

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Новосибирский институт органической химии
НИИ гигиены питания Республиканского научного регионального центра
Минздрава Украины

Серия "Экология"

Издается с 1989 г.

Выпуск 27

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Аналитические обзоры

Новосибирск 1993

Методы анализа токсикантов в пищевых продуктах = Methods for toxicants determination in foodstuffs: Аналит. обзоры / ГПНТБ СО РАН; НИОХ СО РАН; НИИ гигиены питания Республик. науч. регион. центра Минздрава Украины. - Новосибирск, 1993. - 116 с. - (Сер. Экология. Вып. 27)

В обзоре "Хлорорганические пестициды в пищевых продуктах" рассмотрены вопросы загрязнения пищевых продуктов хлорорганическими пестицидами (ХОП): попадание их в пищевые продукты, распространение по трофическим цепям, влияние на здоровье человека. Особое внимание уделено инструментальным методам анализа ХОП и их сопоставлению по данным отечественных и зарубежных авторов за период 1985 - 1992 гг.

Обзор "Электрохимические методы определения остаточных количеств пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды" включает данные отечественной и зарубежной литературы за последние 10 лет. Показано, что наряду с обычными методами вольтамперометрии, заметное применение находят дифференциальная импульсная и инверсионная вольтамперометрия, а также жидкостная хроматография с амперометрическим детектированием.

Вышеназванные материалы дополняются библиографическим обзором "Методы определения пестицидов в пищевых продуктах", цель которого - помочь исследователю, занимающемуся анализом пищевых продуктов (на остаточные количества пестицидов), разобраться в литературе по этому вопросу, обратить внимание на необходимые справочники, монографии, журналы, обзоры, методические указания и другие пособия по теме.

В обзоре "Методы определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах" представлены данные мировой литературы за последние 10 лет об источниках поступления и токсичности нитратов и нитритов, о наиболее распространенных количественных (спектрометрических, хроматографических и др.), полуколичественных (тест-методы) и биологических методах их определения. Рассмотрены достоинства и недостатки каждого из перечисленных методов с учетом метрологических характеристик и применяемого оборудования.

Сборник предназначен для специалистов пищевой промышленности, санитарного надзора, химиков, экологов, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ответственный редактор к.х.н. В.Ф. Стариченко

Рецензенты: В.В. Алексеев, к.х.н.

Г.Н. Аношин, к.г.-м.н.

Р.Ю. Бек, д.х.н.

Л.И. Кузубова, к.х.н.

С.Я. Попик

Обзор подготовлен к печати: А.Н. Лебедевой, к.п.н.

О.Л. Лаврик, к.п.н.

Н.М. Поповой, к.х.н.

Н.И. Коноваловой

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одна из острейших проблем современности - глобальное химическое загрязнение биосферы, что порождает обоснованное беспокойство о возможном нарушении экологического равновесия в отдельных частях биосферы. Особую опасность представляют экзогенные соединения, поступающие в природу в результате хозяйственной деятельности человека, и среди них - химические средства защиты растений. Поступление пестицидов в окружающую среду составляет доли процента от общего количества химических загрязнителей, но учитывая, что эти соединения направлены на подавление определенных групп организмов, пестициды и продукты их трансформаций оказывают токсическое действие на различные формы живой природы.

Мировое производство и применение пестицидов превышает 0,5 кг на человека в год. Многие из них - сохраняются в экосистемах в течение одного и более лет, например широкоизвестный инсектицид ДДТ и его аналоги. В настоящее время признано, что пестициды стали постоянно действующим экологическим фактором, однако обойтись без применения химических средств защиты растений в ближайшее время вряд ли удастся. Так, мировые потери урожая некоторых основных культур от сорняков, вредителей и болезней растений при выращивании риса составляют примерно 47, кукурузы - 35, пшеницы - 24, хлопчатника - 34%. Оценки ежегодных потерь урожая в 1 нашей стране составляют от 21 до 45%.

По существующим прогнозам, к 2000 г. население нашей планеты возрастет до 7,5 млрд человек. Но уже сегодня объем мирового производства продовольствия недостаточен для удовлетворения потребностей всего населения Земли, в результате чего около 200 млн людей голодают. Сокращение потерь в период роста, уборки и хранения урожая позволяет существенно восполнить дефицит сельскохозяйственного сырья. Этим объясняется постоянный рост масштабов производства и применения химических средств защиты в различных отраслях сельского хозяйства.

В нашей стране с 1965 по 1990 гг. объем применения пестицидов увеличился в 3,2 раза, а интенсивность . нагрузки на единицу площади в среднем - с 1,3 кг/га в 1970 г. до 3,5 кг/га в 1990 г.

Широкое использование пестицидов приводит к загрязнению почв, грунтовых вод и питьевых водоисточников, продуктов питания. Особую опасность представляет способность многих пестицидов накапливаться в растительных и животных организмах с заметным увеличением концентрации в последующих звеньях пищевой цепи. Возрастает риск, связанный с воздействием пестицидов на здоровье человека, об этом свидетельствуют эпидемиологические исследования, проведенные в различных странах мира. Отмечается влияние на репродуктивную функцию, иммунологический статус организма, развитие аллергических реакций и рост онкозаболеваемости.

В мировой сельскохозяйственной практике наметился переход к интегрированным системам защиты растений, позволяющий снизить риск, связанный с применением химических препаратов. Такой подход включает синтез высокоселективных веществ, совершенствование методов и способов их применения, снижение норм расходов; поиск природных средств, содержащихся в растениях и обуславливающих их устойчивость к вредителям, болезням и сорнякам; соблюдение требований и регламентов применения пестицидов.

Особое место в комплексе мер, обеспечивающих снижение степени риска, обусловленного химизацией сельского хозяйства, занимают системы и методы аналитического контроля остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. Это связано с тем, что без постоянно действующей системы аналитического контроля невозможно грамотно применять химические средства защиты растений, оценивать состояние окружающей среды, качество продуктов питания.

Методам определения остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах посвящен данный сборник. Один из обзоров рассматривает методы определения нитратов и нитритов, что считается оправданным, поскольку проблема загрязнения пищевых продуктов нитритами тесно связана с вопросами химизации сельского хозяйства. Кроме того, нитраты и нитриты могут в определенных условиях образовывать активные канцерогены - N-нитрозоамины.

Обзор "Хлорорганические пестициды в пищевых продуктах" посвящен одной из серьезнейших экологических проблем - загрязнению пищевых продуктов остатками хлорорганических пестицидов, их накоплению в организме человека и влиянию на здоровье. Главным достоинством обзора является подробное описание отечественных и зарубежных сборников, руководств и обзоров по методам анализа хлорорганических пестицидов и пищевых продуктах и сопоставление основных характеристик некоторых официальных индивидуальных и групповых методик, принятых в нашей стране и в ФРГ.

В обзоре "Методы определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах" подробно описано применение спектрофотометрических, хемилюминесцентных, энзимных методов, газожидкостной, ионной и тонкослойной хроматографии для определения остатков пестицидов. Каждый метод сопровождается подробным описанием достоинств и недостатков, включающих сведения о мешающих ионах и возможных осложнениях, пределы обнаружения, сравнение с принятыми методами и стандартами, данные об отечественных и зарубежных официальных методиках. Отдельно рассмотрены тестовые системы для быстрого полуколичественного определения нитратов и нитритов в объектах окружающей среды. В заключении дана сравнительная характеристика методов определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах, из чего следует, что наиболее надежными методами являются потенциометрический и спектрофотометрический.

В обзоре "Электрохимические методы определения остаточных количеств пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды" проанализированы данные отечественной и зарубежной литературы за последние 10 лет. Показано, что электрохимические методы такие, как классическая вольтамперометрия, дифференциальная импульсная и инверсионная вольтамперометрия могут успешно применяться для анализа остаточных количеств различных классов пестицидов, рассмотрены их достоинства и недостатки. Метод инверсионной вольтамперометрии имеет высокую чувствительность и может быть использован для анализа на уровне ПДК и ниже, однако может быть применен только для ограниченных классов соединений. Достоинством метода является то, что многие вещества не оказывают мешающего влияния, и это позволяет использовать его без предварительного разделения. Подробно описано применение высокочувствительных электрохимических детекторов в сочетании с жидкостной хроматографией для анализа малолетучих и нестабильных при нагревании пестицидов (фенилмочевин, карбаматов и др.), которые не могут быть проанализированы методами газожидкостной хроматографии. Полезным дополнением к обзору служит сводная таблица по электрохимическому анализу и токсичности пестицидов.

В библиографическом обзоре "Методы определения пестицидов в пищевых продуктах" подробно описаны справочники, монографии, обзоры, методические указания и другие источники, в которых собрана информация о физико-химических и токсических свойствах, гигиенических нормативах, химических и торговых названиях, методах анализа пестицидов. Цель обзора - помочь исследователю быстро выбрать необходимый источник информации.

Достоинством обзора является то, что основная масса описанных источников информации есть в экологической библиотеке Новосибирского института органической химии СО РАН.

Данный сборник несомненно представляет интерес и будет полезен химикам-аналитикам, специалистам санитарного надзора, сертификационных и арбитражных лабораторий.

к. х. н. С. В. Морозов,
к. х. н. В. Ф. Стариченко

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Глава 1. ПЕСТИЦИДЫ - ОДИН ИЗ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Загрязнение окружающей среды различными химическими веществами пока является стойким "сопутствующим" признаком развития нашей цивилизации. Широкое общественное мнение стало выражать обеспокоенность по этому поводу после того, как отчетливо проявился эффект бумеранга при антропогенном отравлении окружающей среды: оказалось, что многие токсиканты, появляющиеся в природе в результате человеческой деятельности, способны передаваться по трофическим и другим цепям, возвращаясь к человеку!

По мнению авторов книги [1], веществами, наиболее загрязняющими окружающую человека среду, являются пестициды, т.е. яды, которые человечество использует для увеличения производства пищи, уничтожая с их помощью "вредных" насекомых, растения, грибки и т.д. Правда, авторы указанной книги надеются, что развернувшиеся по всему миру работы по снижению опасности отравления людей и теплокровных животных остатками пестицидов отодвинул их на более низкий уровень в ряду приоритетных экотоксикантов окружающей среды, и наибольшую опасность в обозримом будущем будут представлять тяжелые металлы.

Что касается химического загрязнения пищевых продуктов, то в работе [2] приоритеты расставлены следующим образом: токсичные металлы (Pb, Cd, Hg, As и др.), радиоизотопы Sr, Cs, J, пестициды, их метаболиты и продукты деградации, нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения, полициклические ароматические углеводороды, полигалоидированные ди- и терфенилы, стимуляторы роста сельскохозяйственных животных (гормоны, антибиотики), фтористые соединения, селен, органические соединения, выделяющиеся из упаковочного материала, асбест. Как видим, и здесь пестициды в первых рядах. В совместной программе ФАО и ВОЗ по контролю за загрязнением пищевых продуктов наиболее опасными были признаны следующие вещества: 1) хлорорганические пестициды (ХОП) и их метаболиты - альдрин и дильдрин, ДДТ, гексахлорбензол (ГХБ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ), линдан, гептахлор и гептахлорэпоксид; 2) фосфорорганические пестициды (ФОП) - базудин, карбофос, тиофос, метафос; 3) полихлордифенилы (ПХД); 4) афлатоксины; 5) кадмий и свинец [3].

Американское агентство по охране окружающей среды (ЕРА) включило в список приоритетных токсикантов 17 пестицидов и их метаболитов (в том числе ДДТ) [4].

Приведенных примеров, видимо, достаточно для того, чтобы убедиться в принадлежности пестицидов к основным экотоксикантам окружающей среды и пищевых продуктов и оправдать этим наш интерес к соединениям такого рода. Но веществ с пестицидными свойствами очень много и не все из них загрязняют пищевые продукты. Поэтому вначале остановимся на некоторых классификациях пестицидов. В целом к пестицидам относят химические средства, используемые для борьбы с микроорганизмами, растениями и животными, вредоносными и нежелательными с точки зрения сохранности урожая в процессе его выращивания, уборки и хранения. По оценкам ФАО, отказ от использования пестицидов привел бы к потере 30 % урожая сельскохозяйственных культур, а удорожание продуктов питания составило бы 50 - 70 % [5].

