перевантажені матричними піками (рисунок 3.11), при цьому зовнішній вигляд хроматограм відрізняється від тих, що отримані за допомогою методу газової мас-спектрометрії. Особливістю хроматографічного процесу вискоєфективної рідинної хроматографії є те, що для кожного зразка створюється відповідний програмний файл, в якому прописуються параметри роботи мас-спектрометра, що забезпечують збір і передачу аналітичних сигналів виключно від цільових аналітів. У застосованих методах кількісного аналізу

використовувалися калібрувальні залежності. Розрахунок середнього значення та похибки величини, отриманої при вимірюванні наведено в таблиці 3.8. Аналізуючи дані, представлені в таблиці 3.8, можна зазначити, що найбільш ефективно вилучення ксенобіотиків здійснюється зі зразків продукції рослинництва, в яких матриця містить слідові кількості жирів.

Таблиця 3.8

Вміст ксенобіотиків у рослинних екстрактах

Маркер	Вид екстрагенту	Кількість внесено, мкг/кг	Кількість визначено, мкг/кг	Кількість вилучено, %
Соняшник				
Беноміл	ацетонітрил з метанолом (4:1)	0,500±0,01	0,42±0,03	82,1±6
Ципродиніл		0,500±0,01	0,41±0,02	80,1±6
Дикват	метанольний розчин трифтороцтової кислоти	0,500±0,01	0,42±0,03	86,2±6
Салат				
Беноміл	ацетонітрил з метанолом	0,500±0,01	0,48±0,01	98,2±2
Ципродиніл		0,500±0,01	0,49±0,01	98,1±4
Дикват	метанольний розчин трифтороцтової кислоти	0,500±0,01	0,50±0,03	102,1±6
Яблука				
Беноміл	ацетонітрил з метанолом	0,50±0,01	0,49±0,02	96,2±2

Найбільш складним етапом підготовки проби до дослідження, а також з точки зору відсотка вилучення ксенобіотиків (таблиця 3.8), є процес отримання рослинної витяжки з насіння соняшнику. Хоча відсоток вилучення ксенобіотиків з насіння соняшнику є меншим порівняно з вилученням маркерів з листя салату та плодів яблук, процес підготовки проби насіння соняшнику є достатньо ефективним, оскільки середній відсоток екстракції штучно внесених ксенобіотиків перевищує 80% [93].

Варто зазначити, що на вміст ксенобіотиків у витяжках, отриманих з проб, збагачених аналітами, впливають температура проведення процесу та тривалість екстракції. Оптимальними умовами виявилися температура від 4°C до 25°C та тривалість дії екстрагенту від 5 до 25 хвилин.

Дослідження процесу вилучення ліпідofільних ксенобіотиків групи ПАВ з олієвмісних зразків продукції рослинництва та нерафінованої рослинної олії починалося з органолептичного та візуального аналізу. Ординарна олія-сирець має рідку консистенцію з механічними домішками, рівномірно розподіленими по об'єму зразка. Об'ємна частка домішок змінюється залежно від типу сировини та технології виготовлення олії.

Зовні олія-сирець є в'язкою, жовто-бурштиною субстанцією, а механічні домішки мають колір від світло-коричневого до темно-коричневого. Суміш здатна до розшаровування під час відстоювання за стандартних умов. Зразок об'ємом один літр, розміщений у мірному циліндрі, розшаровується протягом 120-550 годин. Час, необхідний для повного розшарування, залежить від розміру та масової частки домішок.

Застосування методу центрифугування при температурі $4.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, з подальшою вакуумною фільтрацією при кімнатній температурі ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), значно прискорює процес виділення домішок. Тривалість інтенсифікованого вилучення домішок з одного літру олії становить від 1 до 2,5 годин. Отриманий фільтрат олії надалі передається для дослідження вихідного вмісту ксенобіотиків за допомогою методу ВЕРХ/ФЛД (рис. 3.12).

За результатами хроматографічного аналізу (рис. 3.12) було встановлено, що всі зразки насіння соняшнику, зерна кукурудзи та олії-сирця, надані для дослідження, містять суміші поліциклічних ароматичних вуглеводнів, зокрема бензо(а)антрацену (БаА), бенз(б)флуорантену (БбФ) та хризену (Хр). Кількості ксенобіотиків, виявлені у досліджених зразках, наведено в таблиці 3.9.

З таблиці 3.9 видно, що зразки олії містять різні концентрації ксенобіотиків. Вміст аналізованих компонентів у кожному зразку є індивідуальним. Бензо(а)антрацен (БаА) є пріоритетним ксенобіотиком у зразках №3, №10, а

також у зразку №4, де його концентрація дорівнює концентрації хризену (Хр), і обидва ці компоненти мають більшу концентрацію, ніж інші складові суміші.

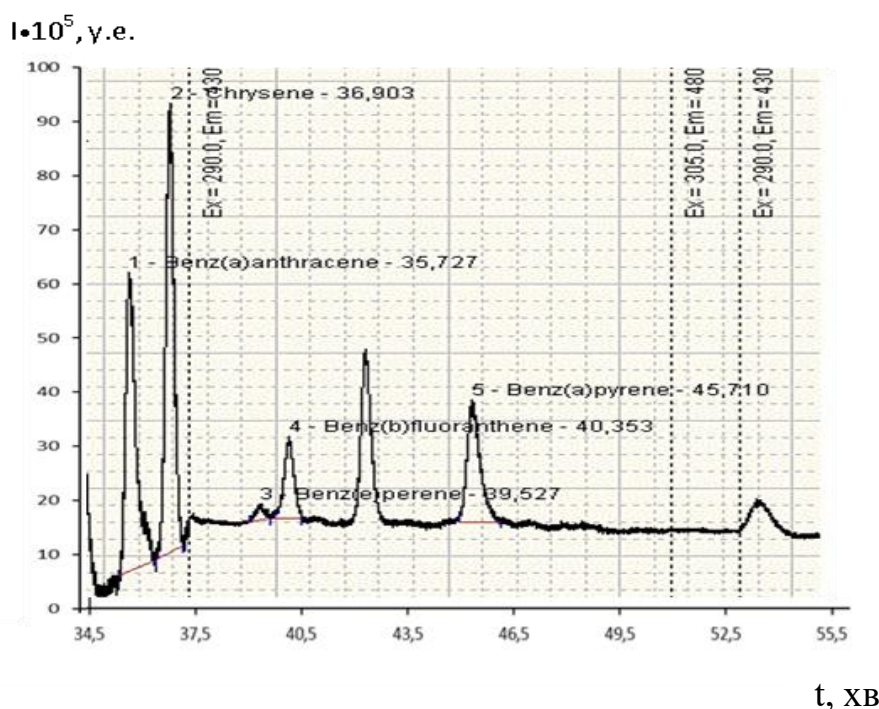


Рис. 3.12. Визначення ПАВ у субстанції: хроматографічний аналіз (Метод ВЕРХ/ФЛД, UltiMate 3000×2 Dual pump Dionex, SUPELCOSIL LC-PAH)

Таблиця 3.9

Вміст ПАВ у рослинних екстрактах

Порядковий номер зразка	Вміст ксенобіотиків, мкг/кг		
	БаА	БбФ	Хризен
№1	0.51±0.1	1.01±0.2	0.91±0.2
№2	2.70±0.3	1.89±0.2	2.42±0.4
№3	5.31±0.5	3.88±0.5	3.71±0.5
№4	5.91±0.6	5.92±0.6	4.1±0.6
№5	4.19±0.4	4.71±0.4	5.49±0.5
№6	7.31±0.7	7.80±0.8	8.32±0.8
№7	8.68±1.1	10.01±1.4	9.71±1.3
№8	11.51±1.8	9.42±0.8	9.91±1.4
№9	12.40±1.9	16.10±2.1	17.50±2.1
№10	7.32±0.5	7.81±0.8	8.30±0.8

Хризен є пріоритетним ксенобіотиком у зразку №9. Зразок №1 містить найменшу сумарну кількість ксенобіотиків порівняно з іншими зразками, оскільки соняшникова олія цього зразка не була контамінована поліциклічними ароматичними вуглеводнями. Цей зразок, з найменшим вмістом ПАВ, було обрано для подальших досліджень процесу сорбційного вилучення ПАВ. Штучне збагачення зразку №1 ксенобіотиками було здійснено, оскільки збагачення інших зразків не є доцільним, тому що високий вміст ПАВ у таких зразках перевантажує хроматографічну колонку, знижуючи її ефективність. Для апробації ефективності умов адсорбційного вилучення ПАВ були обрані зразки олії №2-10.

На основі зразку №1 було створено сім модельних систем у трьох паралелях, кожна з яких отримала номер-шифр для подальших досліджень. До перших п'яти модельних систем були додані аналітичні стандарти індивідуальних ПАВ для досягнення концентрації пріоритетного ксенобіотику на рівні 2.0 ± 0.2 мкг/кг. Штучне збільшення концентрації одного з ксенобіотиків, тобто створення системи з пріоритетним ксенобіотиком, було необхідним для вивчення закономірностей вилучення кожної зі сполук групи ПАВ. Початкові концентрації ПАВ у створених модельних системах вимірювались методом ВЕРХ/ФЛД, і отримані значення (C_0) наведені в таблиці 3.10.

З таблиці 3.10 видно, що штучно створений загальний вміст ксенобіотиків у дослідній серії зразків складає в середньому 2.6 ± 0.8 мкг/кг, за винятком сумішей з пріоритетним ксенобіотиком бенз(а)антраценом, для яких сумарний вміст ксенобіотиків становить 3.0 ± 1.2 мкг/кг.

До кожної пари паралельних проб було додано 1 г, 3.5 г, 6.5 г та 10 г активованого вугілля.

Процес вилучення ПАВ розпочався при постійному перемішуванні в термостаті, який підтримував температуру 25°C . Аліквоти масою 1.0 г з системи олія-сорбент відбирались кожні 30 хвилин для визначення залишкового вмісту ПАВ (сн). Отримані дані вмісту ПАВ використовувались для розрахунку питомої адсорбції (b) згідно формули 3.2:

$$b = \frac{m(c_0 - c_n)}{k} \quad (3.2)$$

де: m – маса зразка олії,

c_0 – вміст ПАВ в олії на початку дослідження,

c_n – рівноважна концентрація ПАВ в олії через певний проміжок часу,

k – маса активованого вугілля в екстракційній системі.

Таблиця 3.10

Концентрація ПАВ у модельних системах на основі олії-сирця

Зразок	Вміст ксенобіотиків (c_0), мкг/кг		
	БаА	БбФ	Хризен
№ 1А 1	2.0±0.4	1.0±0.2	0.9±0.2
№ 1 П 1	0.5±0.1	1.0±0.2	0.9±0.2
№ 1 Е 1	0.5±0.2	1.0±0.2	0.9±0.2
№ 1Ф 1	0.5±0.1	2.0±0.3	0.9±0.2
№ 1 Хр 1	0.5±0.2	1.0±0.2	2.0±0.2
№ 1А 2	2.0±0.2	1.0±0.3	0.9±0.2
№ 1 П 2	0.5±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1
№ 1 Е 2	0.5±0.1	1.0±0.1	1.0±0.2
№ 1Ф 2	0.5±0.1	2.0±0.2	0.9±0.1
№ 1 Хр 2	0.6±0.2	0.9±0.2	2.0±0.3

Рівноважна концентрація ПАВ в субстанції зменшувалась впродовж всього періоду дослідження та виходила на постійне значення. Ступінь вилучення ксенобіотиків (Γ) розраховано згідно формули 3.3:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_n)}{c_0} \quad (3.3)$$

де: c_0 – вміст ПАВ в олії на початку дослідження,

c_n – рівноважна концентрація ПАВ в олії через певний проміжок часу.

Відсоток вилучення ПАВ з олії ($w, \%$) розраховували за формулою 3.4:

$$w = 100 \% - \left(\frac{c_0 - c_n}{c_0} \cdot 100\% \right) \quad (3.4)$$

де: c_n – рівноважна концентрація ПАВ в олії через певний проміжок часу,
 c_0 – вміст ПАВ в олії на початку дослідження.

До кожного зразка масою 100 г було додано відповідні наважки активованого вугілля, в результаті чого було створено чотири екстракційні системи: система № С1 з 1 г сорбенту, система № С2 – з 3,5 г, система № С3 – з 6,5 г, система № С4 – з 10 г сорбенту. Залежність питомої сорбції від тривалості процесу при постійній температурі 25 °С та постійному перемішуванні зі швидкістю 200 обертів на хвилину представлена на рис. 3.13.

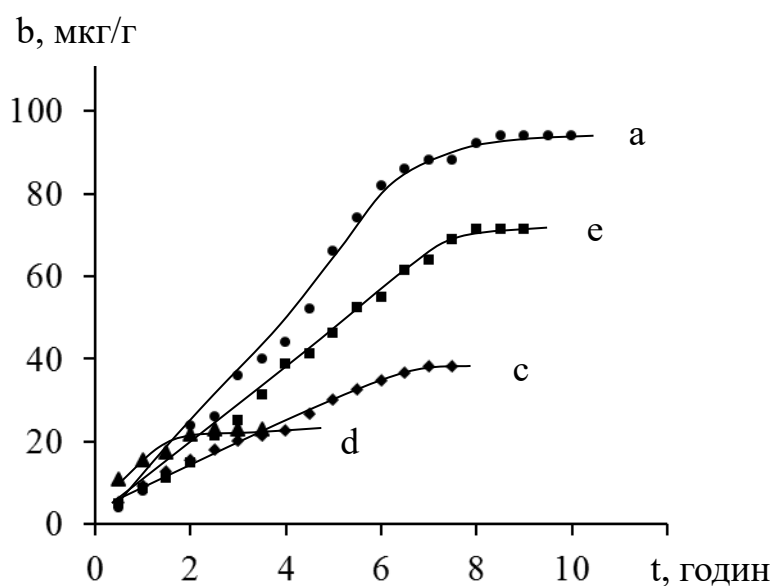


Рис. 3.13. Кінетика сорбції активованого вугілля: вплив часу та варіативної маси сорбенту. Варіативна складова – вміст активованого вугілля: а – 1 г, е – 3,5 г, с – 6,5 г, d – 10 г

Як видно з рис. 3.13, із збільшенням маси доданого сорбенту крива сорбції досягає плато за коротший час. Найшвидше вилучення ПАВ з олії відбулося при додаванні 10 г активованого вугілля, однак ця система показала найнижчий

показник питомої сорбції, що свідчить про низьку ефективність використання сорбенту в цій системі. Такий ефект можна пояснити наявністю незадіяних активних центрів сорбенту під час вилучення ксенобіотиків. Найвищий показник питомої сорбції був досягнутий у системі з найменшою кількістю сорбенту, а саме 1 г, проте ця кількість сорбенту дозволила вилучити лише 83% від початкової кількості ксенобіотиків, що є недостатнім для ефективної очистки зразка олії.

Початковий сумарний вміст ксенобіотиків 560 ± 80 нг, початкова маса субстрату 100 г, T 25°C, перемішування постійне (200 об/хв). Практично 99% ксенобіотиків з досліджених зразків олії було вилучено за допомогою сорбенту масою 3,5 г та більшою. Середня тривалість процесу вилучення ПАВ з одного зразка олії за використання 3,5 г активованого вугілля становить 8,5 годин. Під час дослідження закономірностей вилучення ПАВ зі штучно збагачених зразків, що містили різні пріоритетні ксенобіотики, було встановлено, що зменшення молекулярної ваги пріоритетного ксенобіотику вимагає більшої тривалості часу для досягнення повного вилучення ПАВ з олії (таблиця 3.11).

Таблиця 3.11

Вилучення ПАВ зі зразків № 1А 2 та № 1П 2 при 20°C (сорбент – 3,5 г активованого вугілля)

t, хв	зразок № 1А 2	30,0	90,0	180,0	360,0	420,0	450,0	480,0	510,0
w, %		5.4	14.1	24.5	52.1	75.2	86.5	93.4	100,0
t, хв	зразок № 1П 2	30,0	90,0	180,0	360,0	420,0	450,0	480,0	510,0
w, %		8.8	19.3	36.2	77.5	89.5	98.2	100,0	100,0

Як видно з таблиці 3.11, протягом перших 30 хвилин твердофазної екстракції із зразка № 1А2, що містить пріоритетний ксенобіотик бенз(а)антрацен ($M_{BaA} = 228$ моль/г), було вилучено 5,4% ксенобіотиків. Для

повного вилучення ПАВ з цього зразка необхідно 510 хвилин. Динаміка вилучення ксенобіотиків для зразка з пріоритетним вмістом ксенобіотика з молекулярною масою 252 моль/г залишається більшою протягом усього процесу порівняно з зразком, що містить пріоритетний ксенобіотик з молекулярною масою 228 моль/г. Загальний час контакту фаз олія-активоване вугілля для повного вилучення ПАВ зі зразка № 1П2 становить 480 хвилин, що на 30 хвилин менше, ніж для попереднього зразка. Оптимальні умови процесу сорбції були досягнуті при стандартних умовах навколишнього середовища, постійному перемішуванні зі швидкістю 200 обертів за хвилину. Співвідношення маси сорбенту до маси олії змінюється залежно від загального вмісту ксенобіотиків: для кожних 560 ± 80 нг ксенобіотиків групи ПАВ необхідно додавати 1 г активованого вугілля, а середній час сорбції становить 510 ± 30 хвилин.

Встановлено, що вміст води та природних ліпідів у складі дослідного зразка рослинної продукції визначає гідродинамічний режим процесу екстракції ксенобіотиків. Структурні характеристики ксенобіотиків та їх фізико-хімічні параметри визначають склад екстрагенту, необхідного для вилучення певного набору аналітів із гомогенізованого рослинного матеріалу.

Дослідження показало, що суміш ацетонітрилу з метанолом є універсальним екстрагентом для широкого спектра ксенобіотиків, за винятком сполук групи ПАВ, для екстракції яких слід використовувати хлороформ. Молекули пестицидів, що містять кислотні та основні функціональні групи, екстрагуються з рослинної витяжки лише за умови наявності іоногенних сполук, які пригнічують дисоціацію функціональних груп пестицидів, створюючи молекулярні форми ксенобіотиків у гомогенізаті.

Співвідношення компонентів екстракційної системи (сировина-екстрагент) змінюється в залежності від агрегатного стану гомогенізованого матеріалу: для зерна хлібних злаків оптимальне співвідношення сировини до екстрагента становить 1:20, для насіння олійних культур при екстракції пестицидів – 1:20, а при екстракції ПАВ – 1:15. Для плодово-овочевої продукції,

за винятком листових салатів всіх сортів і силосу, це співвідношення складає 1:10, для листових салатів – 1:5.

Активоване вугілля виявилось ефективним сорбентом для вилучення поліциклічних ароматичних вуглеводнів з соняшникової олії. Масова частка сорбенту в екстракційній системі залежить від початкового рівня контамінації олії ксенобіотиками. За оптимальних умов вилучення ($T=25^{\circ}\text{C}$, перемішування 200 ± 5 обертів за хвилину) 1 г сорбенту дозволяє вилучити 560 ± 80 нг ксенобіотиків групи ПАВ з олії.

Отримана матриця соняшникової олії може бути використана для створення робочих розчинів аналітичних стандартів ПАВ, модельних систем для міжлабораторних порівнянь, калібрувальних досліджень та випробувань продукції рослинництва на вміст ПАВ за допомогою методу ВЕРХ/ФЛД.

Окрім практичного застосування отриманої матриці, ця методологія може бути використана для залучення студентів, аспірантів та стажерів до виконання досліджень, оскільки процеси вилучення ксенобіотиків із рослинного матеріалу та спостереження за їх вмістом є корисним навчальним матеріалом для освоєння розрахунків вмісту ксенобіотиків у лабораторних пробах. Цей процес також допомагає вирішити питання роботи з хроматографічними системами та вибору робочих параметрів.

Таким чином, процеси хроматографічного аналізу та їх результати взаємопов'язані з іншими етапами досліджень, що відображені в блок-схемах методології та сприяють отриманню матриць рослинних матеріалів олійних культур, а також підготовці майбутніх фахівців лабораторії.

3.3. Лабораторний аналіз та контроль ксенобіотиків групи цільових аналітів у досліджуваних зразках

У процесі лабораторного контролю безпечності продукції рослинництва визначається перелік заборонених до використання пестицидів, які належать до стійких органічних забруднювачів навколишнього середовища. Дослідження

ксенобіотиків здійснюється у зразках продукції, вирощеної за класичними технологіями із застосуванням пестицидів, відповідно до санітарно-гігієнічних норм і методик, що регламентовані чинними нормативними документами [94, 95].

З огляду на те, що перелік пестицидів постійно оновлюється, стандартизовані методи лабораторного контролю часто не охоплюють нових сполук. У зв'язку з цим у різних країнах світу застосовуються інноваційні підходи, розроблені провідними науковими установами. Особлива увага приділяється моніторингу хлорорганічних пестицидів (альдрин, хлордан, ліндан, ДДТ), заборонених до використання у багатьох країнах, які залишаються обов'язковими об'єктами контролю [92].

Сучасні методики розробляються та тестуються як на модельних системах, так і на цільових зразках із різним хімічним складом. Це дозволяє дослідникам вивчати вплив фізико-хімічних факторів, включно з тими, що пов'язані із залишковими кількостями нових компонентів засобів захисту рослин та агрохімікатів. Окрему складність становлять компоненти, хімічний склад яких частково або повністю не розкривається виробниками [90].

Серед інструментальних методів дослідження особливе місце займають хроматографічні підходи, які дозволяють не лише розділяти складні суміші, але й визначати кількісний вміст аналітів. Для попереднього аналізу хімічного складу рослинних об'єктів також використовуються спектроскопічні методи, які доповнюються хроматографією та мас-спектрометрією для точнішого визначення параметрів.

Кожна методика має чіткі межі застосування, включно з переліком визначених аналітів, лімітами кількісного вимірювання, похибками та невизначеностями вимірювання. Лабораторії, які впроваджують такі методики, забезпечують контроль якості досліджень, беручи участь у міжлабораторних порівняльних випробуваннях для підтвердження кваліфікації та відповідності отриманих результатів [96].

Впровадження нових методик у лабораторну практику починається з їхньої апробації та оптимізації умов для всіх етапів процесу, зокрема екстракції ксенобіотиків і подальшого інструментального аналізу хроматографічними методами. Для забезпечення репрезентативності результатів у дослідженнях використовується щонайменше кілька десятків зразків. Хімічний склад природних компонентів продукції рослинництва залежить від багатьох факторів, таких як сорт, погодні умови чи тип ґрунту, і є відносно передбачуваним. Натомість хімічний склад ксенобіотиків може суттєво варіювати: від нормованого вмісту залишкових кількостей дозволених речовин до виявлення заборонених або нових нелегальних компонентів.

Методи екстракції, які застосовуються на етапі підготовки проб, є ключовими для отримання достовірних результатів. Ці методи використовуються як у стандартизованих процедурах, так і в авторських методиках, розроблених різними науковими колективами [43,93,96-98]. Кожен метод екстракції має свої особливості й дозволяє отримати рослинні витяжки з унікальним хімічним складом.

Для дослідження складу таких витяжок широко використовуються інструментальні методи, як-от високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) зі спектрофотометричними або мас-спектрометричними детекторами, а також спектрофотометричні методи. Хоча ВЕРХ є більш інформативним і забезпечує точність та швидкість аналізу, він потребує дорогого спеціалізованого обладнання. Спектрофотометричні методи, хоч і більш доступні, мають значні обмеження, зокрема високу межу кількісного вимірювання, що робить їх непридатними для аналізу залишкових кількостей ксенобіотиків [97,98].

Одним із ключових етапів лабораторного аналізу є отримання рослинної витяжки або екстракту цільових аналітів. Загальноприйнятими є межі вилучення пестицидів у діапазоні 80–120%. Згідно з дослідженнями, фізико-хімічні властивості ксенобіотиків, такі як логарифм коефіцієнта розподілу у системі октанол/вода ($\log P_{ow}$), діелектрична проникність і дипольний момент,

впливають на їх вилучення. Ці закономірності підтверджені експериментально [99].

Процес хроматографічного аналізу також піддається впливу матричного ефекту, який може змінювати аналітичний сигнал ксенобіотика на хроматограмі [100]. Кожен етап методики впливає на кінцевий результат, а якісне виконання екстракції визначає достовірність отриманих даних. Для зменшення похибки інструментальних вимірювань необхідно проводити статистичний аналіз отриманих результатів під час апробації методики.

Важливим етапом аналізу є порівняння отриманого вмісту ксенобіотика з допустимими значеннями, визначеними нормативними документами, із врахуванням похибки вимірювання. В Україні такі норми регламентовані ДСанПіНу 8.8.1.2.3.4-000-2001 «Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів» [50]. Водночас Європейський Союз застосовує Regulation (EC) No 396/2005, який встановлює максимальні рівні залишків пестицидів у продуктах рослинного й тваринного походження.

Аналіз нормативної документації дає можливість оцінити відповідність продукції чинним стандартам і забезпечити виконання положень законодавства України, зокрема Законів України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» та «Про безпечність та гігієну кормів». Ці закони регламентують впровадження європейської моделі системи гарантування безпеки і якості харчових продуктів, що базується на принципах аналізу ризиків і контролю критичних точок виробництва (НАССР). Ця система охоплює операторів ринку кормів, які здійснюють виробництво, обіг та використання кормів [101].

Таким чином, лабораторний контроль вмісту ксенобіотиків повинен забезпечувати аналіз широкого спектра таких сполук у зразках продукції рослинництва. На сьогодні ефективний лабораторний контроль розглядається як ключовий інструмент забезпечення безпеки і якості харчових продуктів та кормів у всьому світі. В Україні триває гармонізація нормативної бази і законодавства з європейськими стандартами, що зумовлює необхідність розвитку методології

лабораторного контролю відповідно до нових викликів і завдань у сфері аналізу ксенобіотиків.

Розроблена методологія дозволяє здійснювати вимірювання залишкових кількостей пестицидів у зразках продукції рослинництва, зокрема плодах томатів. Методологія включає три основні етапи.

На першому етапі з гомогенізованого зразка плодів томатів вилучається рослинна витяжка, яка містить цільові ксенобіотики. У системі «органічний розчинник – водно-сольовий розчин (рослинна витяжка) – гомогенізований зразок» відбувається перерозподіл компонентів під впливом різних фізико-хімічних факторів, що сприяють інтенсифікації екстракції. Оптимальними умовами екстракції вважаються ті, що забезпечують максимальне переведення ксенобіотиків в органічний шар. Разом із цільовими пестицидами можливе вилучення коекстрактивних речовин. На основі отриманої витяжки здійснюється приготування робочих розчинів, придатних для подальшого інструментального аналізу. На фінальному етапі проводиться кількісне визначення залишкових кількостей ксенобіотиків за допомогою сучасних методів інструментального аналізу, таких як високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ).

Оптимізація кожного етапу, зокрема процесу екстракції, є важливою для забезпечення точності та достовірності отриманих результатів. У результаті створення такої методології можливо ефективно аналізувати вміст залишкових кількостей пестицидів у продукції рослинництва, забезпечуючи виконання вимог нормативної документації та підвищуючи рівень безпеки харчових продуктів.

Як можна бачити з таблиці 3.12 до рослинної витяжки екстрагуються 22 хімічні сполуки, хімічний склад коекстрактивних речовин не досліджувався, оскільки коекстрактивні сполуки виокремлюються з рослинної витяжки за допомогою методів твердофазної та рідинно-рідинної екстракції. Рослинна витяжка пестицидів досліджується хроматографічними методами згідно із умовами методики, розробленої для кількісного вимірювання певної групи аналітів у продукції рослинництва.

Як свідчать дані таблиці 3.12, до складу рослинної витяжки екстрагуються 22 хімічні сполуки. Детальний хімічний склад коекстрактивних речовин не досліджувався, оскільки вони ефективно видаляються із рослинної витяжки за допомогою методів твердофазної (ТФЕ) та рідинно-рідинної екстракції (РРЕ).

Таблиця 3.12

Кількісне визначення цільових пестицидів: межа чутливості та похибка вимірювання (N=3, n=10, P=0.95)

Сполука	Нижня межа, мг/кг	Похибка вимірювання, %	Сполука	Нижня межа, мг/кг	Похибка вимірювання, %
диметоморф	0.01	9.4	тебуконазол	0.01	9.2
дифеноконазол	0.01	9.1	тіаклоприд	0.01	9.76
метоміл	0.01	10.1	тербутилазин	0.01	9.2
металаксил-м	0.01	9.1	флудиоксоніл	0.01	9.6
манкоцеб	0.01	9.5	фамоксадон	0.01	9.2
лямбда-цигалотрин	0.01	9.4	флуазифоп-п-бутил	0.01	9.8
метрибузин	0.01	10.0	хілазофоп-п-етил	0.01	9.7
s-метолахлор	0.01	9.6	хлорпірифос	0.01	9.4
дельтаметрин	0.01	9.4	римсульфурон	0.01	10.0
азоксистробін	0.01	9.7	піраклостробін	0.01	9.1
диметоат	0.01	9.2	тіаметоксам	0.01	10.1

Дослідження рослинних витяжок пестицидів проводилося із застосуванням хроматографічних методів, відповідно до умов методики, розробленої для кількісного аналізу визначених груп аналітів у продукції рослинництва.

Згідно з таблицею 3.12, нижня межа визначення залишкових кількостей пестицидів для різних хімічних груп становить 0,01 мг/кг, при цьому похибка

вимірювання не перевищує 10%. Порівняння величини нижньої межі визначення аналітів із допустимими нормами їх вмісту у плодах томатів [35,94] та продуктах їхньої переробки свідчить про здатність методики ефективно контролювати ці показники безпечності. Верхня межа визначення залишків пестицидів, зазначених у таблиці 3.12, становить 1,0 мг/кг, при цьому похибка вимірювання не перевищує 4%.

Для перевірки спроможності методики визначати пестициди у присутності інших ксенобіотиків, а також у випадках неповного очищення рослинної витяжки від коекстрактивних речовин, проведено аналіз таких об'єктів:

- рослинних витяжок, що не містять аналітів (три паралельні холості проби);
- модельних систем;
- штучно збагачених пестицидами зразків плодів томатів із різними варіаціями хімічного складу аналітів і коекстрактивних сполук (таблиця 3.13).

Результати проведених досліджень підтвердили здатність методики забезпечувати точне визначення пестицидів навіть у складних матрицях, що містять значну кількість коекстрактивних речовин, а також її відповідність вимогам для контролю безпечності продукції рослинництва.

Як видно з таблиці 3.13, середні значення очікуваних концентрацій узгоджуються, в межах похибки, із внесеними рівнями вмісту ксенобіотиків у зразки. Проведена апробація підтвердила, що робочий діапазон вимірювання залишкових кількостей пестицидів становить від 0,01 мг/кг до 1,0 мг/кг. Вилучення ксенобіотиків із зразків забезпечується з мінімальним відсотком 80% і максимальним 110%, а похибка вимірювання не перевищує 10%, з тенденцією до зниження в діапазоні концентрацій аналітів від 0,5 мг/кг до 1,0 мг/кг. Значення коефіцієнта варіації у визначенні вмісту пестицидів становлять від 2% до 5%.

Дані таблиці 3.13 отримані на основі хроматограм, зареєстрованих при співвідношенні сигнал:шум = 6:1. Використані методи мас-спектрометрії газової і рідинної хроматографії продемонстрували високу селективність. У методі рідинної хроматографії застосовано селективний режим збору іонів, а в газовій мас-спектрометрії реалізовано функцію очищення спектрів і принцип мас-

фрагментації, що дозволило ідентифікувати цільові аналіти за характеристичними мас-йонами, отриманими при електронній іонізації (70 eV), у поєднанні з часом утримування, співставленим із аналітичними стандартами.

Таблиця 3.13

**Діапазон внесеної кількості пестицидів та метрологічні характеристики
встановленої величини вмісту**

Сполука	Внесено, мг/кг	Метрологічні характеристики встановленої величини вмісту			
		X_{CP}	CV, %	Вилучення, %	Похибка, %
Азоксистробін	0.010	0.02	3.7	90,0-110,0	10,0
	0.050	0.03	2.6	80,0-100,0	10,1
	1.000	0.96	3.1	95,0-101,0	3.2
Диметоморф	0.010	0.01	4.1	92,0-108,0	8,1
	0.050	0.05	3.2	90,0-110,0	10,0
	1.000	0.97	3.6	92,0-100,0	4,1
Тебуконазол	0.010	0.01	4.1	90,0-100,0	10,0
	0.050	0.05	3.9	90,0-100,0	10,1
	1.000	0.91	4.6	84,0-98,0	6,1
Хлорпірифос	0.010	0.01	3.1	90,0-100,0	10,1
	0.050	0.05	3.8	90,0-100,0	10,1
	1.000	0.91	3.2	87,0-93,0	6.4

Проведено хроматографічний аналіз 53 зразків плодів томатів, 5 зразків томатної пасти та 10 зразків томатного соку. У 47 зразках плодів томатів не було виявлено пестицидів, що відповідають цільовим сполукам за часом утримування та мас-спектрами піків. У більшості зразків продукції залишки пестицидів були відсутні.

За результатами хроматографічного контролю вміст пестицидів у виявлених зразках був співставлений із допустимими нормами, встановленими ДСанПіН України 8.8.1.2.3.4-000-2001. У томатній пасті виявлено від одного до чотирьох пестицидів у кількостях, що не перевищували гігієнічних нормативів.

У зразку плодів томатів виявлено п'ять пестицидів (таблиця 3.14), інші хімічні сполуки пестицидного характеру не були ідентифіковані.

Таблиця 3.14

Перелік пестицидів та їх залишковий вміст у досліджуваних зразках томатів

Найменування	Визначено, мг/кг	Норми [3]	Норми [1]
Азоксистробін	0.010	не нормується	0.30
Дельтаметрин	0.010	0.30	0.30
Диметоморф	< 0.010	не нормується	0.10
Піраклостробін	< 0.010	0.30	0.30
Металаксил-М	0.010	0.040	0.20

В усіх зразках томатної пасти та плодів томатів, зазначених у таблиці 3.14, ідентифіковано диметоморф. Диметоморф є діючою речовиною фунгіцидів, що використовуються для захисту овочевих культур (зокрема, томатів, картоплі, огірків, цибулі, винограду) від комплексу хвороб. Згідно з рекомендаціями, обприскування рослин диметоморфом здійснюється профілактично або на ранніх стадіях розвитку захворювання з інтервалом між обробками від 7 до 14 днів протягом вегетаційного періоду.

Диметоморф не застосовується як монопрепарат, а входить до складу двох-трикомпонентних пестицидних засобів у комбінації з манкоцебом, піраклостробіном, металаксилом або аметоктрадином. Манкоцеб є нестабільним у навколишньому середовищі й швидко гідролізується (від кількох годин до трьох діб) за умов кислотного або лужного середовища, що ускладнює виявлення його залишкових кількостей у зразках через кілька днів після обробки рослин. Натомість залишкові кількості піраклостробіну та металаксилу-М, які були виявлені у продукції, свідчать про їхню стійкість у навколишньому середовищі та неспроможність розкладатися за умов пастеризації.

Аналіз отриманих даних свідчить, що застосування препаратів відповідало інструкціям, і допустимі норми внесення не були перевищені. Виявлені залишкові кількості пестицидів були меншими за встановлені гігієнічні нормативи.

У межах дослідження було застосовано методику вимірювання залишкових кількостей пестицидів, які залишаються у плодах томатів після обробки засобами захисту рослин. Робочий діапазон вимірювання становить 0,010–1,00 мг/кг. Відсоток вилучення пестицидів зі зразків до рослинної витяжки варіював у межах 80,0–110,0%, а коефіцієнт варіації не перевищував 5,0%. Стабільність методики підтверджена протягом шести місяців у серії внутрішньолaboratorних досліджень референтних зразків.

Методика апробована на 53 зразках плодів томатів, 5 зразках томатної пасти та 10 зразках томатного соку. Виявлено слідові кількості кількох цільових пестицидів у одному зразку плодів томатів та п'яти зразках томатної пасти. Вміст пестицидів не перевищував встановлені гігієнічні нормативи.

Аналіз також охопив вивчення ксенобіотиків, таких як ізомери гексахлорциклогексану (ГХЦГ), альдрин, гексахлорбензол, гептахлор, дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ) та його метаболіти, а також поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАУ), зокрема антрацен (БаА), хризен (Хр) і бенз(б)флуорантен (БбФ). Дослідження проводилися на модельних системах та зразках поверхневих вод сільськогосподарського призначення.

Згідно зі стандартизованими методиками ДСТУ ISO 6468-2002 та ДСТУ ISO 17993:2008, екстракція ксенобіотиків здійснювалася із попередньо фільтрованих проб, підготовлених за ISO 5667. Було встановлено, що масова концентрація зважених речовин у воді варіювала від 90 ± 10 мг/л до 2800 ± 50 мг/л залежно від сезону, погодних умов і технологічних процесів [87].

Зважені речовини, які сорбують ксенобіотики, формуються внаслідок фізико-хімічних процесів у водоймах. Однак, стандартизовані методики мають низку недоліків, зокрема втрати аналітів під час багатостадійного екстракційного процесу.

На основі встановлених закономірностей екстракційного вилучення ксенобіотиків ПАУ запропоновано модифікацію методик ДСТУ ISO 6468-2002 та ДСТУ ISO 17993:2008. Удосконалена схема підготовки проб і хроматографічного аналізу екстрактів наведена на рис. 3.14.