В зависимости от применения пестициды подразделяют на инсектициды (препараты для борьбы с насекомыми), гербициды (для борьбы с сорняками), фунгициды (для борьбы с болезнями и фитопатогенными грибами - возбудителями заболеваний растений), акарициды (для борьбы с клещами), зооциды (для борьбы с грызунами) и т.д. Так, например, в монографии [6] основная часть материала разбита на главы именно по этому признаку.

По химическому строению обычно выделяют следующие типы пестицидов: хлор-, фосфор-, ртутьорганические, карбаматы и др. Подобное разбиение материала использовано в монографии [7].

Наиболее крупнотоннажное применение в качестве пестицидов до недавнего времени имели хлорорганические соединения (физико-химические и токсикологические свойства ХОП можно найти в различных справочниках и руководствах, например, в [8 - 10]). Некоторые свойства наиболее распространенных пестицидов этого класса приведены в **табл. 1** (см. также прил. 1).

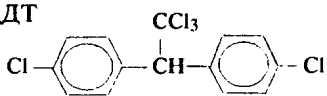
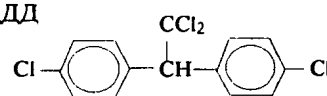
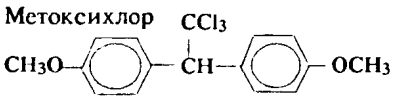
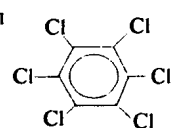
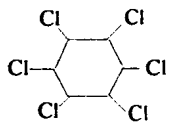
Острая токсичность различных представителей ХОП лежит в широких пределах. И применение большей части этих препаратов было запрещено в промышленно развитых странах не из-за их острой токсичности (заменителями ХОП в первое время стали ФОС, имеющие более высокие показатели острой токсичности), а из-за их высокой устойчивости в объектах окружающей среды* и склонности к накоплению в живых организмах. А в работах, посвященных системному подходу оценки опасности пестицидов и их классификации, критерии стойкости и биокумуляции имеют наиболее высокие оценочные баллы (см., например, [12]). Из-за сочетания этих свойств ХОП такого типа представляют серьезную опасность отравления для всего живого даже при их "умеренном" использовании. На данном этапе этот вывод практически общепризнан, применение стойких ХОП запрещено в большинстве развитых стран, и продолжается переход сельского хозяйства от применения устойчивых ХОП к более безопасным ФОП и синтетическим пиретроидам (см., например, [5]). Но количество уже внесенных в окружающую среду ХОП очень велико, и не менее велико число публикаций как научного, так и публицистического характера о вредном влиянии ХОП на окружающую среду и здоровье человека. Именно поэтому наш обзор посвящен хлорорганическим пестицидам, их присутствию в пищевых продуктах и организме человека. Что касается вопроса о влиянии ХОП на окружающую среду, мы советуем читателю обратиться к другим, более подробным работам (например, [13 - 16]).

Как и большинство исследователей, мы не относим к хлорорганическим пестициды на основе феноксиксусной кислоты и ее аналогов. Дело в том, что молекулы этих пестицидов, хотя и содержат обычно хлорированные ароматические ядра (так 2,4-Д - это дихлорфеноксиксусная кислота), но не проявляют свойств, типичных для ДДТ и других ХОП. Они, как правило, растворимы в воде, менее устойчивы в объектах окружающей среды и не склонны к накоплению в организме. Правда, продукты их метаболизма (в частности хлорфенолы) отнюдь не безвредны, но обычно обладают таким сильным и неприятным запахом, что употребление загрязненной ими пищи или воды мало реально даже при концентрациях загрязнителей гораздо ниже ПДК. Достаточно подробную информацию о свойствах и о влиянии 2,4-Д на окружающую среду и здоровье населения можно получить из документа ВОЗ [17]. Вопросам вредного влияния 2,4-Д на здоровье человека посвящены сообщения [18, 19]. А о методах анализа остаточных количеств пестицидов этого типа можно узнать и из работ [11, 20 - 25].

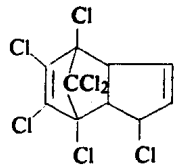
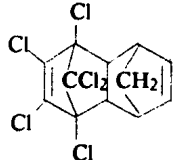
* Время 95 %-го разложения для большинства ХОП измеряется месяцами и даже годами [10].

Т а б л и ц а 1

Некоторые свойства наиболее распространенных в окружающей среде хлорорганических пестицидов [8 - 10]

Название и структурная формула	Назначение и масштабы применения	Токсичность ЛД ₅₀ , мг/кг	Устойчивость в объектах ОС и пищевых продуктах
1	2	3	4
ДДТ 	Универсальный инсектицид; с 1950 по 1972 гг. мировое потребление составило 4,5 млн т. В развитых странах применение запрещено	250-400	Стабилен, накапливается в тканях, обнаруживается в пище и грудном молоке
ДДД 	Инсектицид	3400	То же
Метоксихлор 	Инсектицид для обработки с.-х. культур, скота и для борьбы с бытовыми насекомыми	6000	Быстро разлагается в почве
Гексахлорбензол 	Протравитель семян	1700, резко выражены кумулятивные свойства	Термически и химически высокостабилен, обнаруживается в пище, грудном молоке. ПДК в воде 0,15 мг/л
Линдан (γ-ГХЦГ) 	Инсектицид для обработки с.-х. культур и скота. Мировое потребление 200 тыс. т в год	88-91	Стабилен, накапливается в мясе. Обнаруживается в мясе, молоке и яйцах. ПДК в воде 0,02 мг/кг

Окончание табл. 1

1	2	3	4
Гептахлор	Инсектицид для обработки с.-х. культур	650-300	Сохраняется в почве несколько лет, накапливается в тканях. ПДК в воде 0,05 мг/л
			
Альдрин	То же	40-50	Высокостабилен в почве, накапливается в тканях
			

Примечание. По степени токсичности пестициды подразделяют: на высокотоксичные - LD_{50} 200 мг/кг; среднетоксичные - LD_{50} 200 -1000 мг/кг; малотоксичные - LD_{50} 1000 мг/кг [11]. LD_{50} - доза, употребление которой внутрь вызывает смерть более 50 % подопытных животных (млекопитающих).

Глава 2. ПУТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ОСТАТКАМИ ХОП, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ХОП В ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Устойчивость многих ХОП в окружающей среде в сочетании с их достаточной летучестью и небольшой растворимостью в воде привела в результате многолетнего и многотоннажного применения этих пестицидов к глобальному загрязнению атмосферы и гидросферы Земли. И сейчас практически в любом открытом водоеме и в пробе любой почвы с помощью современных высокочувствительных методов анализа можно обнаружить присутствие ДДТ, ГХЦГ, альдрина и т.п., даже в местах, где они никогда не применялись [14, 20, 26, 27].

Полного выравнивания концентраций ХОП по всей земной поверхности пока не произошло, видимо, по следующим причинам: 1) в некоторых странах продолжается крупнотоннажное использование ХОП в сельском хозяйстве и здравоохранении^{*}; 2) скорость рассеяния ХОП из районов применения зависит от климатических условий данного региона; 3) скорость глобального переноса ХОП достаточно мала.

Обычно концентрация ХОП в таких объектах окружающей среды, как вода, воздух, почва, растения и т.п., чрезвычайно мала (например, в воздухе от 10^{-15} до 10^{-3} г/м³ [13]), но при попадании в организм живого существа многие ХОП накапливаются в жировой ткани и крайне медленно метаболизируются и выводятся из организма. Поэтому, чем длиннее трофическая цепь (например: вода - фитопланктон - зоопланктон - рыба - птицы / млекопитающие хищники), тем выше может оказаться концентрация ХОП в жировой ткани субъекта. Человек является конечным звеном ряда трофических цепей, поэтому на него падает наибольшая нагрузка хлорорганическими пестицидами.

На **рис. 1** показаны основные источники поступления ХОП в организм человека. По некоторым оценкам 90 % их поступлений "обеспечиваются" пищей [28] и лишь 10% - водой,



Рис. 1. Основные источники поступления ХОП в организм человека

^{*} Например, ДДТ в большинстве развитых стран запрещен к применению 20 лет назад, но в ряде развивающихся стран его по-прежнему используют для борьбы с переносчиками малярии. И для этих стран переход на другие, менее стойкие инсектициды, связан с увеличением финансовых затрат в несколько раз [28]. Применяется ДДТ и в некоторых районах СССР [29].

поступления через воздух для лиц, не связанных с производством ХОП, несущественны. При этом из пищевых продуктов наиболее важную роль в снабжении человека ХОП играют продукты животного происхождения, что вполне согласуется с длиной соответствующих трофических цепей (**рис. 2**) [30, 31]. Кроме этого стоит вспомнить о тенденции введения более жестких ограничений на применение пестицидов для обработки полей с пищевыми культурами по сравнению с кормовыми и техническими культурами (хлопчатник, подсолнухи и т.д.), хотя в смысле опасности хронического отравления ХОП это, видимо, неправильная политика (см. например, [29]). Аналогична, видимо, ситуация при борьбе с экто- и эндопаразитами в жилых помещениях для людей и для молочного и мясного скота. Вполне значимым фактором в интоксикации ХОП может оказаться и обработка инсектицидами помещений мясо- и молкомбинатов.

ХОП устойчивы в условиях традиционной кулинарной обработки продуктов животного происхождения [29, 32]. Так, при пастеризации молока концентрации ДДТ и линдана практически не изменяются. До 12 % пестицидов удаляется при сгущении молока и лишь в процессе производства сухого молока удаляется существенная часть ДДТ (83 % при барабанной сушке и 62 % при распылительной) и линдана (63 и 82 % соответственно). В процессе созревания и хранения сыра ДДТ и его метаболиты сохраняются в течение года. При варке мяса ДДТ переходит в ДДД (см. метаболизм ДДТ в гл. 3), который также накапливается в человеческом организме. Несколько обнадеживает сообщение [33], в котором упоминается возможность микробиологического разрушения ХОП в кисломолочных продуктах.



Рис. 2. Основные пути загрязнения продуктов животноводства хлорорганическими пестицидами

Пути интоксикации сельскохозяйственных животных пестицидами, кинетика их накопления и выведения из организма достаточно подробно обсуждены в монографии В.В. Молочникова и И.А. Шумковой [32]. При этом авторы приводят большое количество материалов по результатам анализа молочных и мясных продуктов как в СССР, так и за рубежом.

Содержанию ХОП в продуктах растительного происхождения посвящена основная часть монографии [30], из которой можно сделать вывод, что после запрещения к применению в СССР большинства персистентных ХОП их содержание в овощах и фруктах снизилось до безопасного уровня, хотя по данным работы [31], загрязненность пищевых продуктов ДДТ, ДДЭ и ГХЦГ в СССР заметно выше, чем в западных странах. Не следует забывать и о том, что некоторые культуры способны накапливать пестициды. Например, при концентрации линдана в почве 5 - 10 мг/кг его содержание в моркови достигало 25 мг/кг, в клубнях картофеля - 2,5 - 5,0 мг/кг [30].

Распределение концентрации ХОП внутри плодов и овощей также неоднородно и, видимо, аналогично распределению нитратов. Например, кожура яблок и груш содержит 30 - 40 % от общего количества ХОП, капуста концентрирует ХОП в 4 - 8 наружных листьях. В зерновых культурах ХОП сосредоточены в отрубях и т.д. [9, с. 22; 34]. Но учитывать эти детали, видимо, есть смысл только при промышленной утилизации заведомо загрязненных продуктов. Для индивидуального потребителя выбрасывание кожуры, наружных листьев и прочего только из-за боязни отравиться ХОП вряд ли целесообразно, так как основной источник ХОП - животные жиры.