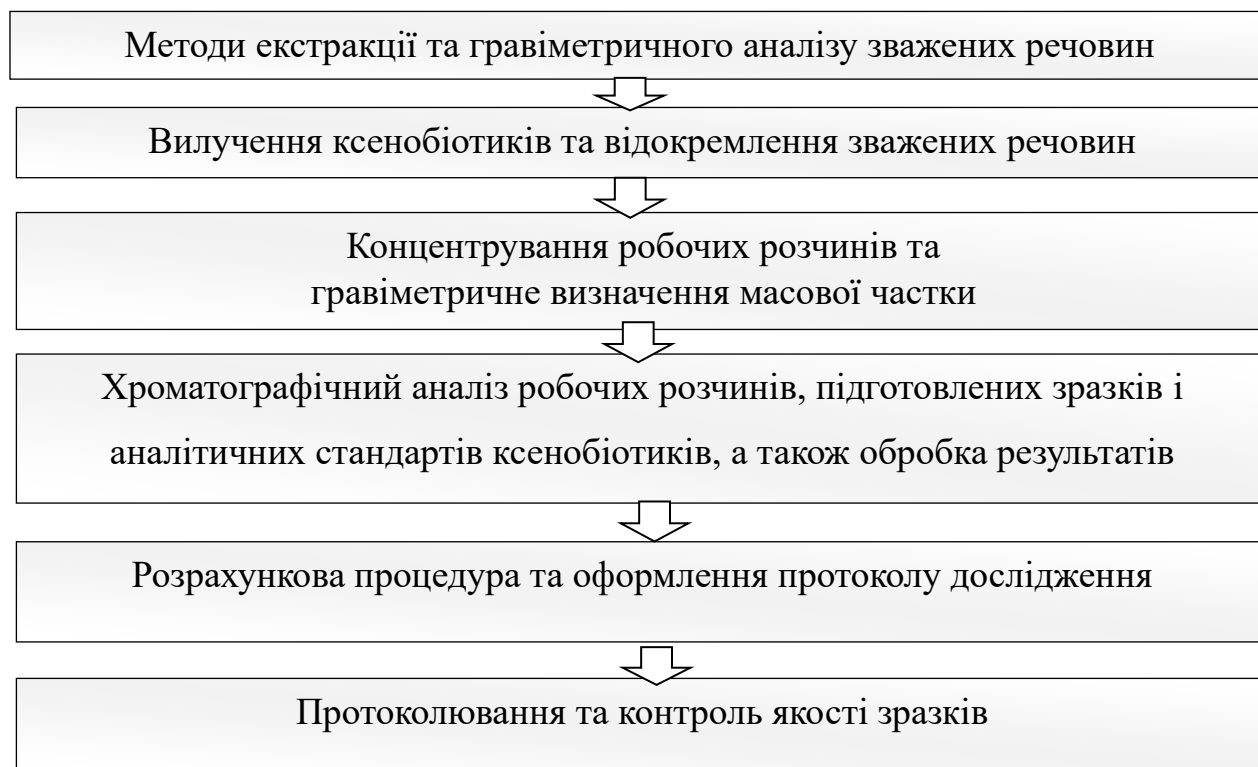


Рис. 3.14. Схема методології лабораторного контролю ксенобіотиків у водних зразках із зваженими речовинами

Для визначення робочого діапазону концентрацій модифікованої методики дослідження були проведені на модельних системах та пробах поверхневої води, збагачених стандартними розчинами ксенобіотиків групи хлорорганічних пестицидів (ХОП) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАУ).

Результати перевірки методики наведені в таблиці 3.15. Нижня межа виявлення ксенобіотиків групи ХОП у фільтрах проби води становить 0,1 мкг/дм³, а у зважених речовинах – 0,1 нг/г. Для ксенобіотиків групи ПАУ встановлений діапазон визначення варіює від 0,1 до 2,5 нг/г.

Аналізуючи межі визначення речовин групи ХОП у порівнянні з їхніми гранично допустимими концентраціями (ПДК) у воді, що становлять від 0,4 до

20 мкг/дм³ [40], встановлено, що запропонована методика забезпечує кількісне визначення ксенобіотиків у воді на рівні ПДК та вище (від 2,5 нг/г). Для проведення аналізу достатньо об'єму води менше 1 дм³. Крім того, методика дозволяє виявляти слідові кількості ксенобіотиків у зв'язаних речовинах.

Отримані результати дають можливість прогнозувати рівень вторинного забруднення води при руйнуванні небезпечних речовин та емісії ксенобіотиків у водні об'єкти.

На рисунку 3.15 представлені хроматограми екстрактів ксенобіотиків групи ПАУ, отримані із зразків поверхневої води. Зразки були збагачені сумішшю аналітичних стандартів, бенз(б)флуорантену (БбФ), хризену (Хр) та бенз(а)антрацену (БаА) (рис. 3.15-а), а також зваженими речовинами (рис. 3.15-б).

Параметри, що визначають робочий діапазон методики та відсоток вилучення ксенобіотиків із аналізованих зразків, наведені в таблиці 3.15. Згідно з отриманими даними, нижня межа виявлення ксенобіотиків групи поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у фільтраті проб води становить 0,005 мкг/дм³, а у зважених речовинах – 0,005 нг/г. Діапазон визначення вмісту ксенобіотиків групи ПАВ у воді та зважених речовинах варіює від 0,005 до 0,05 мкг/дм³.

Аналізуючи межі кількісного визначення ксенобіотиків групи ПАВ із врахуванням гранично допустимої концентрації, а також результати лабораторного контролю зразків поверхневої води, представлені в таблиці 3.15, встановлено, що запропонована методика є ефективною для контролю показників безпечності води.

Використання даної методики дозволяє забезпечити точний аналіз поверхневої води для виявлення та кількісного визначення ксенобіотиків груп ПАВ та ХОП у фільтраті та водному розчині. Це сприяє більш повному контролю за рівнем забруднення води і допомагає оцінювати екологічні ризики, пов'язані із наявністю небезпечних речовин.

Таблиця 3.15. Підсумки атестації та верифікації розробленої методики (n=10, P=0.95)

Аналіт	Фільтрат				Зважені речовини			
	Внесено мкг/дм ³	Вилучено		S _r , %	Внесено нг/г	Вилучено		S _r , %
		С, мкг/дм ³	г, %			С, нг/г	г, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
α-ГХЦГ	0.100	0.120±0.01	120.0	7.68	0.100	0.12±0.01	120.1	8.32
	2.500	2.400±0.21	95.0	8.75	2.500	2.35±0.20	95,0	8.58
β-ГХЦГ	0.100	0.120±0.01	121.0	9.03	0.100	0.10±0.01	100.0	10.11
	2.500	2.550±0.25	101.0	8.62	2.500	2.45±0.34	91.0	8.92
γ-ГХЦГ	0.100	0.120±0.01	121.0	7.95	0.100	0.11±0.01	110.0	10.75
	2.500	2.480±0.22	98.2	8.11	2.500	2.45±0.24	91.0	8.24
δ-ГХЦГ	0.100	0.120±0.01	121.0	7.75	0.100	0.10±0.02	110.0	10.54
	2.500	2.500±0.18	100.0	8.98	2.500	2.48±0.52	98.6	8.22
Альдрин	0.100	0.120±0.01	120.1	9.62	0.100	0.11±0.01	100.0	11.28
	2.500	2.43±0.14	97.3	8.90	2.500	2.48±0.28	99.6	8.42
Гептахлор	0.100	0.100±0.01	100.0	7.69	0.100	0.10±0.01	110.1	12,04
	2.500	2.470±0.12	98.7	8.94	2.500	2.47±0.29	96.8	8,35

продовження таблиці 3.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гексахлорбензол	0.100	0.11±0.02	120.1	7,75	0.100	0.10±0.02	110.1	9.55
	2.500	2.52±0.18	101.1	8.14	2.500	2.42±0.28	97.1	8.42
ДДЕ	0.100	0.11±0.01	100.2	10.62	0.100	0.11±0.01	100.1	12.46
	2.500	2.51±0.28	100.0	8.32	2.500	2.41±0.31	96.7	8.61
ДДД	0.100	0.11±0.01	100.0	11.71	0.100	0.11±0.01	100.0	11.64
	2.500	2.43±0.16	98.1	8.35	2.500	2.48±0.22	99.5	8.35
ДДТ	0.100	0.11±0.00	100.0	11.98	0.100	0.10±0.02	100.0	12.14
	2.500	2.45±0.10	98.3	8.94	2.500	2.46±0.36	98.7	8.69
БбФ	5.00	4.5±0.4	92.2	10.85	5.00	5.1±0.2	100.0	4.94
	50.00	49.1±2.5	98.2	4.55	50.00	50.7±5.8	101.7	9.44
БаА	5.00	5.1±0.2	104.1	5.78	5.000	4.4±0.5	96.1	10,45
	50.00	50.3±2.0	101.1	4.15	50.00	51.5±3.5	102,7	5,23
Хр	5.00	4.6±0.4	94.1	10.25	5.00	48±0.4	98.0	8.32
	50.00	51.1±4.5	102.5	8.95	50.00	52.1±5.0	104.7	10.22

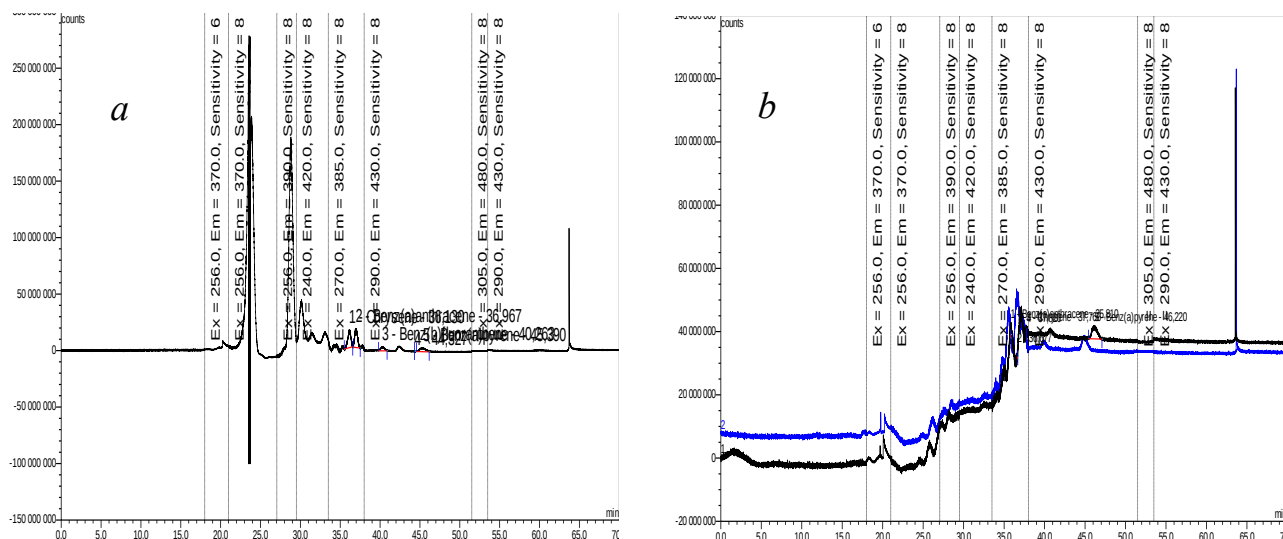


Рис. 3.15. Хроматограма екстракту ксенобіотиків із фільтрату (а) та зважених речовин (б), виділених із поверхневої води, збагаченої сумішшю аналітичних стандартів ПАВ (СПАВ = 0,005 мкг/дм³). Метод: ВЭЖХ/ФЛД, прилад Dionex UltiMate 3000 × 2, подвійний насос, колонки Supelcosil LC-PAH, градієнтне елюювання (ізопропанол-ацетонітрил-деіонізована вода)

Таблиця 3.16

Рівень ксенобіотиків у поверхневій воді (n=10, P=0.95)

Зразок	№ 1	№ 2	№ 3
СзВаж. Р-ни, МГ/Л	1900,0	2100,0	2800,0
Фільтрат			
ДДЕ, мкг/дм ³	-	<0.100	<0.100
ДДД, мкг/дм ³	<0.100	0.26±0.021	0.14±0.010
Хр, мкг/дм ³	<0.0050	0.0055± 0.0001	<0.0050
Зважені речовини			
ДДЕ, нг/г	-	<0.100	<0.100
ДДД, нг/г	<0.100	0.121±0.07	<0.100
Хр, нг/г	<0.0050	<0.0050	<0.0050

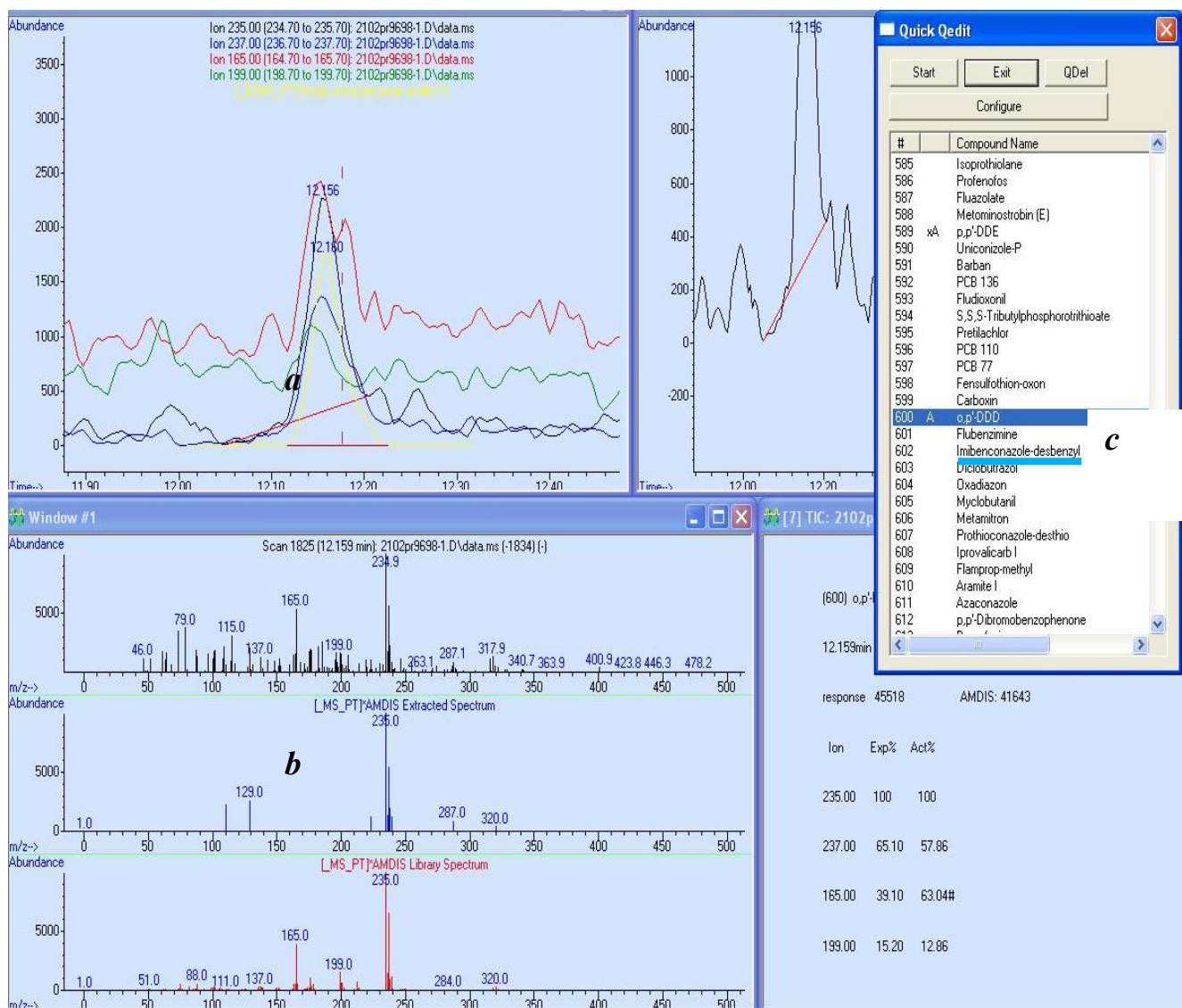


Рис. 3.16. Фрагмент хроматограми екстракту ксенобіотиків із аналітичним сигналом пестициду ДДД (а), мас-спектр ДДД (б) і перелік аналітів із зафіксованим вмістом ДДЕ (с). Метод: ГХ/МС (DRS Scan/Sim), Agilent Technologies 7890-MSD 5975C, колонка HP-5 MS (15 м × 0,25 мм, ID × 0,25 мкм), ПФ – гелій (60,7 кПа), Full Scan (45–500 а.е.м), бібліотека NIST 0.5

Згідно з даними таблиці 3.16, проаналізовані зразки поверхневої води містять залишкові кількості ксенобіотиків, причому ці речовини сорбуються та утримуються зваженими частинками. Встановлено, що ксенобіотики нерівномірно розподіляються між дисперсійним середовищем і дисперсною фазою (зваженими речовинами). Зважені речовини накопичуються у воді

епізодично, при цьому їх хімічний склад має, ймовірно, випадковий характер. Для кращого розуміння цих процесів необхідні подальші дослідження, які дозволять вивчити вплив фізико-хімічних параметрів на розподіл ксенобіотиків та оцінити залежність вмісту ксенобіотиків групи ПАВ та ХОП від складу зважених речовин.

Результати хроматографічного аналізу ПАВ та ХОП у екстрактах, отриманих з вище зазначених зразків, представлені на рис. 3.16. Як видно з цього рисунку, за допомогою методу газової хроматографії і мас-спектрометрії були досліджені залишкові кількості метаболітів, серед яких виявлено метаболіти забороненого для використання пестициду.

Подальшим етапом досліджень стали ліпидовмісні зразки продукції рослинництва, зокрема насіння олійних культур та олії. Продовжуючи дослідження, розпочаті у попередньому році, було встановлено, що оптимальні умови екстракції ксенобіотиків дозволяють досягти точного вимірювання сумарного вмісту ПАВ та окремих ХОП у зразках без попередньої очистки зразків активованим вугіллям.

Отже, метод хроматографії, з урахуванням фізико-хімічних умов екстракції та методології інструментального контролю, є ефективним інструментом для детекції цільових аналітів — ксенобіотиків групи пестицидів та поліциклічних ароматичних вуглеводнів — в гідрофільних та ліпідоефільних матрицях зразків продукції рослинництва.

3.4. Аналітичний контроль і визначення ксенобіотиків, які не є цільовими аналітами

Враховуючи можливу наявність у складі зразків продукції рослинництва сполук нових поколінь пестицидів, які можуть впливати на безпеку харчових продуктів, у роботі досліджувалися скринінгові можливості запропонованої методології для виявлення небезпечних речовин, базуючись на відомих хроматографічних параметрах. У цьому контексті важливими залишаються

умови екстракції, що забезпечують ефективне вилучення ксенобіотиків, при цьому сполуки матриці не знижують вплив на розподіл аналітів у системі зразок-витяжка. Для досягнення необхідних умов екстракції зразки охолоджували до температури, що дозволяла зберегти текучість проби і одночасно забезпечити осідання на стінках полімерної колби восків та високомолекулярних сполук.

На основі раніше проведених досліджень фізико-хімічних властивостей хімічних сполук матриці та їх впливу на процес екстракції було розроблено перелік екстрагентів, здатних ефективно вилучати органічні сполуки. В роботі використовували полярні та неполярні розчинники, включаючи протонні та апротонні екстрагенти, а також їх суміші, з додаванням органічних і мінеральних кислот для зсуву рівноваги дисоціації йоногенних аналітів, що створювало умови для ефективного вилучення молекул ксенобіотиків.

Розрахунки за результатами хроматографічного аналізу показали, що відсоток вилучення ксенобіотиків за допомогою ацетонітрилу та метанолу практично не відрізняється, що свідчить про ефективність обох екстрагентів для аналізу залишкових кількостей пестицидів. Враховуючи хімічну будову молекул ксенобіотиків, які належать до однієї хімічної групи, але можуть мати різні замісники, що впливають на їх пестицидні та токсикологічні властивості, досліджено вплив екстрагентів на розподіл аналітів у системі екстракції. З використанням параметрів розподілу ксенобіотиків ($\log P_{ow}$), діелектричної проникності та дипольного моменту розчинників, вивчено ефективність екстракції, яка дозволяє підвищити специфічність розчинення ксенобіотиків у сировині.

Було передбачено, що ксенобіотики без іоногенних груп легко переходять до органічного шару, наприклад, ацетонітрилу, тоді як іногенні ксенобіотики, такі як беноміл, потребують коригування складу екстрагенту. Для покращення екстракції ксенобіотиків із іоногенними групами додавали слабкі електроліти, зокрема органічні кислоти. Додавання мурашиної кислоти

до ацетонітрилу збільшило відсоток вилучення ксенобіотиків, при цьому не порушуючи хроматографічний аналіз та роботу мас-спектрометрів.