В обзорах последнего десятилетия значительное внимание уделено оценке среднесуточного потребления анализируемых веществ разными группами населения. Видимо, это связано с тем, что для индивидуального потребителя в конечном итоге важнее знать, насколько опасен с точки зрения загрязнения каким-либо химикатом весь его рацион в целом. Именно этому вопросу посвящен обзор [3]. На основании данных, представленных различными странами по просьбе ВОЗ*, было определено в какой степени фактическое количество поступающих в организм химических загрязнителей приближается к их токсикологически допустимым суточным дозам (ДСД) и временно принятым переносимым недельным дозам (ВПНД). При этом дается следующее определение ДСД химиката - это такая суточная доза, которая даже при поступлении в организм человека в течение всей его жизни не создает существенной опасности для здоровья, если принять во внимание все известные в настоящее время факты.

В сжатом виде подборка данных из обзора [3] о содержании ХОП в пищевом рационе (в % от ДСД) представлена в **табл. 2**. Большую тревогу должно вызывать загрязнение пищевых продуктов альдрином, так как именно его содержание (вместе с его эпоксидом - дильдрином) составляет наиболее заметные доли ДСД по сравнению с ДДТ и ГХБ**. В обзоре [3] приводятся также данные о содержании в пищевых рационах жителей нескольких стран линдана и гептахлора (в сумме с гептахлорэпоксидом). Экспозиция линданом менее существенна по всем представленным данным (менее 1,2 % от ДСД). Для гептахлора ситуация в целом близкая (менее 1 % от ДСД), за исключением некоторых данных по Гватемале (до 9 % от ДСД) и Японии (до 3 % от ДСД).

Примечания: а) сельское население с низким уровнем доходов; б) городское население с низким уровнем доходов; в) взрослое городское население со средним уровнем доходов; г) учащиеся школы-интерната; д) лица, питающиеся на предприятиях общественного питания

В 9-м выпуске серии "Гигиенические критерии состояния окружающей среды" изложены результаты обсуждения международной комиссией доступной информации о влиянии ДДТ и его производных на здоровье населения [28]. Этот документ содержит довольно большой

* СССР, к сожалению, не предоставил соответствующих данных в ВОЗ.

** Величины ДСД для ряда ХОП приведены в работе [35] и в прил. 2.

Таблица 2

Содержание ХОП в пищевом рационе, доля в % от ДСД [3]

Страна	Год	Альдрин и дильдрин		ДДТ		ГХБ	
		медиана	ср. знач.	медиана	ср. знач.	медиана	ср. знач.
Великобритания	1980	20	22	0.2	0.2	0	0.3
	1981	10	12	0.1	0.1	0.3	0.8
Гватемала	1979	44 ^а	-	8 ^а	-		
	1979	87 ^б	-	6 ^б	-		
	1982	44 ^в	44	0.8 ^в	1		
	1984	9 ^в	56	0.9 ^в	1		
Канада	1971	33	-	0.8	-		
	1972	21	-	0.3	-		
	1973	26	-	0.3	-	12	-
	1974	9	-	0.1	-	2	-
	1977	2	-	0.1	-	0.15	-
Новая Зеландия	1975	н/о	-	2	-		
США	1972	-	29	-	0.4	-	0
	1973	-	40	-	0.5	-	1
	1974	-	45	-	0.4	-	0.15
	1975	-	38	-	0.4	-	0.6
	1976	-	40	-	0.3	-	0.15
	1977	-	23	-	0.2	-	0.715
	1978	-	17	-	0.3	-	0.6
	1979	14	16	-	0.5	0.5	0.5
	1980	12	22	0.1	0.2	0.5	0.6
	1982	15	16	0.1	0.2	0.3	0.3
Япония	1978	-	11				
	1979	14	13	0.3	0.4	0.5	1.15
	1980	14	16	0.3	0.3	0.3	0.5
	1981	11	11	0.2	0.3	0.3	0.5
	1982	6	10	0.2	0.3	0.15	0.3
	1983	5	7	0.2	0.2	0.3	0.5
Австралия	1980			1-3	2-5		
Венгрия	1978					11 ^г	-
	1979					22 ^г	-
	1979					0.5 ^д	-

Примечания: а) сельское население с низким уровнем доходов; б) городское население с низким уровнем доходов; в) взрослое городское население со средним уровнем доходов; г) учащиеся школы-интерната; д) лица, питающиеся на предприятиях общественного питания

объем достоверной информации об использовании, миграции и содержании ДДТ в различных объектах окружающей среды. В частности указано, что в 1953 - 1954 гг. в США среднесуточное потребление ДДТ с пищей составляло 286 мкг (с метаболитами). Легко вычислить, что это примерно 25 % ДСД и заметно превышает величины, приведенные в табл. 2. По данным того же документа через 10 лет экспозиция снизилась в 3 раза, а к 70-му году упала еще в 7 раз.

Там же приводятся данные о содержании ДДТ и ДДЭ в суточном пищевом рационе жителей некоторых районов СССР в 1971 - 1972 гг. Принимая среднюю массу тела 70 кг, а ДСД для общего содержания ДДТ (ДДТ + ДДЭ) 20 мкг/кг в сутки [3], можно получить ориентировочные величины экспозиции населения в долях от ДСД. Для северных, западных и южных районов СССР содержание ДДТ в суточном пищевом рационе составляет до 1,4 %, 10 % и 54 % от ДСД соответственно. То есть можно сделать вывод, что вскоре после запрещения применения ДДТ в сельском хозяйстве СССР величина экспозиции населения в исследованных регионах не превышала допустимого с точки зрения ВОЗ уровня. Но сравнение с данными за те же годы по Канаде и США показывает, что в тот период у нас загрязненность пищевых продуктов ДДТ была заметно выше.

Аналогичный вывод сделали авторы обзора [28] о содержании ДДТ в воздухе некоторых районов США и СССР (от $2,2 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ в одном сельскохозяйственном районе

США и от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мг/м³ в некоторых населенных пунктах СССР, а в местах, где изготавливают и упаковывают порошок ДДТ - от 2 до 104 мг/м³.

Однако при сопоставлении результатов проводившихся во всем мире измерений накопления ДДТ и его метаболитов в жировых тканях человека был сделан вывод, что предельные значения общего воздействия различаются в 10 раз [28].

Особо следует отметить, что для большинства людей, родившихся после начала крупнотоннажного использования ХОП (50-е гг.), накопление жирорастворимых пестицидов в организме начинается с внутриутробного развития, потому что плацента в лучшем случае способна лишь частично защищать плод от воздействия ДДТ [8, 28, 36]. А сразу после рождения грудной ребенок обычно подвергается более сильной нагрузке жирорастворимыми пестицидами, поскольку его рацион полностью состоит из молока, а секреция ХОП в молоко кормящей матери является формой его выведения из организма [3, 28, 32, 36]. Женское молоко может содержать ХОП в более высоких концентрациях, чем коровье [28], возможно, из-за уже упоминавшейся выше разницы в длине трофической цепи.

В обзоре [28] в качестве примеров максимального содержания ДДТ в грудном молоке приводятся данные за 1970 г. из Гватемалы (0,23 - 5,94 мг/л ДДТ) и за 1964 г. из СССР (1,22 - 4,88 мг/л ДДТ). Для сравнения: в Англии в 1963 - 1964 гг. - 0,05 мг/л ДДТ. Более современные данные (1980 - 1985 гг.) по нескольким странам о содержании ряда хлорорганических соединений (ХОС) в грудном молоке приведены в обзоре советских авторов [36]. К сожалению данные не очень удобны для сопоставлений, так как одна часть цифр относится к концентрации ряда ХОС в грудном молоке (в миллиграммах на литр), а другая часть соответствует содержанию ХОС в молочном жире грудного молока (в миллиграммах на 1 кг жира). Кроме этого, собственно значения концентрации ХОС в молоке не дают представления о степени опасности кормления ребенка таким молоком.

Приняв, что суточное потребление молока ребенком составляет около 700 мл при массе тела 4 кг (на втором месяце жизни), а средняя жирность грудного молока около 4 %, мы получили ориентировочные дозы суточного потребления ХОС в микрограммах на 1 кг массы тела и в ДСД (при наличии норматива установленного ВОЗ). Из полученных величин (табл. 3) приходится делать вывод, что и в начале 80-х гг. в таких странах, как Израиль, Бразилия, Испания, СССР, Индия, грудные дети могли поглощать с материнским молоком ХОС в количествах заметно превышающих ДСД, установленные ВОЗ*. К этому следует добавить еще и такой факт: в Кишиневе при анализе проб грудного молока было обнаружено, что пробы, в которых был найден ДДТ (а их оказалось 45 % от общего числа), содержат меньше обычного аскорбиновой кислоты [38], то есть женщины - носительницы относительно больших количеств ДДТ кормят своих детей не только менее безопасным молоком, но и менее питательным.

Постепенность накопления ДДТ в организме человека и его выведение у женщин с грудным молоком приводят к тому, что чем старше человек, тем больше в нем ДДТ, а уровень ДДТ у мужчин выше, чем у женщин (см., например, [39]).

Накопление нескольких химических веществ одновременно возможно не только в молоке, но и в других продуктах, и результат их совместного действия на человека часто нельзя предсказать, так как при изучении токсичности химических веществ такая возможность до последнего времени обычно не учитывалась, хотя соответствующие научные разработки есть (см., например, [40]). Поэтому результаты анализа суточного рациона на содержание отдельных химических загрязнителей, даже после их сопоставления с индивидуальными допустимыми суточными дозами, не дают полной гарантии безопасности для потребителя. В 1981 г. Е.А. Антонович в работе [41] ставил этот вопрос перед научной общественностью и приводил в пример результаты анализа среднесуточных рационов в двух сельских районах,

* В работе [37] сделан менее жесткий вывод о том, что уровни ДДТ, α - и β -ГХЦГ в грудном молоке в образцах из СССР выше, чем из ФРГ и США.

где было обнаружено одновременное присутствие шести химических веществ (ДДТ, ДДЭ, ГХЦГ, полихлорпинен, хлорофос, дихлофос), но уровень содержания каждого из них в отдельности не превышал ПДК, установленных в СССР и поэтому рацион в целом формально должен был считаться безопасным.

Введение гигиенических нормативов на арифметическую сумму содержащихся в образце ХОС (10 мкг/кг в сутки по рекомендации ВОЗ [36]), на наш взгляд, тоже не снимает проблемы, так как при этом производится простое суммирование концентраций веществ, токсичность которых может различаться на два порядка (например, ДДД и альдрин). Противоречивость введения ДСД на сумму ХОС, при наличии установленных ранее ДСД для ряда индивидуальных ХОС видна на примере грудного молока (см. табл. 3). Может быть было бы логичнее, по крайней мере для веществ с однотипным влиянием на организм, суммировать не сами концентрации, а их доли от ДСД каждого вещества. И, соответственно, при получении в результате суммы больше 100 %, признавать исследованный суточный рацион небезопасным.

Как уже отмечалось выше, кроме пищевых продуктов, имеется еще один довольно существенный канал поступления ХОП в организм человека - это питьевая вода. Вопросам анализа ХОС в природной и питьевой воде посвящено очень большое количество сообщений (см. например, [12, 26, 42 - 48]). Связано это, видимо, с относительной простотой таких анализов в техническом плане. Согласно данным [42], контроль за содержанием ХОП в поверхностных водах СССР был организован в 1973 г. и к 1981 г. осуществлялся ежегодно на 75 реках (110 створах), в различных районах страны. При этом ХОП были обнаружены во всех реках в течение семилетнего периода и не наблюдалось существенных различий между реками Украины, Молдавии и Сибири. В сообщении приводятся величины концентраций ДДТ и линдана в некоторых реках страны.

В работе [43] сообщается о том, что в условиях орошаемого земледелия ряд пестицидов из почвы может мигрировать и в грунтовые воды. Но обнаруженные концентрации ДДТ и линдана не превышали 6 и 8 мкг/л, что соответствует их потенциальному суточному потреблению в дозах 1 и 3 % от ДСД, установленных ВОЗ [3]. В работе [46] по результатам анализа воды в реках Южный Буг и Кубань суточное поступление в организм человека для ХОС оценено в 1 - 3,6 % от допустимого.