Таблиця 3.17

Результати аналізу концентрації ксенобіотиків у робочих розчинах

Хімічна сполука	Діапазон вимірювань, мг/кг	Середня концентрація, мг/кг $X_{\text{ср}}$	Середнє квадратичне відхилення від середньої, σ , %
Ацетаміприд	0.010	0.01	5.1
	0.050	0.03	7.0
	1.000	0.96	3.1
Альфа-Циперметрин	0.010	0.01	5.3
	0.050	0.04	2.8
	1.000	0.95	4.4
Беноміл	0.010	0.01	5.7
	0.050	0.03	7.8
	1.000	0.93	4.0
Імідаклоприд	0.010	0.01	5.4
	0.050	0.044	4.9
	1.000	0.95	5.1
Десмедифам	0.010	0.01	5.4
	0.050	0.05	3.9
	1.000	0.93	8.1
Хлорпирифос-Метил	0.010	0.011	5.4
	0.050	0.04	3.7
	1.000	0.94	6.4
Хлорпірифос	0.010	0.012	5.1
	0.050	0.051	3.9
	1.000	0.96	4.6

Ідентифікацію виявлених піків на хроматограмі проводили за допомогою бібліотеки мас-спектрів, створеної протягом двох років роботи з методологією лабораторного контролю, порівнюючи час утримання піку ксенобіотика з часом утримання піку аналітичного стандарту та характерні іонні сигнатури, згідно з встановленою бібліотекою даних.

В ході дослідження впливу концентрації аналіту в робочому розчині рослинної витяжки на величину аналітичного сигналу ксенобіотиків на хроматограмі було розроблено модельні системи. Встановлено, що сигнал аналіту перевищує рівень шуму більш ніж у шість разів при концентрації ксенобіотику 0,01 мг/кг (таблиця 3.17).

Таку концентрацію було прийнято як межу кількісного вимірювання вмісту аналіту. Діапазон досліджених концентрацій коливався від 0,01 мг/кг до 1,0 мг/кг. З таблиці 3.17 видно, що запропонована методика є ефективною для визначення залишків пестицидів різних хімічних груп у концентраційному діапазоні від 0,01 до 1,0 мг/кг. Встановлені середні значення очікуваних величин (ХСР) відповідають заданим рівням вмісту ксенобіотиків. Похибка вимірювання варіюється від 2,9% до 8,2%, що не перевищує максимально допустимий рівень похибки 20% [98]. Визначені в роботі межа кількісного вимірювання, похибка вимірювання середнього значення та відсоток вилучення аналітів перебувають у прийнятних межах [98,99]. Для подальшої апробації методики дослідження було проведено аналіз зразків чорниці.

Для підтвердження можливості застосування методу для визначення пестицидів у присутності інших ксенобіотиків та хімічних сполук матриці було проведено аналіз рослинних витяжок. Рослинні витяжки були отримані зі зразків, що не містили залишків пестицидів (3 паралелі холостих проб), а також зі зразків, штучно збагачених пестицидами у кількості 0,01 мг/кг, 0,05 мг/кг та 0,1 мг/кг (по 10 паралелей).

Зазначено, що на вміст ксенобіотиків у витяжках, отриманих із зразків, збагачених аналітами (таблиця 3.18), значний вплив мають температура процесу та тривалість екстракції.

Таблиця 3.18

Концентрація ксенобіотиків в екстрактах чорниці (n=10, P=0.95)

Найменування	Вид екстрагенту	Внесено, мкг/кг	Визначено, мкг/кг	Вилучення, %
Ацетаміприд	ацетонітрил	0.500±0.01	0.48±0.02	95.2±4
Імідаклоприд	ацетонітрил з метанолом	0.500±0.01	0.46±0.01	96.4±2
Циперметрил		0.500±0.01	0.48±0.01	98.1±4

Оптимальними умовами є температурний режим від 4°C до 25°C та тривалість екстракції від 5 до 25 хвилин. З таблиці 3.18 видно, що процес вилучення ксенобіотиків характеризується високою ефективністю, а відсоток вилучення коливається в межах від 91% до 102%. Зміни відсотка вилучення пов'язані з впливом сполук матриці на процес екстракції аналітів та їх кількісний аналіз.

З десяти досліджених зразків було виявлено два зразки, що містять залишкові кількості ацетаміприду. Крім того, у всіх проаналізованих зразках за допомогою бібліотеки мас-спектрів ідентифіковано наявність діетилтолуаміду (таблиця 3.19).

Як видно з табл. 3.19, окрім ацетаміприду, що належить до групи пестицидів, дослідження методики також виявили наявність діетилтолуаміду. Кількісний вміст ацетаміприду не перевищує встановлені регуляторними нормами межі, тоді як контроль за вмістом діетилтолуаміду згідно з існуючими нормативами не передбачений [50,94].

Діетилтолуамід є активною речовиною в складі репелентів, що застосовуються для захисту людини від укусів кліщів, комарів та мошок. Вміст цього ксенобіотику в ягодах чорниці може бути пов'язаний з використанням

репелентів людьми під час збору ягід або в процесі зберігання та реалізації продукції на ринку.

Таблиця 3.19

Дослідження концентрації ксенобіотиків у зразках чорниці

Речовина	Результати випробувань	Межа кількісного визначення	Норми	
			ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001	Regulation (EC) No 396/2005
Ацетаміприд, мг/кг	0,010±,001	0,010	не нормується	2,000
Діетилтолуамід, мг/кг	ідентифіковано	-	не нормується	

Якісна ідентифікація діетилтолуаміду в хроматограмах, отриманих методом газової мас-спектрометрії, стала можливою завдяки наявності характеристичних йонів цієї сполуки в інстальованій бібліотеці мас-спектрометра. Підтвердження та кількісний аналіз діетилтолуаміду мають бути здійснені в подальших дослідженнях за допомогою аналітичного стандарту.

Отже, в роботі вивчено особливості екстракції ксенобіотиків групи цільових пестицидів та нецільових ксенобіотиків із ягід чорниці. Встановлено, що використання ацетонітрильного розчину мурашиної кислоти як екстрагента дозволяє ефективно вилучати з рослинного матеріалу ксенобіотики різних груп.

Оптимальними умовами для екстракції є температурний режим від 4°C до 25°C і час впливу екстрагента на гомогенізований зразок протягом 5-25 хвилин. Метод газової хроматографії з мас-спектрометричним детектором дає змогу проводити кількісний аналіз ксенобіотиків у рослинних витяжках в

діапазоні концентрацій від 0,01 мг/кг до 1,0 мг/кг. Похибка вимірювання складає від 2,9% до 8,2%, що не перевищує максимально допустимий рівень 20%. Відсоток вилучення ксенобіотиків варіює від 91% до 102%.

3.5. Дослідження залишкового вмісту ксенобіотиків у водних об'єктах та продукції рослинництва

При лабораторному контролі важливо оцінити ефективність вилучення цільових аналітів зі зразків природної води, зокрема ліпофільних ксенобіотиків. Використання різних значень $\log P$ дає змогу дослідити ефективність екстракції як сильно ліпофільних, так і менш ліпофільних сполук. У дослідженні були застосовані суміші полютантів з різними значеннями $\log P$, що дозволило оцінити, як ліпофільність речовин впливає на їх вилучення з водного середовища і перерозподіл в органічний шар під час екстракції (таблиця 3.20).

Таблиця 3.20

Значення логарифму коефіцієнта розподілу молекул сполук

№	Засіб хімізації		$\log P$
1	Дельтаметрин	Інсектецид	6.20
2	Імідоклоприд		1.20
3	ДДТ		6.90
4	Гліфосат	Гербицид	-3.10
5	Паракват		-4.50
6	Ацетохлор		4.10
7	Біфенокс		4.40
8	Атразин		2.60
9	Пропамокарб	Фунгіцид	0.80
10	Ципроконазол		3.10
11	Оксадиксил		1.40

З таблиці 3.20 можна зробити висновок, що ксенобіотики, які використовуються як гербіциди, такі як гліфосат і паракват, не можуть бути ефективно екстраговані октанолом через їх ліпофобну (гідрофільну) природу. Це означає, що вони здебільшого залишаються у водному шарі і мають низьку здатність до розчинення в органічних розчинниках, таких як октанол. Натомість, такі сполуки, як ацетохлор, біфенокс, ДДТ, дельтаметрин, оксадиксил і пропамокарб, є ліпофільними, тобто вони мають високу здатність розчинятися в органічних розчинниках, що дозволяє їм ефективно переходити в органічний шар під час екстракції. Ліпофільність цих сполук сприяє їх легкому виділенню з водного середовища та перерозподілу в органічний шар, що дозволяє здійснювати ефективний хроматографічний аналіз.

Згідно з їх фізико-хімічними властивостями, гідрофільні ксенобіотики не екстрагуються органічними розчинниками, що означає, що вони залишаються у водному шарі і не впливають на процес хроматографічного аналізу ліпофільних речовин. Це спрощує підготовку проб, оскільки можна зосередитися на екстракції тільки тих ліпофільних аналітів, які дійсно підлягають екстракції в органічний шар.

Особливу увагу слід звернути на різницю в значеннях параметра $\log P$ для різних ліпофільних аналітів. Значення $\log P$ показує ліпофільність сполуки: чим вище значення $\log P$, тим більше сполука здатна розчинятися в органічному середовищі, що, відповідно, сприяє її ефективнішій екстракції з водного середовища. Різниця в значеннях $\log P$ вказує на те, що різні ліпофільні аналіти можуть потребувати специфічних умов для оптимального вилучення та хроматографічного аналізу, що важливо враховувати при розробці методик лабораторного контролю.

Правильність методики визначення діючих речовин у модельних пробах води була підтверджена методом «введено – визначено», що дозволяє перевірити ефективність методики у відтворенні реального вмісту аналітів у пробах та оцінити її надійність і точність. Результати хроматографічного аналізу штучно контамінованих зразків були порівняні з очікуваними

концентраціями ксенобіотиків, що представлено в таблиці 3.21, де наведені кількісні параметри виконаних вимірювань.

Для оцінки ефективності вилучення аналітів із водних зразків з високим вмістом завислих частинок (від $135,0 \pm 20,0$ до $1500,0 \pm 100,0$ мг/м³) була проведена екстракція аналітів з дисперсійного середовища (води) та дисперсної фази (завислих частинок). Отримані ацетонітрильні витяжки були об'єднані для подальшого хроматографічного контролю.

Таблиця 3.21

**Кількісний вміст гідрофільних ксенобіотиків пестцидної дії у
пробах води**

Ксенобіотик		Внесено мкг/м³	Визначено мкг/м³
1	2	3	4
Дельтаметрин	Інсектецид	0.100	0.10
		0.200	0.19
		0.300	0.28
		0.500	0.50
		0.600	0.60
		1.000	1.01
Імідоклоприд		0.100	0.11
		0.200	0.17
		0.300	0.31
		0.500	0.49
		0.600	0.60
		1.000	1.00
ДДТ		0.100	0.10
		0.200	0.19
		0.300	0.28
		0.500	0.49
		0.600	0.60
		1.000	1.00
Ацетохлор	Гербицид	0.100	0.10
		0.200	0.19
		0.300	0.27
		0.500	0.50
		0.600	0.61
		1.000	1.00

Продовження табл. 3.21

Ксенобіотик		Внесено мкг/м³	Визначено мкг/м³
Біфенокс	Гербицид	0.100	0.10
		0.200	0.18
		0.300	0.26
		0.500	0.47
		0.600	0.56
		1.000	1.00
Атразин		0.100	0.10
		0.200	0.18
		0.300	0.26
		0.500	0.47
		0.600	0.56
		1.000	1.00
Пропамокарб	Фунгіцид	0.100	0.10
		0.200	0.16
		0.300	0.26
		0.500	0.44
		0.600	0.60
		1.000	1.00
Ципроконазол		0.100	0.11
		0.200	0.21
		0.300	0.28
		0.500	0.50
		0.600	0.61
		1.000	1.00
Оксадиксил		0.100	0.10
		0.200	0.17
		0.300	0.31
		0.500	0.47
		0.600	0.57
		1.000	1.00

Для контролю чистоти методики та виявлення можливих матричних впливів було проведено дослідження холостого зразка поверхневої води без додавання ксенобіотиків. Це дозволило виявити нецільові коекстрактивні речовини, які можуть впливати на результати аналізу. Додатково було проведено аналіз трьох зразків води після штучного додавання ксенобіотиків у різних концентраціях: 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 та 1,0 мкг/м³.

Порівняння введених і визначених кількостей полютантів у зразках показало, що в оптимальних умовах запропонованої методики можуть спостерігатися як втрати аналітів, так і їхнє збільшення. Зі збільшенням кількості введеного аналіту ступінь вилучення наближається до 100%, що свідчить про високу ефективність методики при більших концентраціях. Однак, для найменших концентрацій ксенобіотиків результати часто перевищують очікувані значення. Це може бути пов'язано з тим, що аналітичні сигнали на хроматограмі інтегруються разом із випадковими шумами, які мають найбільший вплив на сигнали від низьких концентрацій аналітів. Такий ефект може призвести до завищення результатів, особливо коли концентрація ксенобіотиків наближається до межі виявлення методу. Це підкреслює важливість ретельного контролю точності вимірювань при роботі з низькими концентраціями та можливість подальшої оптимізації методики для зменшення таких впливів.

Сприяння сталому розвитку виробництва змушує підприємців все частіше впроваджувати сучасні інструменти для контролю безпеки та якості продукції. Одним з основних інструментів є система управління нормованими показниками – система НАССР («Hazard Analysis and Critical Control Point» – Аналіз небезпечних чинників та критичні контрольні точки), яка була розроблена для запобігання випуску продукції, що не відповідає встановленим вимогам. Концепція НАССР і рекомендації щодо її впровадження описані в стандарті Комісії Кодекс Аліментаріус САС/RCP 1-1969 (Rev. 4-2003) «Рекомендований міжнародний звід правил гігієни харчових продуктів». В Україні з 1 липня 2003 року запроваджено національний стандарт ДСТУ 4161-2003 «Системи управління безпекою харчових продуктів. Вимоги», а з 1 серпня 2007 року набрав чинності національний стандарт ДСТУ ISO 22000:2007, що є ідентичним міжнародному стандарту ISO 22000:2005. Для ефективного функціонування системи керування безпекою необхідно проводити контроль критичних точок за допомогою ефективних лабораторних

методів, які забезпечують точність вимірювань нормованих показників та показників, що можуть впливати на безпеку продукції.

Розроблена методологія забезпечує застосування сучасних інструментів для контролю ксенобіотиків [102,103], що підтверджується результатами апробації методики та даними, отриманими під час підготовки фахівців, які використовують тестові та референтні зразки [29].

У процесі моніторингових досліджень встановлено, що серед активних речовин, які використовуються в гербіцидних препаратах, найбільше застосовуються ацетохлор, солі гліфосату та ефіри 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-Д). Перелік активних речовин за кількістю випадків їх застосування виглядає наступним чином: ацетохлор < ефіри 2,4-Д < прометрин < бентазон < імазапір < імазетапір < флорасулам < клетодим < фенмедифам = десмедифам = етофумезат < метамітрон < римсульфурон < флуметсулам < дикамба (диметиламінна сіль) < нікосульфурон < хізалофоп-п-етил < тифенсульфурон-метил.

Фенілкарбамати (фенмедифам, десмедифам) і бензофурани (етофумезат) часто використовуються разом через їх синергічну гербіцидну дію. Застосування метамітрону, пестицида триазінонової групи, посилює гербіцидний ефект на засмічених бур'янами полях. Це також свідчить про те, що кількість засмічених полів в Україні зменшується.

Гербіцид дикамба в 65% випадків застосовують у комбінації з іншими пестицидами, зокрема з групи сульфонілсечовин, а в 35% випадків використовують його як самостійний препарат.

Далі аналізуються інсектициди, серед яких найпоширенішими є імідаклоприд, альфа-циперметрин, хлорпиріфос, цигалотрин та тіаметоксам. Імідаклоприд застосовується з травня по серпень для захисту різних культур від основних шкідників, таких як попелиці, білокрилки, трипси та інші. Альфа-циперметрин ефективний для захисту злакових, олійних культур і бур'яків, а хлорпиріфос використовують для злакових, картоплі, яблук та інших культур.

Цигалотрин та тіаметоксам є потужними препаратами системно-контактної дії, які використовують на різних культурах, таких як олійні, зернові, картопля, цибуля, буряк, цукровий буряк, помідори, капуста, виноград та яблука.

Менш поширені препарати, такі як диметоат, дельтаметрин, фіпроніл, фозалон, фенітроїон, цимоксаніл, бетта-цифлутрин, ацетаміпрід, пенсікурон, піперонілу бутоксид, також застосовуються для боротьби з шкідниками, хоча їх використання обмежене кількома культурами. Однак, враховуючи небезпеку цих ксенобіотиків, було доцільно включити їх у методологію для більш широкого аналізу.

Також були досліджені 16 фунгіцидів, серед яких пропіконазол, ципроконазол, карбендазим, флудіоксоніл, тіабендазол, триадимефон та інші. Найбільш поширеним є використання препаратів триазолів, які застосовуються для захисту посівів зернових від хвороб листя і колосу, а також для захисту цукрових буряків від церкоспорозу і борошнистої роси.

В окрему групу виділено препарати з фунгіцидною та інсектицидною дією, які часто є комплексними засобами. Вони застосовуються для обробки насіннєвого матеріалу та містять діючі речовини як з фунгіцидною, так і з інсектицидною активністю. Такі комплексні препарати зустрічаються рідше, і в цьому році їх було всього три: два препарати поєднували імідаклопрід та пенсікурон, а один містив імідаклопрід та тіабендазол. Ці препарати використовувалися для обробки картоплі перед висаджуванням у ґрунт [104-106].

Моніторингові дослідження залишкових кількостей пестицидів в насінні олійних культур та олії-сирці показали, що всі проаналізовані зразки відповідали нормам щодо вмісту залишкових ПАВ та пестицидів, за винятком незначних кількостей піріміфос-метилу (менше 0,01 мг/кг). У насінні ріпаку виявлено малатіон у кількості 0,01 мг/кг, а вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів у необсмаженому насінні олійних культур знаходився на рівні

межі детектування (0,5 мкг/кг). Також було проаналізовано насіння ріпаку, грецького горіха, розторопші, гарбуза, коріандру та інших культур.

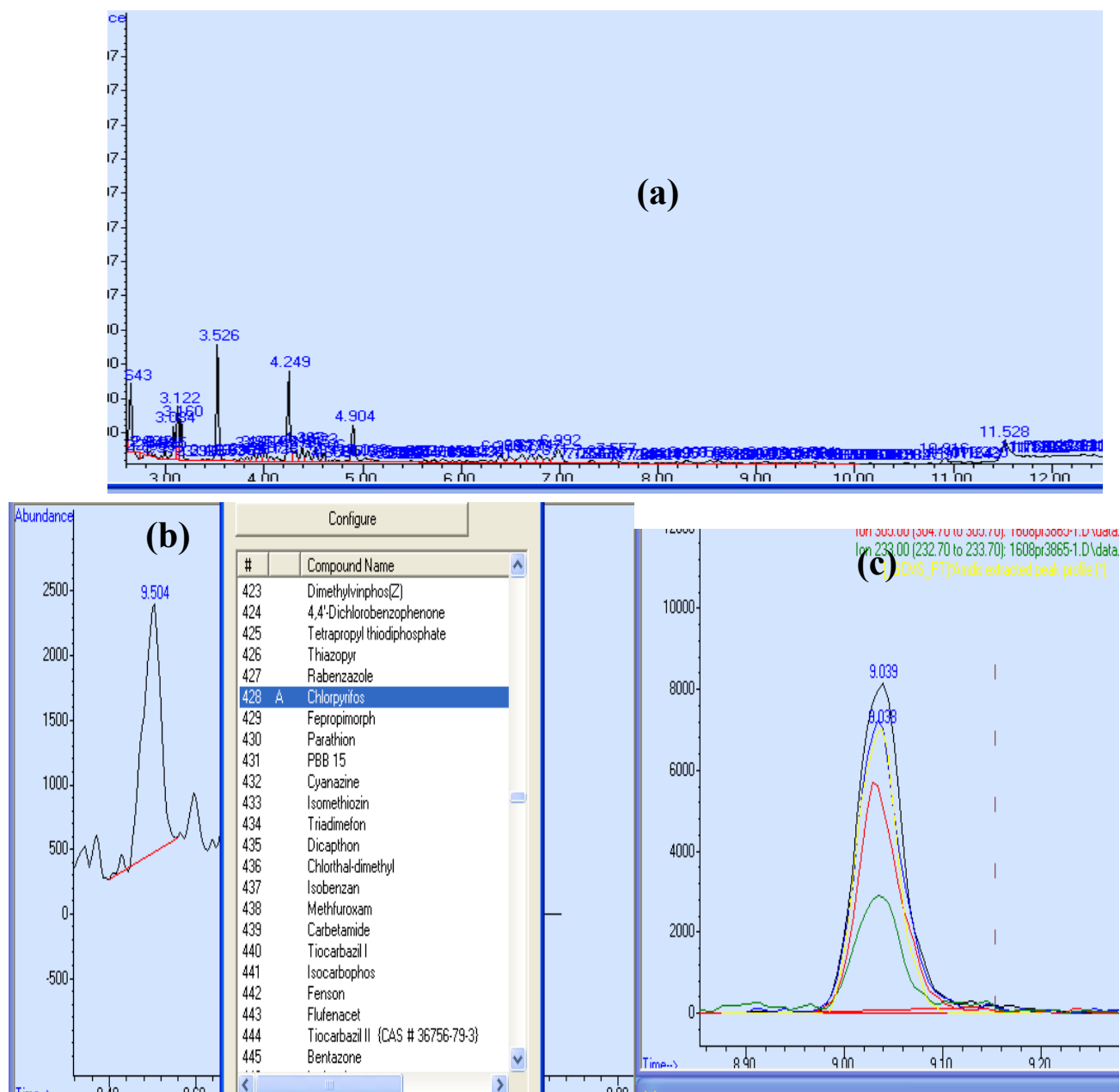


Рис. 3.17. Хроматограма зерна пшениці (а) з ідентифікованими залишками хлорпірифосу (b) та піриміфос-метилу (c)

Серед 36 зразків насіння олійних культур було виявлено залишки 21 пестициду у 8 пробах, з яких в 4 випадках вміст перевищував максимально допустимі рівні (МДР). Найпоширенішими пестицидами були хлорпірифос, піриміфос-метил та біфентрин. Пестицидами, вміст яких перевищував МДР,

здебільшого були тріазоли (тебуконазол, епоксиконазол, дифеноконазол). Залишки ПАВ в сирому насінні не було виявлено.

Моніторингові дослідження також охопили зерно хлібних злаків, вирощених за класичною технологією з використанням пестицидів, та зерно, вирощене в умовах органічного землеробства. У зразках органічного пшона залишкових пестицидів не було виявлено, що підтверджує дотримання вимог органічного землеробства щодо використання пестицидних препаратів.

На рисунку 3.17 представлено загальну хроматограму та аналітичні сигнали пестицидів, ідентифікованих у зерні пшениці. Кількісний аналіз проводився з використанням відповідних аналітичних стандартів, і результати наведено в таблиці 3.22.

Таблиця 3.22

Визначення залишкових кількостей пестицидів у зерні пшениці

Речовина	Результати	ВСКВ, %	Норми: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001.
Піриміфос-метил, мг/кг	0,030	2,10	5,00
Хлорпірифос, мг/кг	<0,010	-	0,10

Встановлено, що зерно пшениці, вирощене за класичною агротехнологією, містить залишкові кількості пестицидів. У цьому році в зразках пшениці було виявлено такі пестициди, як азоксистробін, піриміфос-метил, тебуконазол, хлорпірифос та флутріафол. Відповідно до ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001, норми для вмісту пестицидів у зерні хлібних злаків наступні: піриміфос-метил – 5,0 мг/кг, тебуконазол – 0,2 мг/кг, хлорпірифос та флутріафол – 0,1 мг/кг, азоксистробін не нормується.

Загалом було проаналізовано 52 зразки зернових культур, серед яких

переважали зразки пшона та проса (21 зразок), пшениці (12 зразків), кукурудзи (8 зразків), ячменю (5 зразків), гороху (3 зразки) та інші. У зразках кукурудзи та гороху пестицидів не було виявлено, а в ячмені – поодинокі випадки забруднення. У половині зразків пшениці були ідентифіковані хлорпірифос, піриміфос-метил, малатион та інші пестициди.

Більшість зразків пшона (більше половини) містили залишкові пестициди, зокрема хлорпірифос та піриміфос-метил, але вміст цих речовин не перевищував максимально допустимих рівнів (МДР).

Моніторингові дослідження також охопили залишкові пестициди у рослинній продукції, таких як зелені салати. У салаті Айсберг було виявлено пестициди ципродиніл, металаксил і піриметаніл у кількості менше 0,01 мг/кг. Вміст ципродинілу та металаксилу не перевищував МДР, а піриметаніл знаходився на рівні МДР (0,01 мг/кг).

У трьох зразках ягід винограду було виявлено піриметаніл у кількості 0,1-0,4 мг/кг. Оскільки цей пестицид не нормується в ягодах винограду, ці зразки були визнані дозволеними до використання.

Результати моніторингових досліджень показують важливість ретельного контролю залишкових кількостей пестицидів у продукції рослинництва, що вказує на необхідність посилення контролю якості та безпеки продукції на всіх етапах виробництва і постачання.

3.6. Контроль важких металів як ксенобіотичних елементів у водних об'єктах за допомогою атомно-емісійної спектроскопії

Основним завданням дослідження є встановлення елементного складу природних вод центральної частини України з метою інтегральної оцінки еколого-геохімічного стану регіону. Дослідження орієнтоване на отримання нових репрезентативних даних щодо концентрацій макро- та мікроелементів у водному середовищі, що дозволить здійснити об'єктивний аналіз поточного стану водних ресурсів, встановити ступінь їх техногенного навантаження та

оцінити екологічну ситуацію в межах досліджуваної території. Аналіз отриманих результатів сприятиме ідентифікації потенційних джерел забруднення та кількісному оцінюванню їхнього впливу на довкілля, що є важливим етапом для подальшого моніторингу і розробки заходів з охорони водних екосистем. Київська область, розташована на межі Полісся та Лісостепу, має суттєве сільськогосподарське значення для України, що обумовлює необхідність лабораторного контролю водних ресурсів цього регіону.

Антропогенне навантаження на навколишнє середовище, зокрема на водні ресурси, призводить до значного збільшення концентрацій важких металів у поверхневих і підземних водах. Це явище має серйозні екологічні наслідки, оскільки важкі метали не піддаються природному розкладу та можуть зберігатися в навколишньому середовищі протягом тривалого часу. Важкі метали є стійкими неорганічними контамінантами, які характеризуються низькою здатністю до біологічного розкладу та високою мобільністю у водному середовищі. Їхня присутність у водних екосистемах можлива в кількох фізико-хімічних формах: у вигляді вільних іонів, колоїдних агрегатів або комплексних сполук із природними органічними й мінеральними речовинами. Незважаючи на низькі концентрації, багато з важких металів проявляють кумулятивну токсичність, що становить потенційну небезпеку для функціонування екосистем. Джерела надходження таких елементів до водного середовища мають як природне (вивітрювання гірських порід, ґрунтові процеси), так і антропогенне походження (промислове виробництво, сільське господарство, побутові відходи).

З метою дослідження елементного складу водного середовища та виявлення можливих джерел ксенобіотичного забруднення, було проведено відбирання проб води в околицях села Велика Снітинка Київської області, поблизу ВП НУБіП України «Великоснітинське навчально-дослідне господарство ім. О. В. Музиченка». Територія охоплює значну площу сільськогосподарських угідь, лісосмуг та різних типів водойм, що робить її

репрезентативною для вивчення впливу аграрної діяльності на якість водних ресурсів.

З метою охоплення гідрологічного різноманіття та відображення просторових особливостей території було відібрано контрольні точки, що представляють різні типи водних об'єктів. Розташування точок відбору було сплановано з урахуванням гідрологічного типу водойм, ступеня антропогенного навантаження, а також їхнього просторового розміщення відносно джерел сільськогосподарського впливу.

Точка А – витік річки Снітинка (північна частина села)

Точка В – центр озера у селі Велика Снітинка

Точка С – впадіння струмка або притоку до озера

Точка D – озера у селі Велика Снітинка

Точка Е – узбережжя озера

Точка F – зона заростання очеретом

Точка G – озера у селі Велика Снітинка

Точка H – після проходження водойми - низ по течії, 200–300 м

Кожна з вибраних точок відображає специфічний стан водного об'єкта відповідно до локальних умов — наявності сільськогосподарського використання, близькості до інфраструктурних об'єктів чи природних зон. Таке диференційоване зонування дозволяє виявити потенційні шляхи надходження забруднювальних речовин, зокрема залишків пестицидів, важких металів та інших ксенобіотиків, у водне середовище.

Відбирання проб проводилося в ранкові години при стабільній температурі навколишнього середовища. Зразки води були відібрані в стерильні поліетиленові контейнери об'ємом 1 літр, з попереднім промиванням ємностей пробамі води з відповідної точки. Транспортування до лабораторії здійснювалося в термоконтейнерах при температурі +4 °C не пізніше ніж за 6 годин після відбору, що дозволяло зберегти аналітичну стабільність зразків до моменту проведення аналізу.

У дослідженні застосовано метод індуктивно зв'язаної плазмової емісійної спектроскопії (ICP-AES) для кількісного визначення елементного складу водних зразків. Зазначена аналітична методика, яка інтегрована до низки міжнародних та національних нормативних документів (зокрема стандартів ДСТУ та регламентів ЕРА США), характеризується високою чутливістю, аналітичною точністю та можливістю одночасного мультиелементного аналізу.

З метою оцінки рівня забруднення та стану екологічної безпеки здійснено визначення концентрацій хімічних елементів (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, Be, Mo, Se, Ti, V, As, Hg, S, P) у водних зразках. Попередньо зразки води піддавали фільтрації з використанням мембранних фільтрів з метою усунення зважених частинок. Для забезпечення повного переходу елементів у розчинну форму здійснено кислотне розкладання зразків із застосуванням концентрованої нітратної кислоти.

Для калібрування спектрометра було використано серію стандартних розчинів із відомими концентраціями хімічних елементів, приготованих шляхом послідовного розведення багатеелементного стандартного зразка. Аналітичні зразки, попередньо підготовлені відповідно до вимог методики, піддавалися спектрометричному аналізу, під час якого атоми елементів збуджувалися у високотемпературному середовищі з наступним випромінюванням електромагнітного випромінювання на характеристичних довжинах хвиль. Інтенсивність емісійного сигналу є пропорційною концентрації відповідного елемента у зразку, що дає змогу здійснити кількісне визначення. Обробка отриманих спектрів проводилася із використанням ліцензованого програмного забезпечення шляхом порівняння інтенсивностей сигналів із калібрувальною кривою з метою визначення вмісту елементів у досліджуваних зразках.

На основі результатів елементного аналізу проб води, відібраних з водних об'єктів Київської області (таблиця 3.23), встановлено, що вміст таких важких металів, як кобальт, кадмій, свинець, нікель, хром, мідь та арсен, не

перевищує гранично допустимих концентрацій, регламентованих чинними нормативами. В окремих випадках концентрації цих елементів перебувають на рівні межі виявлення аналітичного методу, що свідчить про їхній низький вміст та відсутність істотного антропогенного навантаження на досліджувані водні об'єкти в контексті зазначених металів.

Результати моніторингового дослідження свідчать про низький рівень вмісту мікроелементів у досліджених зразках води, зокрема міді (Cu), цинку (Zn) та марганцю (Mn). Встановлені концентрації становлять: для міді — 0,01 мг/дм³, для цинку — 0,01 мг/дм³, для марганцю — 0,011 мг/дм³. Вміст молібдену, кадмію, свинцю, арсену та вісмуту також не перевищує 0,01 мг/дм³, що вказує на відповідність санітарно-гігієнічним нормативам. Концентрація ртуті виявлена на рівні менше 0,005 мг/дм³, що відповідає встановленим гранично допустимим концентраціям та не становить потенційної екологічної загрози для водних об'єктів.

Таблиця 3.23

Елементний аналіз зразків проб води Київської області регіону А

Найменування показників	Результати випробувань	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Масова частка кальцію, Ca, мг/дм ³	35,81	±6,68	0,010
Масова частка натрію, Na, мг/дм ³	24,41	±4,84	0,010
Масова частка магнію, Mg, мг/дм ³	13,54	±2,93	0,010
Масова частка заліза, Fe, мг/дм ³	0,05	±0,02	0,010
Масова частка калію, K, мг/дм ³	6,76	±1,61	0,010
Масова частка стронцію, Sr, мг/дм ³	0,22	±0,08	0,010
Масова частка бору, B, мг/дм ³	0,04	±0,03	0,010

Продовження табл. 3.23

Найменування показників	Результати випробувань	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Масова частка барію, Ba, мг/дм ³	0,02	±0,01	0,010
Масова частка літію, Li, мг/дм ³	0,01	±0,01	0,010
Масова частка марганцю, Mn, мг/дм ³	0,010	±0,006	0,010
Масова частка алюмінію, Al, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка цинку, Zn, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка хрому, Cr, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка свинцю, Pb, мг/дм ³	<0,01	-	0,010
Масова частка міді, Cu, мг/дм ³	<0,01	-	0,010
Масова частка нікелю, Ni, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка кобальту, Co, мг/дм ³	<0,01	-	0,010
Масова частка срібла, Ag, мг/дм ³	<0,001	-	0,001
Масова частка вісмуту, Bi, мг/дм ³	<0,01	-	0,010
Масова частка молібдену, Mo, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка кадмію, Cd, мг/дм ³	<0,001	-	0,0010
Масова частка миш'яку, As, мг/дм ³	<0,0001	-	0,0010
Масова частка селену, Se, мг/дм ³	<0,0001	-	0,0010
Масова частка ртуті, Hg, мг/дм ³	<0,0004	-	0,0005

На підставі порівняльного аналізу елементного складу водних зразків (таблиця 3.23) встановлено, що концентрації важких металів, зокрема кобальту, кадмію, свинцю, нікелю, хрому та міді, перебувають на низькому рівні. Виявлені значення не перевищують гранично допустимі концентрації, що свідчить про відсутність значного техногенного навантаження та загалом

сприятливий екологічний стан водного середовища за вмістом вказаних елементів.

Таблиця 3.24

Елементний аналіз зразків проб води Київської області регіону В

Найменування показників	Результати випробувань	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Масова частка кальцію, Са, мг/дм ³	27,22	±6,26	0,010
Масова частка натрію, Na, мг/дм ³	17,211	±4,05	0,010
Масова частка магнію, Mg, мг/дм ³	13,111	±2,71	0,010
Масова частка заліза, Fe, мг/дм ³	0,08	±0,03	0,010
Масова частка калію, K, мг/дм ³	5,541	±1,270	0,010
Масова частка стронцію, Sr, мг/дм ³	0,169	±0,050	0,010
Масова частка бору, В, мг/дм ³	0,05	±0,041	0,010
Масова частка барію, Ba, мг/дм ³	0,04	±0,01	0,010
Масова частка літію, Li, мг/дм ³	0,031	±0,01	0,010
Масова частка марганцю, Mn, мг/дм ³	0,0151	±0,004	0,010
Масова частка алюмінію, Al, мг/дм ³	<0,01	-	0,010
Масова частка цинку, Zn, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка хрому, Cr, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка свинцю, Pb, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка міді, Cu, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка нікелю, Ni, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка кобальту, Co, мг/дм ³	<0,001	-	0,010
Масова частка срібла, Ag, мг/дм ³	<0,001	-	0,0010

Продовження табл. 3.24

Найменування показників	Результати випробувань	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Масова частка вісмуту, Bi, мг/дм ³	<0,010	-	0,010
Масова частка молібдену, Mo, мг/дм ³	<0,010	-	0,010
Масова частка кадмію, Cd, мг/дм ³	<0,0001	-	0,0010
Масова частка миш'яку, As, мг/дм ³	<0,0001	-	0,0010
Масова частка селену, Se, мг/дм ³	<0,0001	-	0,0010
Масова частка ртуті, Hg, мг/дм ³	<0,0004	-	0,00050

Аналіз одержаних результатів, показав, що в досліджуваних пробах води виявлено низьку концентрацію мікроелементів, таких як мідь (Cu), цинк (Zn) та марганець (Mn), де їх рівні не перевищують 0,011 мг/дм³, згідно з таблицею 3.24. Вміст молібдену, кадмію, свинцю, арсену, вісмуту та ртуті також знаходиться в межах нормативів, що є сприятливим для якості води. Це свідчить про те, що концентрації цих металів не становлять загрози для водних ресурсів і не потребують вжиття термінових заходів щодо зниження їх рівнів.

Важкі метали характеризуються специфічними фізико-хімічними властивостями, які істотно впливають на їхню поведінку в біологічних системах та компонентах навколишнього середовища. Однією з ключових характеристик є низька біофільність, що зумовлює обмежену здатність цих елементів залучатися до біохімічних процесів та метаболізму живих організмів. Так, біофільність для деяких важких металів має наступні значення: для іонів міді (Cu²⁺) — 0,068; цинку (Zn²⁺) — 0,24; свинцю (Pb²⁺) — 0,0625; кадмію (Cd²⁺) — 0,154, що свідчить про обмежене їх біологічне засвоєння. Унаслідок низької біофільності та повільних механізмів елімінації, важкі метали мають здатність до біоаккумуляції, тривалий час зберігаючись у тканинах організмів. Наприклад, період напіввиведення кадмію з організму

людини може сягати 10–30 років, тоді як у природних умовах цей показник значно вищий: для Cd^{2+} — близько 155 років, Zn^{2+} — до 500 років, Pb^{2+} — до кількох тисяч років [63].

Тривалий час існування важких металів у навколишньому середовищі пояснює можливість їх виявлення навіть у регіонах, де антропогенне навантаження є незначним або взагалі відсутнє. Наявність таких металів часто є наслідком попередньої техногенної діяльності, а їх стійкість до біодеградації робить їх потенційно небезпечними забруднювачами. Акумуляція важких металів у біоті та екосистемах може призводити до довготривалих негативних наслідків для здоров'я людини й тварин, а також до стійкого порушення екологічної рівноваги.

На основі порівняльного аналізу елементного складу зразків води (табл. 3.25) встановлено рівні вмісту важких металів, зокрема кобальту (Co), кадмію (Cd), свинцю (Pb), нікелю (Ni), хрому (Cr) та міді (Cu).