Следует заметить, что низкая растворимость большинства ХОП в воде [8], находящаяся в пределах 25 мкг/л, как правило, является гарантом того, что содержание ХОП малой токсичности в питьевой воде не превысит ПДК (для ДДТ это - 100 мкг/л). Но возможна и обратная ситуация. Например, растворимость линдана в воде равна 1000 мкг/л, а ПДК в СССР установлена в 20 мкг/л. Соотношение такого же типа возможно и для малорастворимых, но более высокотоксичных веществ типа альдрина (растворимость в воде 20 мкг/л, ДСД = 0,1 мкг/кг в сутки [3], то есть возможно поступление 600 % ДСД с питьевой водой). Для гептахлора наблюдается промежуточная ситуация, его растворимость в воде и ПДК, установленная в СССР, почти совпадают (56 и 50 мкг/л соответственно). Кроме этого необходимо учитывать тот факт, что загрязненность воды нефтепродуктами во много раз увеличивает растворимость в ней жирорастворимых веществ (в том числе и ХОП), а в местах применения ХОП могут содержаться в воде не только в растворенном виде, но и в виде взвесей.

При озонировании воды на водоочистных сооружениях альдрин и гептахлор окисляются, а другие ХОС (ГХЦГ, тетрахлорбензол, гептахлороксид, дильдрин, метоксихлор, ДДТ) в основном сохраняются без изменений [26, 44]. При хлорировании воды в реакцию вступает только альдрин. В целом общепринятые у нас условия водоподготовки при наличии в воде микроколичеств таких веществ, как ДДТ и ГХЦГ не могут обеспечить их удаление до норм ПДК, так как степень очистки при этом не больше 10 % для ГХЦГ и 70 % для ДДТ. Альдрин, дильдрин и гексахлоран удерживаются в процессе водоподготовки еще в меньшей сте-

Т а б л и ц а 3

Примерное суточное потребление ХОС с грудным молоком по литературным данным 1980 - 1985 гг. [36] (методику расчета см. в тексте)

Страна	Год	ПХД	ДДТ + метаболиты		ГХБ		ГХЦГ	Суммарное кол-во ХОС	
		мкг/кг	мкг/кг	ДСД	мкг/кг	ДСД	мкг/кг	мкг/кг	ДСД
Израиль	1980		550	27			23	573	57
Индия	1981		7-380	0.34-20	2.3-137	4-230		9.3-517	0.9-52
Англия	1982		7	0.34	0.67	1.1		7.67	0.8
ЧССР	1982		36.5	2	65	110		102	10
ФРГ	1982							84	8.4
Дания	1982	5.4	7.7	0.4	0.87	1.5	0.5	9.07	0.9
Индия	1982		145	7.3			53.6	179	18
Испания	1982	42	43	2.2			3.2	88	8.8
Швеция	1983	7.1-9.6	9.5-13.3	0.5-0.7	0.73-1.2	1.2-2	0.56-1.2	17.8-25.3	1.8-2.5
ПНР	1983	3.3	43.4	2.2				46.7	4.7
Бразилия	1984		26.6-360	1.3-18			0.5-126	27-486	2.7-49
Канада	1984	3.8-5	4.2-7.3	0.2-0.4	0.5-1.5	0.8-2.5		8.5	0.9
Индия	1985		8.3-36.7	0.4-1.8			1.6-8.3	9.9-45	2-4.5
СССР	1985		6.7-150	0.33-7.5			6.7-50	13.4-200	1.3-20

пени, чем ДДТ [44, 49]. Но есть данные, что специально подобранные условия коагуляции позволяют значительно увеличить степень очистки воды от ХОП. Наиболее действенным способом авторы книги [26] признают адсорбцию активированным углем, причем нам кажется, что эту стадию водоочистки лучше проводить только для той части воды, которая идет в пищу, поскольку она составляет менее 1 % от общего количества используемой в быту воды. Для индивидуальных потребителей можно порекомендовать использование фильтра "Родничок". Сложнее с предприятиями общепита и пищевой промышленности, для них эта проблема (в случае существенной загрязненности воды в каком-либо регионе), видимо, должна решаться на региональном или государственном уровне.

В заключение этого раздела следует напомнить, что основным источником поступления ХОП в организм человека являются пищевые продукты животного происхождения (особенно жиры) и, в меньшей степени, питьевая вода. Очистка пищевых продуктов от примесей ХОП практически невозможна, поэтому общество должно направлять большие усилия на профилактику загрязнения пищи ХОП.

Под профилактикой в данном случае следует понимать не только организацию четкого и строгого контроля за соблюдением существующих норм и правил использования разрешенных пестицидов в сельском хозяйстве и на предприятиях по переработке сельскохозяйственных продуктов (см. рис. 2). Кроме этого следует добиваться сокращения производства и запрещения крупномасштабного применения всех стойких ХОС таких, как ПХД и линдан, последний все еще разрешен к применению в СССР не только в сельском хозяйстве, но и в лесном.

Мировое сообщество в целом довольно успешно решает проблему снижения масштабов применения ХОП (см., например, [13, 50]). Так, в 1990 г. ХОП должны были составить всего 6 % от общего количества использованных инсектицидов (в 1972 г. было 39 %) [5]. Видимо, не последнюю роль в этом процессе играет переход к интегрированной системе защиты растений, суть которой заключается в разумном сочетании химических, биологических, агротехнических и других способов защиты растений. А основной стратегией этой системы является не тотальное уничтожение тех или иных видов растений и насекомых, наносящих вред сельскому хозяйству, а удержание их численности на экономически безопасном уровне.

Глава 3. НАКОПЛЕНИЕ, ВЫВЕДЕНИЕ И МЕТАБОЛИЗМ ХОП В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА. ВЛИЯНИЕ ХОП НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

В вопросе о влиянии ХОП на здоровье человека мнения даже среди ученых чрезвычайно разнообразны. Одни считают, что именно ХОП повинны в росте целого ряда болезней века (сердечно-сосудистые заболевания, рак, аллергии и т.д.) и ослаблении здоровья новых поколений. А в будущем они предрекают выявление других, более отдаленных, но не менее серьезных последствий (см., например, обзоры [13, 36, 51]). Другие (как правило, представители международных комиссий) утверждают, что несмотря на большое количество исследований, вредное воздействие ХОП на здоровье населения в нынешних условиях их применения однозначно не доказано [3, 28]. А некоторые утверждают, что негативное отношение к новым пестицидам очень сильно усложняет их испытания и делает невыгодным разработку новых, более специфичных, а значит и более безопасных препаратов и, таким образом, наоборот наносит вред здоровью человечества.

Практически все ученые единодушны лишь в признании того факта, что ХОП легко накапливаются в жировых тканях как животных, так и человека, и могут сохраняться там годами [13, 28, 32, 36, 52, 53]. Ряд исследователей изучили кинетику накопления ХОП в жировой ткани и обнаружили, что при неизменном содержании ХОП в пищевом рационе их концентрация в жировой ткани организма не поднимается выше некоторого уровня, т.е. устанавливается равновесие между поступлением и выведением ХОП из организма [32, с. 128]. Но время установления равновесия довольно велико, например, для ДДТ оно составляет по крайней мере год [28, с. 15]. Как сообщается в обзоре [13], среднее содержание в жировой ткани человека (по данным 22 стран): ДДТ - от 1,75 до 30 мг/кг, ГХЦГ - от 0,19 до 2,43 мг/кг*, причем ДДТ был обнаружен даже в жировой ткани эскимосов.

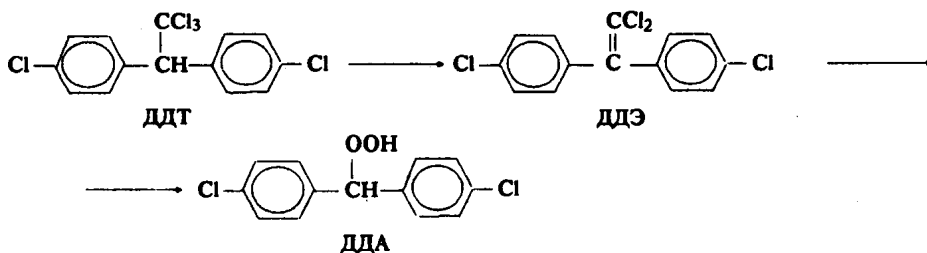
На добровольцах, принимавших ДДТ в пище (3,5 и 35 мг на человека в день) в течение 1 - 2 лет, установили, что равновесный уровень накопления ДДТ в жировой ткани пропорционален принимаемой дозе (23,8 и 234 мг/кг). После прекращения приема отмечалось медленное снижение уровней отложившегося ДДТ. Через 25,5 месяца у лиц, получавших дозу 35 мг на человека в день, осталось 32 - 35 % ДДТ от максимального накопления, а у группы, получавшей 3,5 мг на человека в день, осталось 66 % ДДТ [28, с. 65]. Видимо, как накопление, так и выведение ДДТ идет с затуханием скорости, причем, что интересно, выведение накопленного n , n' - ДДТ из организма человека происходит гораздо медленнее, чем у обезьяны, собаки или крысы [28].

Для ускорения элиминации ХОП существуют физиотерапевтические, диетические, медикаментозные и другие методы. Немедикаментозные методы достаточно просты. Это, во-первых, физические нагрузки (например, бег на длинные дистанции) [36, 54]; во-вторых, тепловые суховоздушные камеры (сауны) при температуре 75 - 95°C и влажности 10 - 15 %, экспозиция 10 - 12 мин [36, 55]; в-третьих, водолечение (индифферентные ванны с температурой воды 36 - 37°C продолжительность 10 - 15 мин) [54]. Кроме этого имеются данные о том, что употребление в пищу кисломолочных продуктов, улучшая функциональное состояние кишечника, может косвенно способствовать выведению ХОС [36, 54].

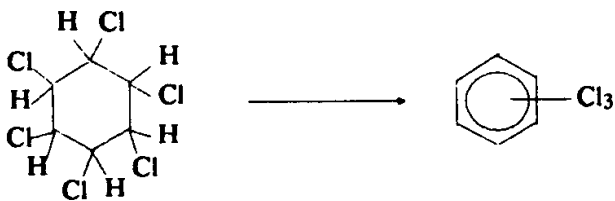
Большинство ХОП чрезвычайно устойчиво как в объектах окружающей среды, так и в организме человека. Но все же под действием фермента дегидрохлориназы некоторые из

* В обзоре [36] приводится и большая величина: 4,78 мг/кг (Япония, 1983 г.)

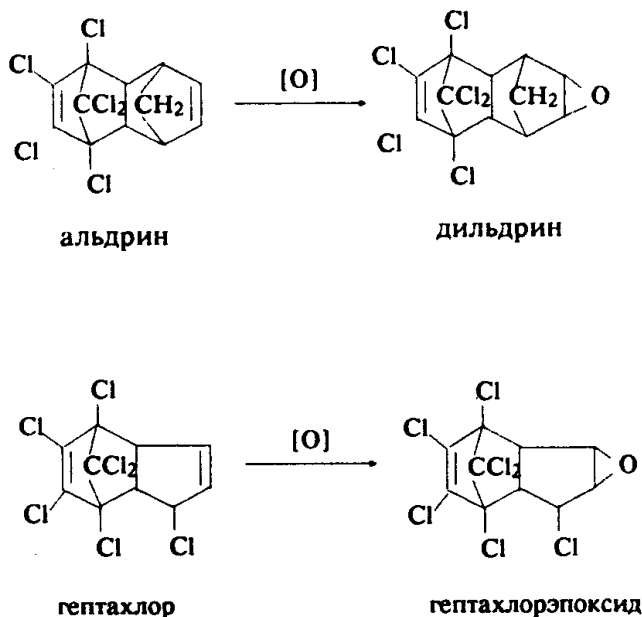
них (ДДТ, ГХЦГ) медленно дегидрохлорируются. Из ДДТ при этом образуется ДДЭ, который менее токсичен (но более стабилен), а он еще медленнее окисляется до ДДА, которая относительно легко выводится из организма [13]:



Конечным продуктом аналогичного метаболизма гексахлорциклогексана, видимо, является трихлорбензол (после отщепления трех молекул HCl).



Продукты диенового синтеза, как правило, в организме частично окисляются с образованием эпоксидов. Например, алдрин окисляется до дильдрина, гептахлор - до гептахлорэпоксида. Образующиеся эпоксиды даже более токсичны, чем исходные вещества, а скорость их выведения из организма также мала [32].