Таблиця 3.25

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону С**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	29,38	±6,261	0,010
Натрій, Na	21,20	±4,105	0,010
Магній, Mg	13,91	±2,914	0,010
Ферум, Fe	0,07	±0,050	0,010
Калій, K	6,90	±1,361	0,010
Стронцій, Sr	0,190	±0,050	0,010
Бор, B	0,076	±0,032	0,010
Барій, Ba	0,042	±0,010	0,0100
Літій, Li	0,045	±0,010	0,010

Продовження табл. 3.25

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Манган, Mn	0,014	±0,004	0,010
Алюміній, Al	<0,010	-	0,010
Цинк, Zn	<0,010	-	0,010
Хром, Cr	<0,010	-	0,010
Свинець, Pb	<0,010	-	0,010
Купрум, Cu	<0,010	-	0,010
Нікель, Ni	<0,010	-	0,010
Кобальт, Co	<0,010	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,010	-	0,0010
Бісмут, Bi	<0,010	-	0,010
Молібден, Mo	<0,010	-	0,010
Кадмій, Cd,	<0,0010	-	0,0010
Арсен, As,	<0,0010	-	0,0010
Селен, Se,	<0,0010	-	0,0010
Ртуть, Hg	<0,0005	-	0,00050

Концентрації зазначених елементів у досліджуваних водних зразках перебувають на низькому рівні, що свідчить про їх наявність у межах допустимих нормативів та відповідність чинним екологічним стандартам. Зокрема, вміст міді (Cu), цинку (Zn) та марганцю (Mn) не перевищує 0,011 мг/дм³, що відповідає вимогам як національних (ДСТУ 4808:2007, ДСанПіН 2.2.4-171-10), так і міжнародних нормативів, зокрема рекомендацій Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), згідно з якими гранично допустимі концентрації становлять: для Cu — 2,0 мг/дм³, Zn — 3,0–5,0 мг/дм³, Mn — 0,4 мг/дм³. Отже, виявлені рівні є суттєво нижчими за встановлені межі, що свідчить про сприятливу якість води за цими показниками.

На підставі результатів елементного аналізу води, наведених у таблиці 3.26, встановлено, що концентрації кобальту (Co), кадмію (Cd), свинцю (Pb),

нікелю (Ni), хрому (Cr), міді (Cu) та арсену (As) перебувають у межах нормативно допустимих значень або фіксуються на рівні слідових концентрацій, що не перевищують гранично допустимих норм, встановлених санітарно-гігієнічними регламентами.

Таблиця 3.26

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону D**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	32,42	±4,20	0,010
Натрій, Na	21,145	±3,71	0,010
Магній, Mg	11,595	±2,020	0,010
Ферум, Fe	0,088	±0,030	0,010
Калій, K	6,178	±1,471	0,010
Стронцій, Sr	0,271	±0,050	0,010
Бор, B	0,072	±0,030	0,010
Барій, Ba	0,042	±0,031	0,010
Літій, Li	0,041	±0,022	0,010
Марганець, Mn	0,0152	±0,004	0,010
Алюміній, Al	<0,0100	-	0,010
Цинк, Zn	<0,0101	-	0,010
Хром, Cr	<0,0100	-	0,010
Свинець, Pb	<0,0100	-	0,010
Купрум, Cu	<0,0100	-	0,010
Нікель, Ni	<0,0100	-	0,010
Кобальт, Co	<0,0100	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,0100	-	0,0010
Бісмут, Bi	<0,010	-	0,01
Молібден, Mo	<0,010	-	0,01

Продовження табл. 3.26

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кадмій, Cd	<0,0010	-	0,001
Миш'як, As	<0,0010	-	0,001
Селен, Se	<0,0010		0,001
Ртуть, Hg	<0,0005	-	0,0005

Отримані результати свідчать про те, що концентрації досліджених важких металів у воді перебувають на безпечному рівні та не перевищують встановлених гранично допустимих концентрацій (ГДК), визначених чинними нормативно-правовими актами. Лабораторний контроль підтвердив наявність низьких концентрацій мікроелементів у досліджуваних зразках води. Зокрема, вміст міді становив 0,01 мг/дм³, цинку — 0,01 мг/дм³, марганцю — 0,011 мг/дм³. Концентрації молібдену (Mo), кадмію (Cd), арсену (As) та вісмуту (Bi) також не перевищували 0,01 мг/дм³, що вказує на дотримання санітарно-гігієнічних вимог щодо якості питної води. Рівень ртуті (Hg) становив менше 0,005 мг/дм³, що відповідає нормативам і не становить екологічної загрози для водного середовища.

На підставі результатів дослідження елементного складу водних зразків, представлених у таблиці 3.27, сформульовано відповідні припущення щодо вмісту важких металів.

Таблиця 3.27

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону Е**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	49,72	±10,00	0,010

Продовження табл. 3.27

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Натрій, Na	25,24	±5,11	0,010
Магній, Mg	19,75	±4,19	0,010
Калій, K	13,93	±3,07	0,010
Ферум, Fe	1,72	±0,50	0,010
Стронцій, Sr	0,42	±0,17	0,010
Цинк, Zn	0,160	±0,120	0,010
Марганець, Mn	0,180	±0,062	0,010
Бор, B	0,125	±0,055	0,010
Літій, Li	0,062	±0,010	0,010
Алюміній, Al	0,050	±0,010	0,010
Барій, Ba	0,050	±0,010	0,010
Хром, Cr	<0,0100	-	0,010
Свинець, Pb	<0,01000	-	0,010
Купрум, Cu	<0,0100	-	0,010
Нікель, Ni	<0,0100	-	0,010
Кобальт, Co	<0,0100	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,0010	-	0,010
Вісмут, Bi	<0,0100	-	0,010
Молібден, Mo	<0,0100	-	0,010
Кадмій, Cd	<0,00100	-	0,0010
Миш'як, As	<0,00010	-	0,0010
Селен, Se	<0,00010		0,0010
Ртуть, Hg	<0,00050		0,00050

Концентрації зазначених елементів у водних зразках знаходяться на низькому рівні, що свідчить про їх присутність у межах допустимих нормативних значень та відповідає встановленим екологічним стандартам. Концентрації міді (Cu), цинку (Zn) та марганцю (Mn) є відносно низькими, не

перевищуючи 0,011 мг/дм³, що підтверджує їх відповідність гранично допустимим концентраціям у водних екосистемах.

На підставі результатів аналізу елементного складу води встановлено, що концентрації важких металів у досліджуваних зразках перебувають на низькому рівні. Виявлені вмісти нікелю (Ni), кобальту (Co), міді (Cu), цинку (Zn) та мангану (Mn) не перевищують гранично допустимі концентрації, визначені чинними нормативними документами. Це свідчить про відсутність значного техногенного навантаження та потенційної загрози забруднення водного середовища іонами важких металів. Значення вмісту вказаних елементів підтверджують екологічну безпеку досліджуваної води, а також її відповідність стандартам. Таким чином, за результатами проведеного аналізу, водне середовище оцінюється як стабільне і не піддається впливу джерел забруднення важкими металами.

Таблиця 3.28

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону F**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	49,97	±10,06	0,01
Натрій, Na	25,152	±5,14	0,01
Магній, Mg	19,365	±4,09	0,01
Калій, K	13,847	±3,07	0,01
Ферум, Fe	1,62	±0,481	0,010
Стронцій, Sr	0,48	±0,152	0,010
Цинк, Zn	0,14	±0,110	0,010
Марганець, Mn	0,172	±0,059	0,010
Бор, B	0,100	±0,061	0,010
Літій, Li	0,070	±0,001	0,010

Продовження табл. 3.28

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Алюміній, Al	0,069	±0,010	0,010
Барій, Ba	0,068	±0,010	0,010
Хром, Cr	<0,0010000	-	0,010
Свинець, Pb	<0,010000	-	0,010
Купрум, Cu	<0,010000	-	0,010
Нікель, Ni	<0,010000	-	0,010
Кобальт, Co	<0,010000	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,010000	-	0,010
Вісмут, Bi	<0,010000	-	0,010
Молібден, Mo	<0,010000	-	0,010
Кадмій, Cd	<0,001000	-	0,0010
Миш'як, As	<0,001000	-	0,0010
Селен, Se	<0,001000	-	0,0010
Ртуть, Hg	<0,000500	-	0,00005

На підставі результатів елементного аналізу води, наведених у таблиці 3.29, встановлено, що концентрації кобальту (Co), кадмію (Cd), свинцю (Pb), нікелю (Ni), хрому (Cr), міді (Cu) та арсену (As) перебувають у межах встановлених гігієнічних нормативів або фіксуються на рівні слідових кількостей. Це свідчить про відсутність надмірного антропогенного навантаження та відповідність досліджуваних зразків води чинним екологічним та санітарним стандартам.

Отримані результати свідчать про те, що вміст досліджуваних металів у воді знаходиться в межах безпечних значень і не перевищує встановлених нормативів. Лабораторний аналіз підтвердив низькі концентрації мікроелементів у зразках води. Зокрема, концентрація купруму (Cu) та цинку (Zn) становить 0,01 мг/дм³, а мангану (Mn) — 0,011 мг/дм³, що відповідає чинним нормативним вимогам

Таблиця 3.29

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону G**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	31,42	±4,201	0,010
Магній, Mg	11,529	±2,05	0,010
Натрій, Na	21,043	±3,79	0,010
Ферум, Fe	0,077	±0,030	0,010
Калій, K	6,151	±1,450	0,0100
Стронцій, Sr	0,251	±0,062	0,010
Барій, Ba	0,051	±0,041	0,010
Бор, B	0,085	±0,020	0,010
Літій, Li	0,059	±0,011	0,010
Марганець, Mn	0,0111	±0,0050	0,010
Алюміній, Al	<0,0100	-	0,010
Цинк, Zn	<0,010000	-	0,010
Хром, Cr	<0,001000	-	0,010
Свинець, Pb	<0,010000	-	0,010
Купрум, Cu	<0,010000	-	0,010
Нікель, Ni	<0,001000	-	0,010
Кобальт, Co	<0,010000	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,010000	-	0,0010
Вісмут, Bi	<0,001000	-	0,0100
Молібден, Mo	<0,001000	-	0,010
Кадмій, Cd	<0,0001000	-	0,0010
Миш'як, As	<0,0010000	-	0,0010
Селен, Se	<0,0001000		0,0010
Ртуть, Hg	<0,000050	-	0,00050

Вміст молібдену (Mo), кадмію (Cd), арсену (As) та вісмуту (Bi) у досліджених пробах не перевищує 0,01 мг/дм³, що є позитивним показником якості води. Концентрація ртуті (Hg) зафіксована на рівні менше 0,005 мг/дм³, що свідчить про відповідність нормативним критеріям та відсутність ризиків для водних ресурсів. Таким чином, результати дослідження підтверджують, що концентрації токсичних металів у воді знаходяться на рівні, нижчому за межі виявлення, або є незначними, що вказує на відсутність суттєвого антропогенного забруднення.

На основі проведеного порівняльного аналізу елементного складу зразків води, представленого в таблиці 3.30, встановлено характеристики вмісту важких металів, зокрема кобальту (Co), кадмію (Cd), свинцю (Pb), нікелю (Ni), хрому (Cr) та міді (Cu). Виявлені концентрації цих елементів є незначними, що свідчить про їхню присутність у воді на рівні, який не перевищує допустимих нормативних значень. Концентрації купруму (Cu), цинку (Zn) та мангану (Mn) залишаються на низькому рівні та не перевищують 0,011 мг/дм³, що відповідає гігієнічним нормам. Вміст молібдену (Mo), арсену (As), вісмуту (Bi) та ртуті (Hg) не перевищує допустимих меж, що є свідченням відсутності значного забруднення водного середовища зазначеними елементами. Загалом, отримані результати підтверджують, що концентрації токсичних металів у досліджених зразках води є вкрай низькими або знаходяться нижче межі виявлення, що свідчить про їхню незначну присутність та задовільний стан якості води.

Результати дослідження елементного складу води підтверджують відсутність значного забруднення водних об'єктів Київської області важкими металами. Концентрації таких елементів, як кобальт, кадмій, свинець, нікель, хром, мідь, цинк, манган, молібден, арсен, вісмут і ртуть, знаходяться в межах установлених нормативних значень, що свідчить про стабільний екологічний стан водних ресурсів регіону.

Отримані результати вказують на придатність води для використання без необхідності термінових заходів щодо зниження рівня зазначених металів.

Таблиця 3.30

**Результати елементного аналізу зразків води Київської області
регіону Н**

Хімічний елемент	Масова частка, мг/дм ³	Розширена невизначеність	Межа детектування, мг/дм ³
Кальцій, Ca	29,221	±6,259	0,010
Натрій, Na	21,210	±4,112	0,010
Магній, Mg	13,95	±2,901	0,010
Ферум, Fe	0,060	±0,065	0,010
Калій, K	6,880	±1,342	0,010
Стронцій, Sr	0,181	±0,042	0,010
Бор, B	0,080	±0,042	0,010
Барій, Ba	0,050	±0,010	0,010
Літій, Li	0,050	±0,010	0,010
Марганець, Mn	0,0151	±0,0050	0,010
Алюміній, Al	<0,001000	-	0,010
Цинк, Zn	<0,010000	-	0,010
Хром, Cr	<0,010000	-	0,010
Свинець, Pb	<0,01000	-	0,010
Купрум, Cu	<0,001000	-	0,010
Нікель, Ni	<0,01000	-	0,010
Кобальт, Co	<0,001000	-	0,010
Аргентум, Ag	<0,010000	-	0,0010
Вісмут, Bi	<0,010000	-	0,010
Молібден, Mo	<0,010000	-	0,0100
Кадмій, Cd	<0,00100	-	0,0010
Миш'як, As	<0,00100	-	0,0010
Селен, Se	<0,00010	-	0,0010
Ртуть, Hg	<0,000050	-	0,00050

Водночас подальші дослідження та систематичний моніторинг залишаються необхідними для збереження екологічної стабільності водних екосистем і забезпечення санітарно-гігієнічної безпеки населення. Отримані дані можуть слугувати науково обґрунтованою основою для розробки ефективних заходів контролю якості води, спрямованих на її збереження та безпечне використання у різних сферах господарської діяльності.

Висновки до розділу 3

1. Коефіцієнт розподілу октанол/вода (K_{ow}) та його логарифмічне значення ($\log K_{ow}$) є ключовими показниками для оцінки екологічної поведінки ксенобіотиків, а також для вибору ефективних аналітичних підходів до їх екстракції. Отримані результати свідчать, що низка пестицидів, зокрема гліфосат, паракват і дикамба, характеризуються від'ємними значеннями $\log K_{ow}$, що вказує на їх високу гідрофільність і обмежену розчинність в органічних розчинниках. Це обумовлює необхідність застосування альтернативних, переважно водних або буферних, систем для їх ефективного вилучення з матриць.

2. Вибір оптимального аналітичного підходу до визначення ксенобіотиків зумовлюється їхньою полярністю, зокрема гідрофільністю або ліпофільністю, що визначає доцільність застосування певних екстрагентів та методів екстракції. Для ізоляції ліпофільних сполук переважно використовуються органічні розчинники, тоді як екстракція гідрофільних ксенобіотиків є більш ефективною за допомогою водних або буферних систем.

3. Встановлено, що ефективність екстракції ксенобіотиків значною мірою залежить від типу рослинної сировини та її хімічного складу. Водонесна продукція (овочі, фрукти) потребує адаптації методів пробопідготовки з урахуванням матричних компонентів, тоді як жиромісні культури (зокрема соняшник, зернові) впливають на вилучення ліпофільних пестицидів.

4. Для визначення залишкових кількостей пестицидів у рослинній сировині застосовували методику QuEChERS та твердофазну екстракцію (SPE) із використанням сорбентів на основі активованого вуглецю та силікагелю. Застосування зазначених підходів забезпечило ефективне видалення матричних домішок, зокрема коекстрактивних речовин, що, своєю чергою, сприяло підвищенню селективності та аналітичної чутливості методу.

5. Застосування різних блок-схем підготовки проб дало змогу оптимізувати процеси екстракції ксенобіотиків з урахуванням їхніх фізико-хімічних властивостей, а також специфіки матриці досліджуваних зразків. У результаті було розроблено ефективні аналітичні алгоритми, адаптовані для зразків із поверхневою контамінацією (наприклад, протруєне зерно), а також для об'єктів, у яких ксенобіотики були поглинені впродовж вегетаційного періоду (зелена маса, плоди, коренеплоди).

6. Встановлений елементний склад водних об'єктів центральної частини України, зокрема Київської області, дав змогу комплексно оцінити рівень антропогенного навантаження та загальний стан водних ресурсів регіону. Результати аналізу засвідчили, що концентрації важких металів — таких як кобальт (Co), кадмій (Cd), свинець (Pb), нікель (Ni), хром (Cr), мідь (Cu) та арсен (As) — не перевищують гігієнічні нормативи або виявляються на слідових рівнях. Це свідчить про відносну стабільність екологічного стану водного середовища та відсутність критичного техногенного впливу.

РОЗДІЛ 4. ПРОПОЗИЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ

На підставі проведених досліджень та аналізу сучасних методів контролю залишкових кількостей пестицидів у продукції рослинництва, сформульовано низку практичних рекомендацій для аграрного виробництва, спрямованих на підвищення рівня безпеки харчової продукції та гармонізацію лабораторного контролю з міжнародними стандартами.

1. Впровадження розширеного лабораторного моніторингу заборонених пестицидів.

Сучасні умови ведення сільського господарства вимагають постійного перегляду та оновлення переліку пестицидів, допущених до застосування. Водночас багато сполук, зокрема хлорорганічні пестициди (ДДТ, ліндан, альдрин, хлордан), незважаючи на заборону в більшості країн, продовжують залишатися у ґрунті та сільськогосподарській продукції через їхню високу хімічну стабільність.

Виробництву рекомендовано запровадити постійний моніторинг цих речовин незалежно від їх актуального правового статусу. Це особливо важливо для забезпечення відповідності продукції експортним вимогам країн ЄС, де діють суворі регламенти, зокрема Regulation (EC) No 396/2005. Моніторинг має базуватися на методиках, які охоплюють широкий спектр аналітів, з урахуванням нових або недостатньо досліджених ксенобіотиків.

2. Використання багатокомпонентного підходу до екстракції.

Одним із важливих факторів забезпечення достовірності аналізу є правильний вибір методів підготовки проб. Результати досліджень свідчать про необхідність застосування багатофакторної оптимізації процесу екстракції ксенобіотиків, яка враховує:

- фізико-хімічні властивості аналітів (log P_{ow}, діелектрична проникність тощо);
- характер сільськогосподарської продукції (водний баланс, вміст органічних речовин);

- умови перерозподілу речовин між фазами (органічна та водно-сольова);
- ступінь впливу матричних ефектів.

Таким чином, виробничі лабораторії мають адаптувати свої підходи до пробопідготовки, застосовуючи комбінацію органічних розчинників і сольових буферів, що дозволить підвищити ефективність вилучення ксенобіотиків на рівні 80–120%, рекомендованому міжнародними методиками.

Виробничим лабораторіям рекомендується адаптувати запропоновану методику для моніторингу забруднення ПАВ та ХОП у воді, осадах та продуктах рослинництва.

Аграрним підприємствам варто проводити скринінг зразків олійних культур на наявність ксенобіотиків, особливо при використанні води відкритих водойм для поливу.

Науково-дослідним установам – продовжити вивчення процесів сорбції та накопичення забруднюючих речовин у різних фракціях води задля прогнозування екологічного ризику.

На підставі проведених досліджень дипольних моментів молекул фунгіцидів, їхньої полярності та взаємодії з органічними екстрагентами, сформульовано низку практичних рекомендацій для лабораторій підприємств агропромислового комплексу, що здійснюють контроль за якістю обробки насіннєвого матеріалу пестицидами.

1. Використання ацетонітрилу як оптимального екстрагенту для вилучення флуксапіроксаду. Ацетонітрil рекомендовано як основний екстрагент для пробопідготовки зразків протруєного насіння, оскільки він має високу діелектричну проникність ($\epsilon=36$), що забезпечує ефективне розчинення діючої речовини при мінімальному коекстрагуванні полімерів та барвників. Такий підхід дозволяє суттєво знизити матричний ефект і підвищити аналітичну точність.

2. Оптимізація умов екстракції пестициду

Для забезпечення максимальної ефективності вилучення флуксапіроксаду рекомендовано здійснювати екстракцію шляхом

перемішування зразків із ацетонітрилом за температури $+6...+11\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв. Це сприяє повноцінному розчиненню препаративної плівки та забезпечує належну концентрацію діючої речовини для подальшого аналізу.

3. З урахуванням співставної чутливості з методом ВЕРХ/МС/МС та меншої вартості аналізу, метод високоефективної рідинної хроматографії з УФ-детекцією доцільно використовувати як основний у рутинному контролі флуксапіроксаду в насіннєвому матеріалі, за умови відповідної калібровки та валідації.

4. Стандартизація методики пробопідготовки

Вдосконалено методику пробопідготовки для контролю вмісту флуксапіроксаду в насіннєвому матеріалі, яка включає:

- застосування ацетонітрилу як екстрагенту;
- використання ізократичного режиму хроматографування (рухома фаза: CH_3CN з 0,5 мл оцтової кислоти на 100 мл, колонка Restek C18, температура $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, швидкість потоку 1,5 мл/хв);
- час утримання флуксапіроксаду — $5,6 \pm 0,1$ хв.

5. Оцінка коекстрактивного фону

Для мінімізації ризику хибних результатів рекомендовано проводити попереднє хроматографічне дослідження "пустих" екстрактів з насіння з метою виявлення можливих фонів від барвників або полімерних добавок, що можуть впливати на ідентифікацію цільової речовини.

Застосування зазначених рекомендацій сприятиме:

- підвищенню точності та відтворюваності результатів аналізу;
- зниженню ризиків хибно-негативних і хибно-позитивних результатів;
- підвищенню ефективності лабораторного контролю на підприємствах АПК;

забезпеченню відповідності методик сучасним вимогам національного та європейського законодавства щодо безпечності агропродукції.

Результати елементного аналізу води в межах Київської області засвідчують доцільність упровадження систематичного моніторингу концентрацій важких металів у водних об'єктах як невід'ємної частини екологічного контролю агропромислових територій. Враховуючи наявність навіть мінімальних концентрацій таких токсичних елементів, як кадмій, свинець, миш'як, ртуть, доцільно інтегрувати високочутливі методи аналітики, зокрема ICP-AES (індуктивно зв'язана плазмова атомно-емісійна спектроскопія), у практику лабораторного контролю якості вод.

На основі результатів, отриманих у процесі дослідження, пропонується впровадити такі виробничі заходи:

1. Створення лабораторних модулів контролю елементного складу води при сільськогосподарських підприємствах або у межах регіональних еколого-аграрних лабораторій із використанням ICP-AES, що дасть змогу оперативно виявляти концентрації важких металів у водних джерелах.

2. Розробка регламентів моніторингу водних об'єктів залежно від рівня антропогенного навантаження (наприклад, встановлення періодичності контролю для водойм біля фермерських господарств, меліоративних систем, дренажних каналів та прилеглих до населених пунктів ставків).

3. Оптимізація технологічних процесів з метою зниження викидів важких металів у довкілля у водойми шляхом удосконалення систем збирання та очищення сільськогосподарських стоків, а також раціонального управління добривами та ЗЗР, які можуть містити сліди важких металів.

4. Інтеграція даних елементного складу води до регіональних екологічних баз даних із метою просторового моделювання забруднень і прогнозування ризиків для водних екосистем та населення.

В умовах зростання антропогенного тиску на аграрні ландшафти, зокрема в Київській області, запропоновані заходи дозволять не лише контролювати вміст токсичних елементів у воді, а й створити умови для екологічно безпечного управління водними ресурсами в сільському господарстві.

Результати елементного аналізу води у водоймах Київської області свідчать про відсутність критичних концентрацій важких металів. Усі визначені рівні таких елементів, як кобальт, кадмій, свинець, нікель, хром, мідь, цинк, манган, молібден, арсен, вісмут і ртуть, не перевищують гранично допустимих концентрацій, що підтверджує задовільний екологічний стан водних ресурсів у досліджуваному регіоні.

Висновки до розділу 4

1. Вдосконалена та апробована методика лабораторного контролю ксенобіотиків у продукції рослинництва має високий потенціал для широкого впровадження. Вона базується на сучасних підходах до пробопідготовки, хроматографічного аналізу та інтерпретації результатів із врахуванням чинного законодавства.

2. Застосування запропонованих рішень дозволить:

- забезпечити високий рівень санітарно-гігієнічної безпеки продукції;
- знизити ризики споживання небезпечних залишків пестицидів;
- покращити експортні перспективи вітчизняної продукції;
- підвищити ефективність аграрного виробництва через якісний лабораторний супровід.

3. Запровадження регулярного аналітичного контролю якості водних ресурсів є доцільним навіть за умов відповідності їх елементного складу чинним нормативам, оскільки це забезпечує раннє виявлення потенційних загроз, попередження накопичення токсикантів та підтримання стабільного рівня екологічної безпеки в регіоні. Проведене дослідження демонструє наукову та практичну доцільність використання методу ICP-AES як інструменту високоточного контролю за вмістом хімічних елементів у воді.

ВИСНОВКИ

1. Удосконалено комплекс хроматографічних методів аналізу ксенобіотиків у водному середовищі та рослинній сировині, що дозволило суттєво підвищити точність ідентифікації та кількісного визначення залишкових концентрацій цільових сполук. Застосування оптимізованих методик сприяло зниженню меж виявлення, підвищенню відтворюваності результатів і розширенню спектра виявлених речовин, що є критично важливим для екологічного моніторингу та оцінки ризиків для харчової безпеки. Проведені дослідження дозволили встановити вплив фізико-хімічних властивостей ксенобіотиків на ефективність їх екстракції з різних матриць, що сприяло адаптації умов пробопідготовки до специфіки зразків і підвищенню ефективності аналізу. Комплексний елементний аналіз поверхневих вод центрального регіону України, зокрема Київської області, виявив наявність антропогенного забруднення, проте концентрації важких металів не перевищують гранично допустимі норми. Застосування сучасних аналітичних методів забезпечило високу точність отриманих результатів, що дало змогу обґрунтовано оцінити екологічний стан водних ресурсів і рівень їх забруднення ксенобіотиками.

2. Аналіз впливу фізико-хімічних властивостей екстрагентів та дипольного моменту ксенобіотиків показав, що коекстрактивні речовини можуть суттєво впливати на процес екстракції та хроматографічне розділення, викликаючи перекриття аналітичного сигналу. Експериментально визначено, що екстракція флуксапіроксаду з гомогенізованого насіння за допомогою ацетонітрилу при температурі від $+6^{\circ}\text{C}$ до $+11^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хвилин з постійним перемішуванням дає найкращі результати, зокрема забезпечує високу ефективність вилучення. Розроблені умови екстракції можуть бути застосовані для контролю якості обробки насіннєвого матеріалу фунгіцидами, зокрема на основі флуксапіроксаду, а хроматографічний контроль у

ізократичному режимі дозволяє здійснювати точний аналіз із часом утримання $5,6 \pm 0,1$ хв.

3. Дослідження фізико-хімічних аспектів розподілу ксенобіотиків у системах розчинник-гомогенізатор сприяло вдосконаленню методів аналітичного контролю залишкових кількостей хімічних сполук у продуктах рослинного походження та об'єктах навколишнього середовища. Встановлено, що особливості розчинності, полярності та сорбційної здатності ксенобіотиків значно впливають на ефективність їх екстракції та подальшого визначення, що дозволило розробити оптимальні умови пробопідготовки для різних класів сполук.

4. Лабораторний контроль ксенобіотиків базується на отриманні рослинних витяжок або екстрактів цільових аналітів. На основі параметра розподілу ксенобіотика в системі октанол/вода ($\log P_{ow}$), діелектричної проникності та дипольного моменту експериментально доведено вплив ліпофільних і гідрофільних властивостей сполук на їх вміст в екстрактах. Оптимізовано процес екстракції, що забезпечує вилучення ксенобіотиків у межах 80–110%.

5. Оптимальні умови екстракції ксенобіотиків включають температурний режим 4–25°C та час дії екстрагента 5–25 хвилин, причому співвідношення сировини та екстрагента залежить від агрегатного стану зразка: для зерна хлібних злаків і насіння олійних культур (пестициди) – 1:20, для насіння олійних культур (ПАВ) – 1:15, для плодово-овочевої продукції – 1:10, а для листових салатів – 1:5. Процес екстракції оптимізовано шляхом постійного перемішування (180–200 об/хв) або застосування ультразвукових коливань, що сприяє ефективному вилученню аналітів. Коекстрактивні речовини усуваються за допомогою твердофазної та рідинно-рідинної екстракції, забезпечуючи високу точність аналізу.

6. Виявлені залишкові кількості пестицидів і поліциклічних ароматичних вуглеводнів вказують на необхідність ретельного контролю продукції. Оптимальними екстрагентами для вилучення пестицидів є суміш

ацетонітрилу з метанолом (4:1) у присутності цитратних буферів, виключаючи пестициди групи триазинів, для яких необхідна суміш метанолу з трифтороцтовою кислотою (9.5:0.5).

7. Результати дослідження елементного складу води у водних об'єктах Київської області свідчать про відсутність суттєвого забруднення важкими металами. Визначені концентрації таких елементів, як кобальт, кадмій, свинець, нікель, хром, мідь, цинк, манган, молібден, арсен, вісмут та ртуть, не перевищують встановлених гігієнічних і екологічних нормативів, що вказує на відносну стабільність екологічного стану водних ресурсів регіону. Моніторинг якісного складу води та контроль рівня вмісту потенційно небезпечних елементів необхідно продовжувати для забезпечення екологічної безпеки та попередження можливих негативних змін у стані водних екосистем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Casado N., Morante-Zarcero S., Sierra I. Application of the QuEChERS Strategy as a Useful Sample Preparation Tool for the Multiresidue Determination of Pyrrolizidine Alkaloids in Food and Feed Samples: A Critical Overview. *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12. (9). P. 4325. DOI: 10.3390/app12094325.
2. Patel N., Dhale D. A., Rathod M. C. Analysis of pesticide residue in fruit using the QuEChERS method coupled with LC-MS/MS detection. *Current Agriculture Research Journal*. 2024. Vol. 12(2). P. 865–872. DOI: 10.12944/CARJ.12.2.29.
3. Коршун О. М. Одночасне визначення діючих речовин пестицидів методом високоефективної рідинної хроматографії при їх сумісній присутності в об'єктах довкілля. Інститут гігієни та екології Національного медичного університету імені О. О. Богомольця, Київ. Медична та клінічна хімія. 2023. №4. DOI: 10.11603/mcch.2410-681X.2023.i4.14369.
4. Pszczolińska K., Shakeel N., Barchanska H. A simple approach for pesticide residues determination in green vegetables based on QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022. Vol. 114. Article 104783. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104783.
5. Santana-Mayor A., Rodríguez-Ramos R., Herrera-Herrera A. V., Socas-Rodríguez B., Rodríguez-Delgado M. A. Updated overview of QuEChERS applications in food, environmental and biological analysis (2020–2023). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 169. Article 117375. DOI: 10.1016/j.trac.2023.117375.
6. Velkoska-Markovska L., Ilievski U., Jankulovska M. S., Petanovska-Ilievska B. Development and validation of RP-HPLC method for determination of some pesticide residues in apple samples. *Research Article*. 2024. Online Publication. DOI: 10.1556/1326.2024.01303.
7. Yun D.-Y., Bae J.-Y., Kang Y.-J., Lim C.-U., Jang G.-H., Eom M.-O., Choe W.-J. Simultaneous Analysis of 272 Pesticides in Agricultural Products by the

QuEChERS Method and Gas Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*. 2024. Vol. 29(9). P. 2114. DOI: 10.3390/molecules29092114.

8. M. Anastassiades, S.J. Lehotay [et al.]. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues.. European Pesticide Residues Workshop (EWPR). Rome. Book of Abstracts. 2002.

9. M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 2003. № 86(2). P. 412–31.

10. Majors R.E. QuEChERS. A new sample preparation technique for multiresidue analysis of pesticides in foods and agricultural samples. R.E. Majors. LCGC North America. 2007. № 25.

11. Осокіна Н.П. Процеси міграції пестицидів і поводження з пестицидами в геологічному середовищі. *Мінеральні ресурси України*. 2022. № 2. С.42-46.

12. Wu Y., An Q., Li D., Kang L., Zhou C., Zhang J., Pan C. Multi-residue analytical method development and risk assessment of 56 pesticides and their metabolites in tea by chromatography tandem mass spectroscopy. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 375. Article № 131819. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131819.

13. Singh A.K., Srivastava A., Pandey C.P., Sharma V.P. Determination of pesticides in vegetables and fruit from supermarkets of Lucknow city using gas chromatography-mass spectroscopy. *International Journal of Advanced Research*. 2017. Vol. 5(10). P. 1600–1607. DOI: 10.21474/IJAR01/5676.

14. Su G., Xie S., Jiang L., Du G. A chemometric-assisted method for automatic, rapid and non-targeted detection of multi-pesticides in plant-derived foods by gas chromatography–mass spectrometry. *Food Chemistry*. 2024. Vol. 443. Article № 138573. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.138573.

15. Parrilla Vázquez P., Ferrer C., Martínez Bueno M.J., Fernández-Alba A.R. Pesticide residues in spices and herbs: sample preparation methods and

determination by chromatographic techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 115. P. 13–22. DOI: 10.1016/j.trac.2019.03.022.

16. Perumal S., Kottadiyil D., Thasale R., Mehta T. Optimization of QuEChERS method for determination of pesticide residues in vegetables and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. Vol.31. (23). P. 34355–34367. DOI: 10.1007/s11356-024-33345-3.

17. Sandín-España P., Dagnac T. Development of analytical methods to analyze pesticide residues. *Molecules*. 2023. Vol. 28 (7). Article № 3074. DOI: 10.3390/molecules28073074.

18. Kaczyński P., Iwaniuk P., Jankowska M., Orywal K., Socha K., Perkowski M., Farhan J.A., Łozowicka B. Pesticide residues in common and herbal teas combined with risk assessment and transfer to the infusion. *Chemosphere*. 2024. Vol. 367. Article № 143550. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143550.

19. Zheng K., Zheng H., Yu Y., Su J., Chen L., Zheng M., Liu L., Wu X., Chen D., Meng X. Simultaneous determination of four pesticide residues in rice by modified QuEChERS coupled with GC-MS/MS. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2024. Vol. 106. Article № 106396. DOI: 10.1016/j.jfca.2024.106396.

20. He J., Chen Y. Optimization of antibiotic analysis in leafy vegetables by simple solid-phase extraction and liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry. *Environmental Advances*. 2024. Vol. 15. Article № 100463. DOI: 10.1016/j.envadv.2023.100463.

21. Rodríguez-Ramos R., Santana-Mayor Á., Socas-Rodríguez B., Herrera-Herrera A.V., Rodríguez-Delgado M.Á. Assessment of pesticide residues contamination in cereals and pseudo-cereals marketed in the Canary Islands. *Food Chemistry*. 2023. Vol. 400. Article № 134089. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134089.

22. Lehotay S.J., Mastovska K., Yun S.J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. *Journal of AOAC International*. 2005. Vol. 88. No. 2. P. 630–638.

23. Adlof R.O. *Advances in Lipid Methodology*. USA: National Center for Agricultural Utilization Research. 2003. 386 p.
24. Cortes-Aguado S., Sanchez-Morito N., Arrebola F.J. Fast screening of pesticide residues in fruit juice by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 107 (3). P. 1314–1325.
25. Radisic M., Grujic S., Vasiljevic T. Determination of selected pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*. 2009. Vol. 113 (1) P. 712–719.
26. Придатність аналітичних методів для конкретного застосування. Настанова для лабораторій з валідації методів та суміжних питань / пер. з англ. за ред. Б. Магнуссона, У. Ернемарка. 2-ге вид. К.: ТОВ "Юрка Любченка". 2016. 92 с.
27. Alder L., Greulich K., Kempe G. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC–MS or LC–MS/MS. *Mass Spectrometry Reviews*. 2006. Vol. 25. P. 838–865.
28. Zrostlikova J., Hajslova J., Kovalczuk T., Stepan R., Poustka J. Determination of seventeen polar/thermolabile pesticides in apples and apricots by liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of AOAC International*. 2003. Vol. 86. P. 612–622.
29. Colin R., Le Fur E., Charreateur C. Determination of glyphosate herbicide and (aminomethyl)phosphonic acid (AMPA) in water by liquid chromatography and fluorescence detection. Part II: Direct determination using precolumn derivatization. *Analisis*. 2000. Vol. 28. P. 819–824.
30. Poole C.F., Poole S.K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 121. P. 2268–2286.
31. Гринько А.П., Кузнєцова О.М., Оверченко Н.П. Методичні вказівки з визначення гліфосату в соняшниковій олії методом

високоєфективної рідинної хроматографії. Збірка методичних вказівок. Київ: Міністерство охорони природного навколишнього середовища України. 2008. 36. № 51. С. 182–198.

32. Регламент Європейського Парламенту та Ради від 23.02. 2005 р. № 396/2005 «По максимальним рівням залишків пестицидів в харчових продуктах і кормах рослинного і тваринного походження».

33. Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів: Закон України № 771/97-ВР від 23.12.1997. Відомості Верховної Ради України. 1998. № 19. 98 с.

34. Бабюк А.В. Безпека харчування: сучасні проблеми: посібник-довідник. Чернівці: Книга-XXI. 2005. 454 с.

35. Секун М.П. Довідник з пестицидів. К.: Колобіг. 2007. 360 с.

36. Бублик Л.І., Гаврилюк Л.Л. Методи моніторингу та контролю залишків пестицидів в агроценозах. Захист і карантин рослин. 2014. Вип. 60. С. 53–66.

37. Bain L.J., McLachlan J.B., LeBlanc G.A. Structure-activity relationships for xenobiotic transport substrates and inhibitory ligands of P-glycoprotein. *Environmental Health Perspectives*. 1997. Vol. 105 (8). P. 812–818.

38. Bain L.J., LeBlanc G.A. Interaction of structurally diverse pesticides with the human gene product P-glycoprotein. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1996. Vol. 141. P. 288–298.

39. Al-Shamrani A., James A., Xiao H. Destabilisation of oil–water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*. 2002. Vol. 36. P. 1503–1512.

40. Bhal S.K. Application Note: Lipophilicity Descriptors: Understanding When to Use LogP & LogD. Toronto: Advanced Chemistry Development, Inc. 2007. 4 p.

41. Федоренко В.П., Бублик Л.І., Козуб Н.О. Стратегія і тактика захисту рослин. За ред. В.П. Федоренка. К.: Альфа-стевія. 2012. Т. 1. 497 с.