Что касается отрицательного влияния ХОП на здоровье человека и других млекопитающих, то наиболее однозначными можно признать опыты по определению острой токсичности, проводимые над подопытными животными. Но даже в этом случае получаемые численные значения ЛД₅₀ не всегда совпадают (см., например, [2, 7, 56]). На оценку эффектов хронической токсичности сильное влияние, на наш взгляд, могут оказывать следующие факторы: 1) явная токсичность ХОП для многих живых существ [13, 51] (но если бы ХОП были абсолютно безвредны для всего живого, то они не были бы пестицидами); 2) рост заболеваемости населения [28, 36, 57 - 60] на фоне увеличения масштабов применения пестицидов

(но и на фоне роста общего загрязнения окружающей среды и радикального изменения образа жизни большинства населения); 3) техническая сложность экспериментального изучения этого вопроса в "чистых" условиях на достаточно представительном контингенте; 4) обеспокоенность населения, вызванная выходом ситуации из-под контроля, так как запреты на применение ряда препаратов не успели предотвратить их глобального распространения, и уже проявились новые, не предсказанные ранее отрицательные последствия [61 - 64]. Видимо, из-за различий во влиянии этих факторов и исходной постановки вопроса (презумпции невиновности пестицида либо потенциальной вредности любого ксенобиотика) мнения различных авторов о степени опасности различных пестицидов могут не совпадать.

В отношении ДДТ например, эксперты ВОЗ [28] дали следующее заключение: "Единственными обнаруженными у населения эффектами ДДТ являются накопление вещества и его производных в тканях и выведение из организма с мочой и в составе грудного молока... ДДТ, по-видимому, оказывает ингибирующее действие на иммунную систему, хотя данные ни в коей мере не являются окончательными". В то же время в обзоре [13] указано: "...если производство ДДТ во всем мире прекратится одновременно..., то все равно нарастание концентрации этого препарата в высших звеньях трофических цепей будет идти свыше 100 лет"; "Учитывая кумулятивность ДДТ и его способность длительное время сохраняться во внешней среде, следует признать потенциально опасными даже слабо выраженные канцерогенные свойства"; "Пройдет еще немало времени, прежде чем до конца будут выявлены все возможные последствия применения ДДТ". Кроме этого, автор обзора [13] указывает на потенциальную канцерогенность ряда пестицидов (в том числе и ДДТ). По вопросам канцерогенности нам кажется наиболее надежной информация Международного агентства по изучению рака (МАИР). В справочнике МАИР [65] приведено следующее заключение о канцерогенности ДДТ: "Доказательства канцерогенности ДДТ для животных достаточные. Активность в экспресс-тестах и канцерогенность для человека не доказана". Такая же оценка дана в работе [66].

В обзоре [36] приводятся следующие факты: 1) в сыворотке крови женщин с токсикозом беременности обнаруживается высокое содержание полихлордифенилов (ПХД) и ДДТ; 2) в крови женщин с преждевременными родами было найдено высокое содержание хлорированных дифенилов - 128 мкг/л и ДДТ - 119,6 мкг/л; 3) содержание альдрина и ДДТ в крови пуповины мертворожденных выше, чем у живых. После приведения этих, а также ряда других фактов, кажется вполне логичным вывод авторов указанной работы о том, что персистентные ксенобиотики могут оказывать влияние на состояние здоровья носителя, проникать через плацентарный барьер и существенно влиять на протекание и исход беременности, развитие плода и здоровье новорожденного. Но нам при этом хотелось бы отметить, что в обзоре акцентируется внимание в основном на опасности ХОП и особенно ДДТ. Хотя в приведенных выше примерах ДДТ обнаруживали в сочетании с более токсичными веществами (ПХД и альдрин), но авторы даже не обсуждают возможности пассивного присутствия ДДТ рядом с более серьезным токсикантом. И кроме этого не надо забывать, что ПХД не относятся к пестицидам, а значит стоит бороться за запрещение производства не только персистентных ХОП, но и ПХД.

Вообще приходится признать вслед за В. Эйхлером [51], что ДДТ отвлек на себя слишком много внимания. Явившись самым первым, но отнюдь не самым опасным в ряду крупномасштабных ХОС - ксенобиотиков, он стал пользоваться исключительным вниманием многих исследователей, особенно в анализах объектов окружающей среды. Учитывая глобальную распространенность ДДТ, относительную простоту и отработанность методик анализа его остаточных количеств, многочисленные факты его обнаружения в различных объектах не кажутся удивительными. Но в поиске причин различных негативных явлений, обнаружение ДДТ провоцировало многих исследователей объявлять виновником именно его. И может быть из-за этого задерживались работы по выявлению других, более опасных токсикантов (ХОП - продукты диенового синтеза, ПХД, диоксины и т.д.), которые присутство-

вали в тех же объектах, но в меньших концентрациях^{*}. А исследования последних лет подтверждают, что для здоровья населения и окружающей среды в целом из химических токсикантов главную опасность представляет не ДДТ, а тяжелые металлы и ряд высокотоксичных ХОС [3].

В принципе, работ, посвященных токсикологии пестицидов, очень много, и мы не ставили задачу собрать полный материал по этому вопросу. Некоторые исследования по изучению токсичности ХОП носят очень частный характер и вряд ли вызовут широкий интерес. В качестве примеров работ такого рода можно указать на изучение влияния гексахлорана на скорость заживления перелома кости у кроликов [61], наблюдение над изменением строения сердечной мышцы у крыс, получавших определенные дозы ДДТ, ПХП, ПХК, линдана и гептахлора [62] и определение величины ЛД₅₀ гексахлорана для крыс различных возрастов [70].

Но нам хотелось бы остановиться на работах, которые описывают не результаты специально поставленных экспериментов, а выводы статистического анализа заболеваемости населения в районах с более "интенсивным" применением пестицидов, по сравнению с заболеваемостью населения более "чистых" районов (правда нет уверенности, что это сравнение происходит при прочих равных условиях).

Как правило, наблюдается параллелизм интенсивности использования пестицидов в регионе и частоты неспецифических заболеваний среди населения [28, 36, 57, 58], особенно среди детей [36, 59, 60]. Вроде бы налицо ослабление иммунитета под действием пестицидов. Но какие именно из пестицидов и только ли они виноваты в этом? Ведь вполне логично допустить, что в районах, где руководящие и контролирующие органы допустили серьезные пестицидные перегрузки, имеется повышенная загрязненность окружающей среды и другими токсикантами. Тем более, что симбатность между заболеваемостью населения и степенью промышленного загрязнения атмосферы ряда городов СССР также отмечается в литературе [60].

Менее спорны, видимо, данные по изучению аллергических свойств ряда ХОП, причем, если в монографии 1971 г. [64] сообщается лишь о возможности сенсибилизации организма такими препаратами, как ДДТ, гексахлоран и препараты диенового синтеза, в результате которой повторное их применение может дать интоксикацию и аллергическую реакцию организма, то в сообщении 1981 г. [63] уже показано, что среди положительных кожных реакций значительный удельный вес (41,8 – 65,7%) составили пестициды. Авторы считают, что гиперчувствительность к пестицидам можно рассматривать как отражение значительной распространенности сенсибилизации ими населения.

Возвращаясь к вопросу о канцерогенности можно сказать, что из ХОП потенциально опасными с этой точки зрения считаются альдрин, дильдрин, гексахлорбензол, пентахлорнитробензол, мирекс, гептахлор и ДДТ [71] (см. также [65]). Однако, на наш взгляд, на данном этапе, по-видимому, опасность менее существенна по сравнению с реально доказанной канцерогенностью некоторых антропогенных веществ (например бензпирена), которыми в заметных количествах насыщен воздух современных городов [2].

Таким образом, нам представляется наиболее доказанным отрицательное влияние носительства ХОП на иммунную систему организма, т.е. на рост заболеваемости населения неспецифическими болезнями и изменение характера течения обычных заболеваний^{**}. Однозначно не доказано, но вполне возможно осложнение беременности и ослабление здоровья новорожденных из-за интоксикации женщин ХОП. И если этот эффект подтвердится, то, видимо, он и будет признан наиболее вредным для здоровья человечества последствием накопления ХОП в окружающей среде.

^{*} Аналогичность поведения диоксинов, ПХД и ДДТ в объектах окружающей среды, при существенных различиях в токсичности, подтверждается многими авторами (см., например, [67 - 69]).

^{**} Возможность влияния носительства ХОП на характер течения обычных соматических заболеваний указывается и в [72].

Глава 4. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Мы не будем обсуждать конкретные методики анализа остаточных количеств ХОП, поскольку существуют специальные монографии и обзоры на эту тему (некоторые из них будут рассмотрены ниже). Для начала перечислим основные тенденции развития методов анализа.

Что касается объектов анализа, то, как мы уже говорили выше, явно проявилась тенденция изучения безвредности суточного рациона в целом, а не отдельных его составляющих. При этом следует помнить, что выводы о безопасности питания будут относиться к средне-статистическому потребителю и их адекватность для конкретного человека определяется степенью близости его рациона и суточного рациона, взятого для анализа. И если этот человек питается по какой-то особой, например белковой, диете и употребляет в день в несколько раз больше животных жиров, чем другие, то соответственно и количество попадаемых в его организм ХОП может в несколько раз отличаться от обнаруженного в среднем суточном рационе. Но в случае безопасности среднего суточного рациона, реальная опасность отравления ХОП, даже при употреблении чисто белковой диеты, видимо, очень мала, так как гигиенические нормативы обычно имеют коэффициент запаса не менее 100.

Анализ отдельных пищевых продуктов также часто бывает необходим. Например, для мониторинга загрязненности продуктов животного происхождения достаточен регулярный анализ сливочного масла, производимого в данном регионе, или околопочечного жира в тушах крупного рогатого скота [32]. А для мониторинга степени интоксикации ХОП населения какого-либо региона достаточно организовать анализ содержания ХОП в грудном молоке кормящих женщин этого региона [36], причем женщин всю жизнь там проживших.

История развития методов анализа остаточных количеств пестицидов кратко изложена в обзоре [73]. В нем говорится, что до 60-х гг. большинство анализов проводилось для индивидуальных пестицидов нехромато-графическими методами, включая спектрометрию в видимой, УФ- и флюоресцентной областях, метод общего галогена для ХОП, биохимические методы. По мнению автора обзора, эти методы были недостаточно специфичны и чувствительны и не позволяли одновременно анализировать метаболиты и продукты распада пестицидов. Бумажная хроматография была первым методом анализа многокомпонентных остатков (на качественном уровне).

Область анализа пестицидов была революционизирована в 60-е гг. внедрением метода ГЖХ, который и сегодня самый распространенный. Постепенно были подобраны носители для всех классов пестицидов и их метаболитов, а детекторы электронного захвата (ДЭЗ), электрохимические и пламенно-ионизационные обеспечили высокую чувствительность и селективность анализа. Внедрение ДЭЗ снизило предел обнаружения ХОС на два порядка, а использование нескольких параллельных детекторов разных типов (ПВД, термоионный детектор и детектор постоянной скорости рекомбинации), в сочетании с двухступенчатой хроматографией, позволяет существенно увеличить надежность идентификации ХОП и ФОП и сократить время анализа [74].

В обзоре [73] перечислены наиболее перспективные направления развития анализа пестицидов: подготовка образцов твердофазной экстракцией и широкой кодистилляцией; мало- и ширококанальная капиллярная (высокого разрешения) ГЖХ; широко- и микроканальная ВЭЖХ с адсорбционными, флюоресцентными, электрохимическими, светопоглощающими,

термоионизационными, электронозахватными и многофункциональными детекторами; суперкритическая жидкостная экстракция и суперкритическая жидкостная хроматография на набивных и капиллярных колонках для термолабильных, нелетучих и высокомолекулярных соединений; комбинирование ГЖХ и ВЭЖХ с масс-спектрометрией; количественная ТСХ высокого разрешения с автоматическим умножителем; автоматизация экстракции и очистки.