42. Clark D. Jinde. Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides. California: Environmental Protection Agency. Department of Pesticide Regulation, 1994. 56 p.
43. Sharma D., Bhal K., Jain S., Sethi P., Rani M. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: a review *Talanta*. 2010. Vol. 82(4). P. 1077–1089.
44. Shah M., Suleman M., Samiullah A.B., Sattar A., Khan N., Rehman A. Determination of heavy metals in drinking water and their adverse effects on human health: A review. *Pure and Applied Biology (PAB)*. 2020. Vol. 9 (1). P. 96–104. DOI: 10.19045/bspab.2020.90012.
45. Kanwar V.S., Sharma A., Lal S.A., Rani L. Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27. P. 44835–44860. DOI:10.1007/s11356-020-10713-3.
46. Waqar A., Alharthy R.D., Zubair M., Ahmed M., Hameed A., Rafque S. Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. P. 17006. DOI:10.1038/s41598-021-94616-4.
47. Tokatli C. Drinking water quality assessment of Ergene River Basin by Water Quality Index: Essential and toxic elements. *Sains Malaysiana*. 2019. Vol. 48(10). P. 2071–2081. DOI:10.17576/jsm-2019-4810-02.
48. Chowdhury A.I., Kaur R., Akuley-Amenyenu A., Ikem A., Dennis S.O. Spectrochemical analysis of bottled and tap water from selected counties of Middle Tennessee, USA. *Journal of Water Resource and Protection*. 2021. Vol. 13. P. 20–31. DOI: 10.4236/jwarp.2021.131002.
49. ASTM D5673-16. Standard Test Method for Elements in Water by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. West Conshohocken. PA: ASTM International. 2016. 10 p.
50. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони,

атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 – [Чинний від 2001-01-01]. К.: Держспоживстандарт України. 2001. 360 с. (Державні санітарно-гігієнічні правила і норми).

51. ДСТУ ISO 17294-1:2015. Якість води. Застосування мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS). Частина 1. Загальні настанови (ISO 17294-1:2004, IDT). Київ: ДП «УкрНДНЦ». 2015. 24 с.

52. ДСТУ EN ISO 17294-2:2019. Якість води. Використання мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС). Частина 2. Визначення 62 елементів (EN ISO 17294-2:2016, IDT; ISO 17294-2:2016, IDT). Київ: ДП «УкрНДНЦ». 2019. 40 с.

53. Abdallah O., Khalid B. Quantitative determination of heavy metals in water using ICP-MS. International Journal of Advanced Chemistry Research. 2023. V.5(1). P. 115-116. DOI: 10.33545/26646781.2023.v5.i1b.192.

54. Peng G., He Q., Zhou G., Li, Yong, Su X., Liua M., Fana L. Determination of heavy metals in water samples using dual-cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Methods. 2015. V.7. P. 6732. DOI: 10.1039/c5ay00801h.

55. Василенко Л., Березницька Ю., Кравченко М., Шевченко О., Цьома Т. Забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. Вип.38. 2022. С.4-17.

56. Мусінкевич І. Вплив важких металів на навколишнє середовище та організм людини. Матеріали XLIX науково-технічної конференції підрозділів ВНТУ. Вінниця. 2020. С.14.

57. Сталінська І.В., Дмитренко Т.В. Рекомендацій щодо зменшення екологічного ризику накопичувачів промислових стічних вод і шламів на екологічний стан поверхневих водних об'єктів на урбанізованих територіях. Екологічні науки. 2023. № 4(49). С. 82-90.

58. Vinod Kumar, Anket Sharma, Rakesh Kumar, Renu Bhardwaj, Ashwani Kumar. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian

water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices Thukral & Jesús Rodrigo-Comino. Human and ecological risk assessment. 2020. Vol. 26(1). P.146–161.

59. Jingxi Ma, Shuqing Wu, N.V. Ravi Shekhar, Supriya Biswas, and Anoop Kumar Sahu. Determination of Physicochemical Parameters and Levels of Heavy Metals in Food Waste Water with Environmental Effects. Bioinorganic Chemistry and Applications. 2020. P.9.

60. Mengting Jin, Hao Yuan, Bo Liu, Jiajia Peng, Liping Xu and Dezheng Yang. Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment. The Royal Society of Chemistry. Anal. Methods. 2020. Vol.12. P. 5747–5766.

61. Ding Qi, Chen Li, Haijun Wang, Chuanlai Xu and Hua Kuang. Electrochemical detection of heavy metal ions in water. The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun. 2021. Vol. 57. P.7215–7231.

62. Кислова А.В. Порівняльна характеристика ефективності електрохімічних методів дослідження вмісту важких металів у стічних водах. Вісник КНУТД. 2021. №1(154). С.54-59.

63. Крупко Г.Д., Суходольська І.Л., Лико Д.В., Басараба І.В. Оцінка вмісту важких металів у підземних водах сільської місцевості Рівненщини. Агроекологічний журнал. 2022. № 4. С.96-104.

64. Yüksel B., Ustaoglu F., Arica E. Impacts of a Garbage Disposal Facility on the Water Quality of Çavuşlu Stream in Giresun. Turkey: A Health Risk Assessment Study by a Validated ICP-MS. Assay Aquat Sci Eng. 2021. V.36(4). P.181-192. DOI:10.26650/ASE2020845246.

65. O'Hara T., Singh B. Electrochemical Biosensors for Detection of Pesticides and Heavy Metal Toxicants in Water: Recent Trends and Progress. American Chemical Society. EST Water. 2021. Vol. 1 (3). P.462-478. DOI:10.1021/acsestwater.0c00125.

66. Luo P., Xu C., Kang S., Huo A., Lyu J., Zhou M., Nover D. Heavy metals in water and surface sediments of the Fenghe River Basin, China: assessment

and source analysis. *Water Science & Technology*. 2021. Vol. 84(10–11). P. 3072. DOI:10.2166/wst.2021.335.

67. Lace A., Cleary J. A review of microfluidic detection strategies for heavy metals in water. *Chemosensors*. 2021. Vol. 9(4). Article № 60. DOI: 10.3390/chemosensors9040060.

68. Шумигай І.В., Єрмішев О.В., Манішевська Н.М. Екологічна оцінка забруднення важкими металами підземних вод Київщини. *Агроекологічний журнал*. 2021. № 1. С.89-96. DOI:10.33730/2077-4893.1.2021.227244.

69. Грубінко В.В., Андрусишин Т.В., Ткач Н.М., Мадай І.І. Забруднення води Верхньо-Івачівського водозабору важкими. *Ternopil bioscience*. 2021. С. 63-75.

70. Гапій О.А. Вплив рівня мінералізації питної води на концентрацію в ній важких металів. *Львівський НУП*. 2023. 59 с.

71. Timothy O., Opeyemi A., Oyewo D. Onwudiw Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. *Chemosphere*. 2021. V. 262. P.128379. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128379.

72. Meez E., Rahdar A., George Z. Kyzas. Sawdust for the Removal of Heavy Metals from Water: A Review. *Molecules*. 2021. Vol. 26. P.4318. DOI:10.3390/molecules26144318.

73. Lorena. M., Buddhi W., Godwin A., Prasanna E., Ashantha G. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. *Water Research*. 2021.Vol. 202. P. 117386. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117386.

74. Kumar A., Kumar V., Pandita S., Singh S., Bhardwaj R., Varol M., Rodrigo-Comino J. A global meta-analysis of toxic metals in continental surface water bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11 (3). P.109964. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109964.

75. Сахно Т.В., Семенов А.О., Сахно Ю.Е. Показники якості води та їх вимірювання. Якість та безпечність продукції у внутрішній і зовнішній торгівлі й торговельне підприємництво: сучасні вектори розвитку і

перспективи - 2023. Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції. ПДАУ. 2023. С.250-253.

76. Мосійчук Я., Хоружий П. Кількісні та якісні показники природних і стічних вод у басейні Дніпра. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2021. № 36. С.39-47. DOI:10.32347/2524-0021.2021.36.39-47.

77. Sousa J., Oliveira do Nascimento H., de Oliveira Gomes H., Ferreira do Nascimento R. Review Article Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J.* 2021. V.168. P.106359. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106359.

78. Kitte S.A., Chirfa G., Gure A. Effervescent powder-assisted floating organic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organochlorine pesticides in water by GC–MS. *Heliyon*. 2023. V.9. P.12023-12954. DOI: 10.1016/j.heliyon. 2023.e12954.

79. Tong Y., Liu X., Zhang L. One-pot fabrication of magneticporous Fe₃/C/MnO/ graphitic carbon microspheres for disper-sive solid-phase extraction of herbicides prior to their quantifi-cation by HPLC. *Microchim Acta*. 2019. V.186(4). 256 p. DOI:10.1007/s00604-019-3358-0.

80. Nascimento do Carmo S., Dorácio Mendes L., Corazza G., Comelli H., Merib J., Carasek E. Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V.27. P.43870–43883. DOI:10.1007/s11356-020-10287-0.

81. Hu C., Feng J., Cao Y., Chen L., Li Y. Deep eutectic solvents in sample preparation and determination methods of pesticides: Recent advances and future prospects. *Talanta*. 2024. V.266(2). P.125092. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125092.

82. Manousi N., Kabir A., Zachariadis G.A. Recent advances in the extraction of triazine herbicides from water samples. *JSSCCJ*. 2022. V.45(1). P.5(113–133). DOI:10.1002/jssc.202100313.

83. Veni Veloo K., Ibrahim N.A.S. Analytical Extraction Methods and Sorbents. Development for Simultaneous Determination of Organophosphorus Pesticides. Residues in Food and Water Samples: A Review. Mol. 2021. V.26. P.5495. DOI:10.3390/molecules26185495.

84. García-Vara M., Postigo C., Palma P., Lopez de Alda M. Development of QuEChERS-based multiresidue analytical methods to determine pesticides in corn, grapes and alfalfa. Food Chem. 2023. V.405(B). P.134870. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134870.

85. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Київ: Міністерство охорони здоров'я України. 2010. 60 с.

86. ДСТУ 7369:2013. Національний стандарт України. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрювання. Київ: ДП «УкрНДНЦ». 2014. 18 с.

87. ДСТУ ISO 17993:2008 Якість води. Визначення 15 поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у воді методом високоефективної рідинної хроматографії з флуорисцентним детектуванням після рідинно-рідинного екстрагування (ISO 17993:2002, IDT).

88. Li Y., Huang H., Cui R., Wang D., Yin Z., Wang D., Zheng L., Zhang J., Zhao Y., Yuan H., Dong J., Gu X., Sun B. Electrochemical sensor based on graphdiyne is effectively used to determine Cd^{2+} and Pb^{2+} in water. Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. Vol. 332. P.129519. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129519.

89. Омельчук С.Т., Коршун О.М., Ліпавська А.О., Зінченко Т.І., Мілохов Д.С., Аврамчук А.О., Благая А.В. Аналітичний контроль у воді та повітрі залишкових кількостей пестицидів системи захисту хлібних злаків. Медична та клінічна хімія. 2022. № 24(4). С.86-94. DOI:10.11603/mcch.2410-681X.2022.i4.13578.

90. Chen C., Qian Y., Chen Q., Li C. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. *Food Control*. 2011. Vol. 22(7). P. 1114–1120.
91. Del Castillo M.L.R., García-Falcón M.S., Simal-Gándara J. New method based on solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry to determine pesticides in strawberry jam. *LWT. Food Science and Technology*. 2019. Vol. 99. P. 283–290.
92. Abdulra'uf L. B., Tan G. H. Chemometric approach to the optimization of HS-SPME/GC–MS for the determination of multiclass pesticide residues in fruits and vegetables. *Food chemistry*. 2015. Т. 177. С. 267-273.
93. Ушкалов В. О. та ін. Біологічна безпека: результати моніторингу агроресурсів, продукції АПК та харчових продуктів за 2014-2016 роки. *Ветеринарна медицина*. 2017. №. 103. С. 88-92.
94. Наказ № 288 від 25.06.2018 року «Про затвердження Методів відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів певних забруднюючих речовин у харчових продуктах для цілей державного контролю». Міністерство аграрної політики та продовольства України.
95. Регламент (ЄС) № 1935/2004 Європейського Парламенту та Ради від 27 жовтня 2004 р. про матеріали і вироби, призначені для контакту з харчовими продуктами. *Офіційний вісник ЄС*. 2004. L 338. С. 4–17.
96. EPA Method 550.1. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection.
97. Farajzadeh M. A., Feriduni B., Mogaddam M. R. A. Development of a new extraction method based on counter current salting-out homogenous liquid–liquid extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction: Application for the extraction and preconcentration of widely used pesticides from fruit juices. *Talanta*. 2016. Т. 146. С. 772-779.
98. European Commission Directorate-General for Health and Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation

procedures for pesticide residues analysis in food and feed: SANTE/11813/2017. Rev. 0. 21–22 November 2017. 59 p.

99. Nantia E.A., Moreno-González D., Manfo F.P., Gámiz-Gracia L., García-Campaña A.M. QuEChERS-based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*. 2017. Vol. 216. P. 334–341.

100. Jin F., Wang J., Shao H., Jin M. Pesticide use and residue control in China. *Journal of Pesticide Science*. 2010. P. 123.

101. Міністерство аграрної політики та продовольства України. Наказ № 288 від 25.06.2018 року «Про затвердження Методів відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів певних забруднюючих речовин у харчових продуктах для цілей державного контролю».

102. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using LC-MS/MS following methanol extraction and clean-up. EN 15637:2008.

103. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate. 2007. AOAC 2007.01.

104. Martínez-Domínguez G., Romero-González R., Frenich A. G. Multi-class methodology to determine pesticides and mycotoxins in green tea and royal jelly supplements by liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry. *Food Chemistry*. 2016. T. 197. C. 907-915.

105. Masiá A. et al. Determination of pesticides and veterinary drug residues in food by liquid chromatography-mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2016. T. 936. C. 40-61.

106. Наказ МОЗ України від 13.05.2013 № 368 «Про затвердження Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах».

ДОДАТКИ

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Статті у наукових виданнях,
включених до міжнародних наукометричних баз даних**

Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. Tereshchenko N. Y., Khyzhan O. I., Maksin V. I., **Nesterova K. A.** The Complex Method for Measurement Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil, Water, Plant Products. French-Ukrainian Journal of Chemistry. 2021. Vol 9. No 2. P.1-11. DOI: 10.17721/fujcV9I2P1-11. *(Nesterova K. A. проведено експериментальні дослідження з визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у зразках води та продукції рослинництва, виконано обробку та інтерпретацію результатів. Tereshchenko N. Y. розроблено загальну концепцію дослідження. Khyzhan O. I. здійснено методичне забезпечення та наукове редагування. Maksin V. I. проведено консультації з питань аналітичного контролю та валідації методики).*

**Статті у наукових виданнях,
включених до Переліку наукових фахових видань України**

2. Tereshchenko N., Khyzhan O., Bobunov O., **Nesterova K.** Methodology for determining the residual content of active ingredients of agrochemicals in surface waters. Plant and Soil Science. 2023. V.14(2). P. 70-81. DOI: 10.31548/plant2.2023.70. *(Nesterova K. проведено аналіз результатів визначення залишкової кількості ксенобіотиків, здійснено статистичну обробку даних та підготовлено текст статті. Tereshchenko N. надано консультації з інтерпретації результатів, здійснено редагування статті. Khyzhan O. сформовано концепцію дослідження, узагальнено отримані результати. Bobunov O. забезпечено методичний супровід дослідження, виконано літературний аналіз).*

3. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І., Галстян А. Г. Визначення елементного складу водних об'єктів атомно-емісійною спектрометрією. Проблеми хімії та сталого розвитку. 2024. № 2. С.17-25. DOI: 10.32782/pcsd-

2024-2-3. (Нестеровою К. А. здійснено відбір проб та визначення елементного складу досліджуваних об'єктів, виконано статистичну обробку результатів, підготовлено рукопис до друку. Хижан О. І. узагальнено методичні підходи до досліджень, проведено консультації щодо інтерпретації результатів. Галстяном А. Г. здійснено загальне наукове керівництво дослідженням та редагування тексту).

4. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І., Галстян А. Г. Визначення елементного складу водних об'єктів Київської області методом атомно-емісійної спектрометрії. Український журнал природничих наук. 2024. №9. С.115-122. DOI: 10.32782/naturaljournal.9.2024.11. (Нестеровою К. А. виконано аналіз елементного складу водних зразків, статистичну обробку даних, написано текст статті. Хижан О. І. розроблено загальну структуру дослідження, здійснено наукове редагування. Галстяном А. Г. надано консультації з питань методичного забезпечення та підготовки публікації).

5. **Нестерова К. А.,** Терещенко Н. Ю. Визначення залишкового вмісту ксенобіотиків водних об'єктів Київської області. Український журнал природничих наук. 2024. 10. С.246-253. DOI: 10.32782/naturaljournal.10.2024.23. (Нестеровою К. А. проведено експериментальні дослідження з визначення ксенобіотиків, обробку даних та підготовку публікації. Терещенко Н. Ю. здійснено постановку задачі, узагальнення результатів та наукове редагування рукопису).

6. **Нестерова К. А.,** Хижан О. І. Аналіз елементного складу водних ресурсів Київського регіону. Проблеми хімії та сталого розвитку. 2024. №4. С.9-14. DOI: 10.32782/pcsd-2024-4. (Нестеровою К. А. здійснено відбір зразків, аналітичне визначення елементного складу, обробку результатів, написано статтю. Хижан О. І. проаналізовано літературні джерела, надано консультації з методології досліджень, виконано наукове редагування).

Тези наукових доповідей

7. Ковшун Л., Хижан О., Терещенко Н., **Нестерова К.,** Синяк А. Застосування кейс-методу навчання в лабораторному контролі вмісту

ксенобіотиків. Abstracts of II International Scientific and Practical Conference, м. Бостон, США, 23-25 вересня 2020 року: тези доповіді. Бостон, 2020. С.376-378. *(Нестеровою К. проаналізовано ефективність використання кейс-методу для формування практичних навичок під час лабораторного контролю. Ковшун Л. відредаговано текст. Хижан О. проаналізовано результати дослідження. Терещенко Н. здійснено дослідження по розробці кейсів. Синяк А. здійснено літературний пошук).*

8. **Нестерова К. А.,** Копілевич В. А., Лаврик Р. В. Оцінка якості води для зрошення. Challenges, threats and developments in biology, agriculture, ecology, geography, geology and chemistry. Baltija Publishing, 2021. С.132-133. *(Нестеровою К. А. зібрано та проаналізовано дані щодо показників якості води, проведено оцінку придатності води для зрошення згідно з нормативними критеріями. Копілевичем В. А. розроблено загальну концепцію, надано консультативний супровід. Лавриком Р. В. виконано статистичний аналіз).*

9. Хижан О. І, Терещенко Н. Ю., Ковшун Л. О., **Нестерова К. А.,** Хижан О. І. Визначення ліпофільних ксенобіотиків у поверхневих водах. Актуальні питання сьогодення та післявоєнного відновлення сільського господарства й екології: експертно-аналітичні складові формування продовольчої стратегії України: науково-практична конференція, смт. Чабани. 2 жовтня 2023 року: тези доповіді. Чабани, 2023. С.166. *(Нестеровою К. А. виконано підбір умов для визначення ліпофільних ксенобіотиків, проведено частину експериментальних досліджень. Хижан О. І. та Терещенко Н. Ю. здійснено методичне обґрунтування. Ковшун Л. О. здійснено редагування тексту).*

10. **Нестерова К. А.,** Терещенко Н. Ю., Хижан А. О., Галстян А. Г. Визначення вмісту ксенобіотиків у водних середовищах фізико-хімічними методами аналізу. Післявоєнне відновлення ґрунтових і рослинних ресурсів та продовольча безпека країни. Міжнародна науково-практична конференція, м. Київ, 20–21 червня 2024 року: тези доповіді. Київ, 2024. С.107-109. *(Нестеровою К. А. проведено аналіз сучасних фізико-хімічних методів*

визначення ксенобіотиків у водному середовищі, опрацьовано та представлено експериментальні дані. Терещенко Н. Ю. здійснено наукове консультування. Хижан А. О. забезпечено методичну підтримку та літературний пошук. Галстяном А. Г. надано консультації з інтерпретації результатів та узагальнення висновків).