Вообще цитируемый обзор [73] заслуживает особого внимания. Фактически - это наиболее свежий библиографический указатель работ 1986 - 1988 гг. по анализу пестицидов*. На 8 страницах текста автор использует более 40 ссылок и многие из них являются обзорами по более узким темам. При этом, кроме вступительной части, посвященной истории и перспективам развития анализа пестицидов, обзор содержит еще 14 параграфов по различным методам анализа (многокомпонентные методы, подготовка и очистка образцов, газовая хроматография, ВЭЖХ, ТСХ, смешанная техника) и различным классам пестицидов (в том числе ХОП, ФОП, карбаматы, гербициды и регуляторы роста растений, фунгициды, пиретроиды, фумиганты, смешанные пестициды и промышленные химикаты, родственные пестицидам, например диоксины и ПХД). В первом параграфе обзора приводятся ссылки на наиболее значительные монографии и обзоры, посвященные анализу пестицидов и отдельным аспектам этой проблемы. В целом обзор может оказаться полезным для лиц, интересующихся анализом остаточных количеств пестицидов, и остается пожалеть лишь о том, что работы советских ученых, по каким-то причинам, не попали в поле зрения автора.

Более ранней работой, но с более подробной информацией о методах анализа остаточных количеств пестицидов, является сборник отечественных авторов под редакцией М.А. Клисенко [76]. Во второй главе этого сборника детально описаны правила отбора проб и их подготовки к анализу (экстракция и очистка). Затем дано краткое сравнительное описание основных методов идентификации и количественного определения микроколичеств пестицидов (ГЖХ, ТСХ, ВЭЖХ, ионообменная хроматография и другие методы). В третьей главе приведены основные свойства по группам родственных соединений, общие рекомендации по извлечению, методам анализа этих пестицидов (со ссылками) и примеры конкретных методик с детальным описанием оборудования и реагентов. ХОП и методам их определения посвящено около 20 страниц. Для ДДТ, ГХЦГ, ПХП, кельтана, метоксифлора, гептахлора и других детально описаны методы анализа основных пищевых продуктов (масло, молоко, сыры, мясо, рыба, овощи, фрукты, вода и т.д.), начиная от стадии подготовки проб к анализу, способов очистки экстрактов и до методов аналитического определения с указанием типа прибора, детекторов, носителей, числа теоретических тарелок и других деталей. Для метода ТСХ приведено детальное описание приготовления тонкого слоя, активизации пластинок и процесса хроматографирования. По оценкам авторов, нижний предел определения ХОП по этим методикам составляет для ТСХ - 0,05 - 0,5 мг/кг; для ГЖХ - 0,0007 - 0,004 мг/кг (мг/л).

Вообще, нам кажется, что, воспользовавшись указанной книгой, любой химик, имеющий доступ к газовому хроматографу или использующий в своей работе ТСХ, сможет проанализировать большинство пищевых продуктов на содержание наиболее распространенных ХОП. Хорошим руководством для химиков, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов, может служить и монография М.А. Клисенко и Л.Г. Александровой [8]. Практически, это справочник по классификации, физико-химическим свойствам пестицидов (летучесть паров, растворимость в воде и органических растворителях) и методам анализа их остатков в пищевых продуктах, почве и других объектах окружающей среды. Отличительная черта этой книги состоит в том, что в начале каждого параграфа приведены объяснения ос-

* В 1990 г. вышел обзор аналогичного типа на русском языке, посвященный анализу ХОС (диоксины, бифенилы, ХОП) в объектах окружающей среды [21]. Следует отметить обзор [75], посвященный анализу пестицидов в пищевых продуктах и окружающей среде, хотя в нем вопросы анализа ХОП почти не затронуты.

новых терминов по соответствующей теме. Довольно подробно описаны методы отбора проб, их подготовки, а также необходимые для этого реактивы и оборудование (основное внимание уделено методам ТСХ и ГЖХ). Информация о конкретных методиках анализа различных образцов на отдельные пестициды и группы родственных соединений дана в виде таблиц с указанием основных характеристик использованного метода.

Единственное неудобство состоит в том, что в главы и параграфы материал сгруппирован не по типам соединений, а по типам аналитических методов. Например, пятая глава называется "Хроматографические методы определения пестицидов" и содержит параграфы: колоночная хроматография, ТСХ и газовая хроматография. Дальнейшая разбивка материала внутри этих параграфов оглавлением не отражена, но довольно легко обнаруживается при просмотре соответствующего параграфа.

Так, параграф "Газовая хроматография" содержит разделы: детекторы, дозаторы, источник ошибок, твердые носители (в таблице дана информация о структуре и основных свойствах наиболее распространенных неподвижных жидких фаз), подготовка хроматографической колонки, основные методы получения производных для газохроматографического анализа, качественный анализ, количественный анализ. В разделе "Количественный анализ" содержится несколько таблиц с информацией из официальных методик определения различных пестицидов. Значительная часть первой таблицы этого раздела посвящена ХОП и содержит сжатое описание методов определения альдрина, линдана, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ, ГХБ и α -ГХЦГ в воде, картофеле, яблоках, крови, ткани печени, почек и сердца, жире, растительном масле, молоке, мясе, комбикорме, шроте, жмыхе, твороге, масле и суточном пищевом рационе. Краткость оглавления этого справочника компенсируется довольно подробным предметным указателем.

Полностью некоторые официальные методики анализа ХОП в продуктах животноводства опубликованы в виде приложений в монографии В.В. Молочникова и И.А. Шумковой [32]. Приложение 1 содержит методику определения остатков ХОП в молоке и молочных продуктах с помощью газовой и тонкослойной хроматографии (утверждена в 1973 г.). В приложении 2 помещена методика определения ХОП в мясе, мясопродуктах и животных жирах (ТСХ, чувствительность 0,02 - 0,08 мг/кг, утверждена в 1975 г.). Кроме этого, вся вторая глава этой книги посвящена методам определения пестицидов в пищевых продуктах животного происхождения, причем основное внимание уделено ХОП.

Подробно и с большим числом ссылок рассмотрены вопросы экстракции пестицидов из мясных и молочных продуктов и способы дальнейшей очистки проб с помощью экстракции и колоночной хроматографии. Кратко описаны другие способы очистки (кодистилляция) и методы концентрирования экстрактов. Вторая половина этой главы посвящена обсуждению методов и результатов определения пестицидов с помощью газовой и тонкослойной хроматографии. Достаточно подробно изложен материал по анализу с помощью ГЖХ наиболее распространенных ХОП (ДДТ, линдан, ДДЭ, ДДД, альдрин) на уровне ПДК. При описании методов анализа с помощью ТСХ приводятся величины R_f для большего числа ХОП (в дополнение к вышеназванным: ГХБ, гептахлор, 2,4'-ДДТ, дильдрин, метоксихлор и кельтан).

Сборники официальных методик анализа пестицидов, утвержденных Минздравом СССР, издавались Минсельхозом в Москве (см., например, [77]). Каждая часть этого издания содержит принятые за определенный срок новые методики (либо дополнения к старым), сгруппированные по классам пестицидов (ХОП, ФОП и т.д.). В 17-й части "Методических указаний ..." /10/ приведено несколько методик по анализу ХОП в пищевых продуктах. Одна из них - групповая: α -, γ -ГХЦГ, гептахлор, альдрин, кельтан, ДДЭ, ДДД и ДДТ в воде (№ 4120 от 01.07.86), остальные инструкции - индивидуальные: блазер, дилор, ДД, модаун, тиодан, триаллат в воде и некоторых растениях (табл. 4). В 13-й части [78] есть инструкция № 2482 (от 22.10.81) по анализу группы ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, α - и γ -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции. Там же есть инструкция по анализу митрана в воде и фруктах методом ТСХ,

Т а б л и ц а 4

Сопоставление официальных методик СССР и ФРГ по анализу ХОП в воде и пищевых продуктах

Пестицид	СССР					ФРГ				
	Тип, номер, инструкции, ссылка	Объект анализа	Метод	Предел обнаружения, мг/кг	Степень извлечения, пробы, %	Инструкция	Объект анализа	Метод	Предел обнаружения мг/кг пробы	Степень извлечения, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ДДТ (ДДЭ, ДДД)	№4120-86* [10, с. 99]	Вода	ГЖХ ТСХ	0.0002 0.005	94-96 93	№S8 85 г.* [23, с. 283]	Овощи и фрукты	ГЖХ	0.01	> 70
	№2141-80* [76, с. 45]	Желтки яиц Куриный жир	ГЖХ	0.005 - 0.0 0.004 - 0.0	80 70	№S12 79 г.* [23, с. 327]	Овощи и фрукты	ГЖХ после коди- стил.	0.0125	> 80
	№2142-80* [76, с. 22]	Вода, вино, Овощи, фрукты, рыба, сливочное масло Зерно Мясо Животный жир Молоко, сливки, творог Сахар	ТСХ	0.005 0.05	90-93 81-83	№S9 76 г.* [23, с. 297]	Масло, сыр, шоко- лад, какао, моло- ко, яйца, рыба ...	ГЖХ, ТСХ	0.01	> 80
				0.05 0.05 0.04 0.04	75 87 82 86	№S10 76 г.* [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао ...	ГЖХ	0.1-1.0	92-101
				0.02	97					
	№2482-81* [77, с. 1]	Рыба и рыбная продукция	ГЖХ	0.020	70-80					
	№1792-77* [24, с. 10]	Рыба	ГЖХ	0.0006 мг/кг рыб. жира	65-85					
	№1350-75* [24, с. 18]	Растительное масло	ГЖХ	0.002- 0.003	95					

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Мука гречневая, мальтоза рисовая	ГЖХ	0.004- 0.006	95					
Эндрин						S12 79 г. [23, с. 327]	Овощи и фрукты	ГЖХ после кодис- тил.	0.0025	> 80
						S9 76 г.	см. ДДТ			
						S10 76 г. [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао	ГЖХ	0.1-1.0	85-91
Эндосульфан	№4035-85 [10, с. 65]	Вода	ГЖХ ТСХ	0.0005 0.002	90 80	S8 85 г.	см. ДДТ			
						S12 79 г.	см. линдан			
Хлоркамфен						S9 76 г.	см. метоксихлор			
						S10 76 г. [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао	ГЖХ	3.0	95-97
(Эпоксид хлориндана) Oxychlordanе						S9 76 г.	см. ДДТ			
						S10 76 г. [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба ...	ГЖХ	0.1-1.0	89-93
Пентахлорбензол						S9 76 г.	см. ДДТ			
РССН (пента- хлорциклогекс-1- ен)						S9 76 г.	см. ДДТ			

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пентахлоранилин						S9 76 г. *	см. ДДТ			
Линдан	№4120-86* [10, с. 99]	Вода	ГЖХ ТСХ	0.00008 0.005	97 93	№S8 85 г. * [23, с. 283]	Овощи и фрукты	ГЖХ	0.002	> 70
	№2482-81* [77, с. 1]	Рыба и рыбная продукция	ГЖХ	0002	63	№S12 79 г. * [23, с. 327]	Овощи и фрукты	ГЖХ после кодис- тил,	0.0025	> 80
	№2142-80*	см. ДДТ				№S9 76 г. *	см. ДДТ			
	№1350-75*	см. ДДТ				№S10 76 г. *	см. ДДТ			
	№1792-77*	см. ДДТ								
α-ГХЦГ	№2482-81* [77, с. 1]	Рыба и рыбная продукция	ГЖХ	0.003	86	№S8 85 г.	см. ДДТ			
	№2141-80*	см. ДДТ				№S12 79 г.	см. линдан			
	№2142-80*	см. ДДТ				№S9 76 г.	см. ДДТ			
	№1792-77*	см. ДДТ				№S10 76 г. [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао ...	ГЖХ	0.1-1.0	95-101

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Митран	№2432-81** (доп. к №2371)	Вода Сливы Яблоки	ТСХ	0.003 0.01 0.01	89 75-81 64-70					
	№2371-81** [78, с.1]	Вода Яблоки Капуста	ГЖХ	0.001-0.02 0.005-0.1 0.005-0.1	83-85 81-87 62-69					
Метоксихлор	№2142-80*	см. ДДТ				№S8 85 г.*	Фрукты и овощи	ГЖХ	0.1	> 70
						№S12 79 г.*	см. линдан			
						№S9 76 г.* [23, с. 297]	Масло, сыр, шоко- лад ...	ГЖХ ТСХ	-0.3	> 80
						№S10 76 г.* [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао ...	ГЖХ	-0.1-1.0	85 - 94
Дактал (диметил- тетрахлортере- фталат)	№2142-80*	см. ДДТ								
Кельтан	№4120-86*	см. ДДТ				S8 85 г.* [23, с. 283]	Овощи и фрукты	ГЖХ	0.05	> 70
	№2142-80*	см. ДДТ				S12 79 г.* [23, с. 327]	Овощи и фрукты	ГЖХ после кодис- тил.	0.025	> 80
	№1350-75* [24, с. 28]	Молоко	ГЖХ	0.01	97-107	S9 76 г.*		см. ДДТ		

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гексахлорбензол	№2142-80	см. ДДТ				S12 79 г. [*]	см. линдан			
						S9 76 г. [*]	см. ДДТ			
						S10 76 г. [*] [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао	ГЖХ	0.1-1.0	82-96
Гептахлор	№4120-86 [*] [10, с. 99]	Вода	ГЖХ ТСХ	0.00008 0.005	97 93	S8 85 г. [*] [23, с. 283]	Овощи и фрукты	ГЖХ	0.004	> 70
	№2142-80 [*]	см. ДДТ				S12 79 г. [*]	см. линдан			
	№1792-77 [*]	см. ДДТ				S9 76 г. [*]	см. ДДТ			
						S10 76 г. [*] [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао ..	ГЖХ	0.1 - 1.0	96 - 100
Фенагон	№2354-81 ^{**} [78, с. 8]	Вода Растительные ма- териалы	ГЖХ	0.003 0.05	95 76					
Альдрин	№4120-86 [*]	см. гептахлор				S8 85 г. [*]	см. гептахлор			
	№2142-80 [*]	см. ДДТ				S12 79 г. [*]	см. линдан			
						S9 76 г. [*]	см. ДДТ			
						S10 76 г. [*] [23, с. 309]	Масло, молоко, мя- со, рыба, какао...	ГЖХ	0.1 - 1.0	86 - 92
Тедион	№2142-80 [*]	см. ДДТ				S8 85 г. [23, с. 283]	Овощи и фрукты	ГЖХ	0.03	70

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Эфирсульфонат	№2142-80 [*]	см. ДДТ								
ТХМ-3	№1350-75 [*]	см. ДДТ								
Келеван	№1758-77 ^{**}	Картофель, свекла	ГЖХ ТСХ	0.01	80-94					
Дилор	№1793-77 ^{**} [24, с. 24]	Свекла, Картофель Органы и ткани животных	ГЖХ	0.005 0.005-0.01	80-90 80-90					
Нитрохлор	№1539-76 ^{**} [24, с. 29]	Капуста Вода	ГЖХ	0.02 0.0002	85-100 80-100					
Пентахлорнитро- бензол	№1771-77 ^{**} [24, с. 31]	Зерно Вода	ГЖХ	0.008 0.0002	85-100 90-100	S8 85 г. [*] [23, с. 283]	см. линдан ^{**}			
						S12 79 г. [*]	см. линдан			
						S9 76 г. [*]	см. ДДТ			
ЭФ-2	№1350-75 ^{**} [24, с. 33]	Зерно	ГЖХ	0.04	80-100					
1,2,4,5-тетра- хлор-3-нитробен- зол (Techazene)						S8 85 г. [*]	см. ДДТ			
						S12 79 г. [*] [23, с. 327]	Овощи и фрукты	ГЖХ по- сле ко- дистии.	0.00125	> 80

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Метилпентахлор- фенилсульфид						S9 76 г.*	см. ДДТ			
2,3,5,6-тетрах- лортерефталевая кислота (Chlorthal)						S8 85 г.*	см. ДДТ			
Модаун	№4030-85** [10, с. 60]	Вода	ГЖХ	0.001	86-89					

Примечание. Звездочки после номера инструкции обозначают тип инструкции: одна - групповая; две - индивидуальная

которая дополняет аналогичную инструкцию, основанную на методе ГЖХ, из 12-й части [79]. Инструкция № 2142 (от 28.01.80) по определению ряда ХОП в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях (метод ТСХ) издана в 11-й части "Методических указаний..." [77]. Там же можно найти инструкции по определению неорона в мёде и ПХБ (в присутствии ХОП) в пищевых продуктах методом ГЖХ.

Инструкции по определению пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде, утвержденные до 1980 г., можно найти не только в первых выпусках "Методических указаний...", но и в справочнике под редакцией М.А. Клисенко [24]. В частности, там есть инструкция № 1792 (от 18.11.77) по определению ХОП и ПХБ при их совместном присутствии в объектах внешней среды и биоматериале, инструкция № 1350 (от 22.09.75) по определению ХОП в сырье для производства детских сухих молочных смесей и ряд индивидуальных инструкций по определению деспироля в овощах, дилора в кормах, органах и тканях животных, кельтана в молоке, нитрохлора в капусте и воде, ПХНБ в зерне и воде, ЭФ-2 в зерне (см. табл. 4).

Менее доступны официальные методики анализа остаточных количеств пестицидов, принятые в других странах. Общее представление о программах мониторинга загрязненности пестицидами пищевых продуктов, реализуемых в США, можно получить из работы [80]. В ней отмечается, что основной объем работ по этим программам связан с использованием пяти многокомпонентных методик анализа. Оригинальные варианты этих методик были предложены довольно давно (в 1959, 1963, 1971, 1975 и 1980 гг.), но в последующие годы велась обширная работа по их усовершенствованию и расширению круга веществ, для анализа которых эти методики могли бы оказаться пригодными. В результате проведенной работы оказалось, что метод Майлса (Mills) для анализа жирных пищевых продуктов, изначально утвержденный для 11 соединений, вполне пригоден по критерию степени извлечения для анализа 149 соединений (из 200 проверенных). По методике для нежирных пищевых продуктов успешно прошли проверку 194 из 274 соединений, по методу Штохера (Storherr) - 94 из 95, по методу Луке (Luke) - 191 из 192 и по методу Краузе (Krause) - 33 из 33. Таким образом, для анализа большинства используемых пестицидов обычно достаточно этих методик. Поэтому однокомпонентные (индивидуальные) методики анализа FDA (US Food and Drug Administration) использует только в случае необходимости проверки уровня загрязненности наиболее популярных продуктов особо токсичными остатками, анализ которых другими методиками либо невозможен, либо неоднозначен.

В периодических изданиях довольно много статей, посвященных вопросам усовершенствования методов анализа пестицидов, в частности - серия обзоров "IUPAC Reports on Pesticides" (см., например, [81 - 86]), но эти статьи обычно не содержат полных текстов официальных методик, а лишь ссылаются на руководства типа "FDA Pesticide Analytical Manual" [25], "Manual for Environmental Analysis EPA" [85], которые в нашей стране если и есть, то в единичных экземплярах. Бывают и обратные ситуации. Например, сборник официальных методик американской ассоциации химиков аналитиков [22] содержит очень сжатую информацию по основным стадиям рекомендуемых методов, а за подробностями отсылает к оригинальным работам, опубликованным в Journal Association Official Analytical Chemists (АОАС). Ссылки такого рода еще проще найти в Британском справочнике по пестицидам [87] (но практически без всяких комментариев и по каждому пестициду отдельно). Более прост в использовании англоязычный вариант сборника официальных методик ФРГ [23], который содержит подробные описания методов приготовления образца, очистки, индивидуальные и групповые методики определения для ряда пестицидов. В том числе: методика S8 (определение ХОП, ФОП и триазинов в овощах и фруктах), S9 и S10 (определение ХОП и ФОП в масле, молоке, какао, мясе, рыбе и пр.), S12 (определение ХОП в овощах и фруктах), S19 (определение ХОП, ФОП, азотсодержащих и других пестицидов во фруктах, овощах, кофе, жирах и пр.). Основные характеристики этих методик сопоставлены в табл. 4 с отечественными аналогами, при наличии информации о таковых.

Менее подробное, но достаточно полное описание метода определения ХОП в пищевых продуктах животного происхождения приведено в работе [88] в виде приложений. Основной текст этой статьи посвящен результатам межлабораторной проверки методики АОАС, приведенной в приложении. В заключении авторы указанной работы от имени комиссии при Министерстве сельского хозяйства США признали проверяемый метод подходящим для определения широкого ряда ХОП в пищевых продуктах животного происхождения. Кроме этого были даны рекомендации по признанию приемлемости методик анализа. По мнению комиссии приемлемы методики, дающие 70 - 110 % степени извлечения (в идеале 80 - 100 %), предел обнаружения должен составлять не более 1/10 от интересующего уровня.

В принципе, в целях мониторинга выявлять "самую лучшую" методику, видимо, не обязательно. Главное адекватно воспроизвести любую из хорошо проверенных. Так, в обзоре [81] рассмотрены результаты международного эксперимента по анализу остатков ХОП (26 лабораторий из 12 стран). Метод анализа был основан на общей схеме: экстракция, очистка и определение методом ГЖХ, но ни одна методика не совпадала полностью с другой. Тем не менее было получено согласие результатов анализа контрольного образца с коэффициентом отклонения для различных соединений в пределах 10 - 17 %.

Много информации, полезной для анализа остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах, можно извлечь из книги К. Байермана [89]. Кроме общих вопросов анализа следовых количеств органических веществ в монографии отдельно рассмотрены проблемы пробоотбора, обработки проб перед анализом, методов разделения и концентрирования. Описанию возможностей различных инструментальных методов анализа (ИК-, УФ-спектроскопия, ГЖХ и т.д.) для решения обсуждаемых задач К. Байерман посвятил отдельную большую главу, где содержится краткая информация о таких малопопулярных среди химиков-органиков методах анализа, как ферментативные реакции, иммунохимические методы и метод связывания белками.

Приведем еще несколько ссылок на методики Агентства по охране окружающей среды (ЕРА) США. Для анализа питьевой воды на содержание ПХД и некоторых ХОП в 1987 г. ЕРА предлагало методики с использованием ГЖХ на капиллярных колонках [90]. Определение ХОП в молочных продуктах по методикам ЕРА описано в [91]. В работе [92] содержится информация о методике ЕРА по анализу остаточных количеств ХОП с помощью масс-спектрометрии. Для интересующихся содержанием ХОП в картофеле следует обратиться к статье [93], в которой кратко описаны наиболее новые методики анализа ряда загрязнителей в картофеле с помощью ГЖХ и ВЭЖХ.

Для более подробного ознакомления с практикой использования масс-спектрометрии для анализа пестицидов можно порекомендовать монографию [94] и обзор [95]. В качестве справочника по другим инструментальным методам анализа пищевых продуктов (в том числе и на содержание ХОП) будет полезна работа [96].

Кроме этого хотелось бы упомянуть большой обзор [97] из уже упоминавшейся серии IUPAC. Это работа, объемом 90 страниц, посвящена вопросам анализа пестицидов в пищевых продуктах. Особенно подробно изложены рекомендации по оптимизации пробоотбора и подготовки проб. В приложении к обзору [97] даны таблицы, где для каждого пестицида приведены ссылки на подходящие методики анализа, с указанием конкретных разделов и параграфов в фундаментальных сборниках типа [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения проблемы загрязнения пищевых продуктов хлорорганическими пестицидами и влияния накопления ХОП в организме на здоровье населения можно сделать следующие выводы:

В настоящее время важность вопросов экологической опасности загрязнения окружающей среды пестицидами признается не только отдельными странами, но и на мировом уровне. Так, в программе ЮНЕСКО "Человек и биосфера" (МАБ) есть подпроект "Экологические последствия систематического применения пестицидов и других средств борьбы с вредными организмами в наземных и пресноводных условиях", в программе IUPAC "Химия и окружающая среда" значительное место отведено анализу остаточных количеств, распространению и превращениям ХОП и родственных им соединений. Большое внимание этим проблемам уделяют такие организации, как ФАО, ВОЗ и ЮНЕП.

Исключительная стабильность ХОП в окружающей среде, их крупнотоннажное применение во многих странах в 50 - 70-е гг. и продолжающееся применение в развивающихся странах привели к глобальному загрязнению ими нашей планеты. Количество ХОП, накопленных в почве, атмосфере и мировых водах, измеряется миллионами тонн, поэтому многие ученые занимаются хлорорганическими пестицидами.

Большинство ХОП способны накапливаться в жировой ткани человека в концентрациях на несколько порядков превышающих их концентрацию в объектах окружающей среды. Основными источниками ХОП для большей части населения являются пищевые продукты животного происхождения (говяжий жир, сливочное масло, молочные и мясные продукты).

Метаболизм и выведение накопленных ХОП из организма человека в обычных условиях жизни происходит крайне медленно. Наиболее интенсивно выводятся ХОП из женского организма с грудным молоком, причем содержание ХОП в женском грудном молоке может быть заметно выше, чем в коровьем.

Отрицательное влияние некоторых ХОП на здоровье человека было однозначно подтверждено вскоре после начала их широкого применения. В большинстве развитых стран использование таких препаратов было запрещено в начале 70-х гг. В то же время даже среди ученых нет единого мнения о степени опасности для здоровья человечества использования такого известного представителя ХОП, как ДДТ и некоторых родственных ему соединений. Для окончательного решения этого вопроса, видимо, потребуются дальнейшие работы в этом направлении, проводимые международными организациями (например, ФАО и ВОЗ), и энергичное содействие научных организаций и правительств всех стран.

Проблема загрязнения окружающей среды ХОП является частью более общей проблемы отравления биосферы стойкими хлорорганическими соединениями. Например, диоксины и полихлордифенилы ведут себя в окружающей среде так же, как и ХОП, то есть крайне медленно разлагаются, распространяются на сотни и тысячи километров, накапливаются в живых организмах. Присутствие таких ХОС в объектах окружающей среды часто трудно установить из-за маскирования их большими концентрациями ДДТ и других ХОП. Но при этом вредное воздействие диоксинов на окружающую среду и здоровье населения может превышать эффект ХОП.

Для снижения уровня интоксикации ХОП можно посоветовать уменьшить потребление жирных пищевых продуктов животного происхождения и очистку питьевой воды с помо-

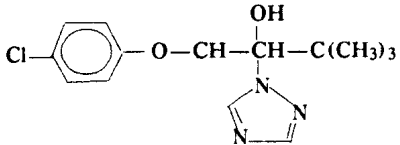
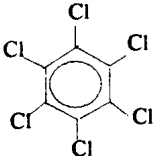
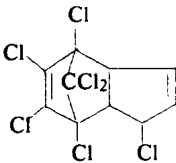
щью активированного угля. Выведение накопленных в организме ХОП можно ускорить с помощью некоторых физиотерапевтических методов и водолечения.

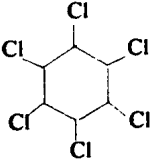
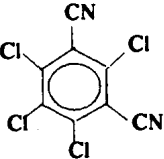
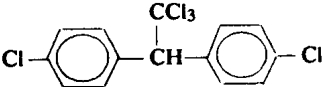
ВОЗ, ФАО и другие международные организации ведут работы по постановке глобального мониторинга загрязнения окружающей среды и пищевых продуктов ХОП. В качестве объектов анализа для этой цели обычно используют суточный пищевой рацион, женское грудное молоко и воду. Судя по данным открытой печати, в СССР сеть постоянного контроля за содержанием ХОП организована только для открытых водоемов.

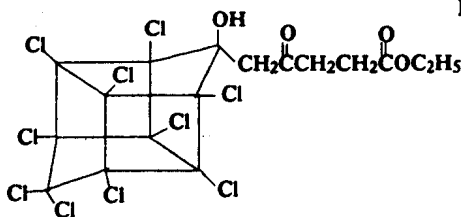
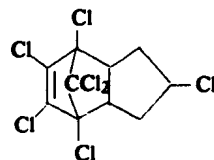
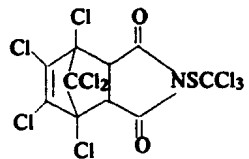
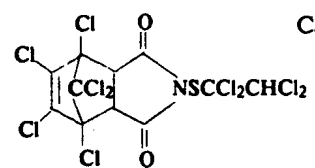
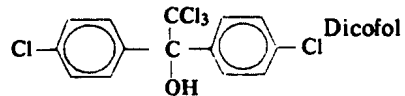
Данные о содержании ХОП в пищевых продуктах в СССР крайне отрывочны и неполны. Но все же можно сделать предварительный вывод о том, что по сравнению с другими развитыми странами, жители нашей страны, особенно лица старше 30 лет, подверглись большей экспозиции ХОП.

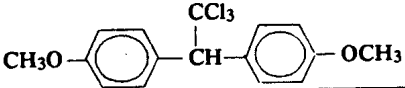
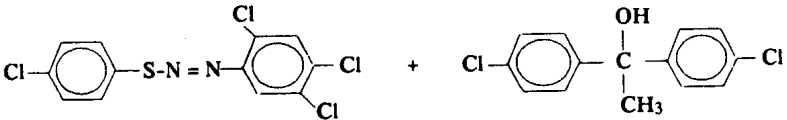
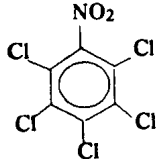
Для решения вопроса о степени опасности интоксикации ХОП населения России желательно организовать не только мониторинг пищевых продуктов и грудного молока, но и широкомасштабное обследование населения различных регионов страны на содержание ХОП в организме с разбивкой данных по возрастному и половому признакам.

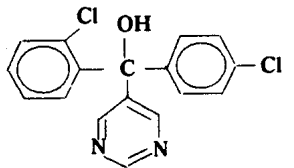
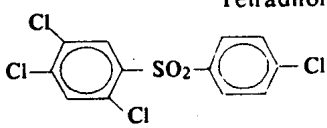
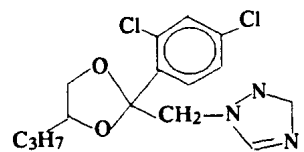
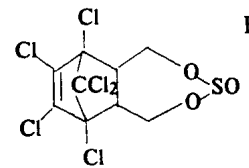
Структурные формулы и названия некоторых хлорорганических пестицидов

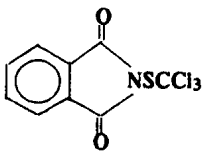
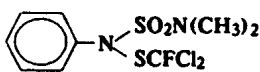
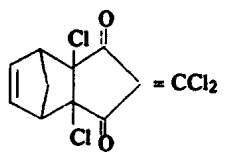
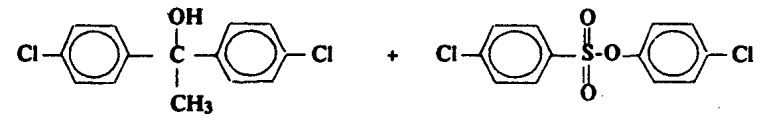
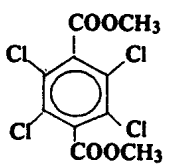
N п/п	Структурная формула и основные названия		Синонимы	
	русское	английское	русские	английские
1	2	3	4	5
1	Байтан Triadimenol 		2-гидрокси-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазолил-1)-1-(4-хлорфенокси)бутан; Триадименол, Байдифан Baytan, Bayfidan	
2	ГХБ Hexachlorobenzene 		1,2,3,4,5,6-гексахлорбензол; Гексахлорбензол, Перхлорбензол, Гексадин HCB, Perchlorobenzene	
3	Гексахлорбутadiен $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$		ГХБД, Перхлорвинил	
4	Гептахлор Heptachlor 		1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндометилен-3a,7,7a-тетрагидроинден; Велзикол 104, Гептазол, Гептанал Heptachlore	

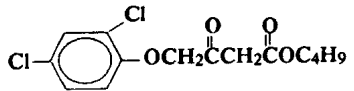
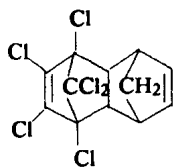
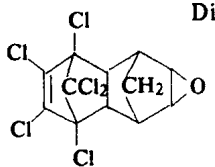
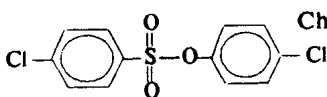
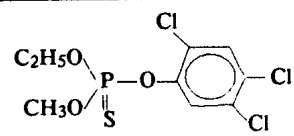
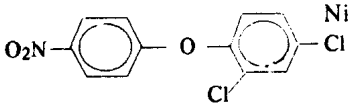
1	2	3	4	5
5	ГХЦГ 		Гексахлорциклогексан (смесь изомеров): Бензолгексахлорид, 666-гаммексан Гексатокс, Гексахлоран, Долмикс, Котол	
6	Гамма-изомер ГХЦГ	Lindane	1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, γ-изомер; Линдан, γ-бензолгексахлорид, γ-НСН, γ-ВНС, Бентокс 10, Гамматокс, Гаммексан, γ-benzene hexachloride Гранотокс, Линдатокс, Родакс, Мукс, хеклотокс	
7	Даконил 	Chlorothalonil	2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил; Хлортолони́л, Браво	Chlorthalonil, Bravo, Daconil 2787
8	ДД D-D $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{ClCH} = \text{CHCl}$		1,2-дихлорпропан (30-50%)+1,3-дихлорпропан (50-70%); Препарат 93	
9	ДДБ		21 % 1,3-дихлорпропилена + 16 % 3,3-дихлоризобутилена + 50 % 1,2-дихлоризобутана + 13 % полихлоруглеводородов;	
10	ДДТ 	DDT	4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан или 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан; Азотокс, Анофекс, Аэротокс, p,p'-DDT, Zeidane Гезарол, 4,4'-ДДТ, п,п'-ДДТ, Дикол, Дитокс Л, Дуотекс, Зердан, Дуплексан, Неоцид, Пентахлорин, Пентацид, Прамекс	

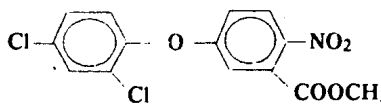
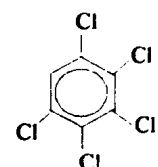
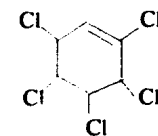
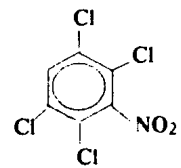
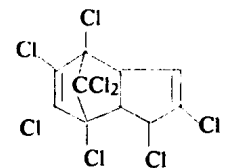
1	2	3	4	5
11	Деспируль  Kelevan	Этиловый эфир дельта-декалорпентана циклодециллевулиновой кислоты; Келеван, Элеват Despirol		
12	Дилор 	2-экзо-4,5,6,7,8,8-гептахлор-3,4,7,7-тетрагидрометаноинден; β-дигидрогептахлор, Дихлор		
13	Дихлорэтан $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан; Этилендихлорид, ДХЭ		
14	Каптан  Captan	N-трихлорметилтиотетрагидрофталимид или N-(трихлорметилтио)-циклогексен-4-дикарбоксимид-1,2 Ванцид, Мелипур, Ортоцид 406, Captane, Captab Фунгицид 406		
15	Каптафол  Captafol	N-(1,1,2,2-тетрахлорэтилтио)циклогексан-4-дикарбоксимид; Дифолатан, Фольцид, Сантар		
16	Кельтан  Dicofol	1,1-бис(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанол-1; Дикофол, Кетан, ФВ-293, Kelthane, Acarin Хлорэтанол, Акарин		

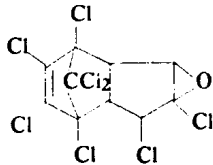
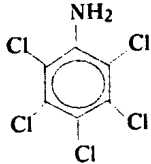
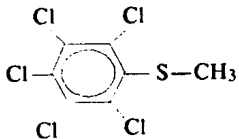
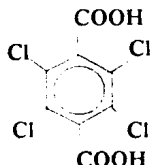
1	2	3	4	5
17	Кубовые остатки дихлорэтана		Состав: 1,1-дихлорэтан - 8-10%, 1,2-дихлорэтан - 20-22%, дихлорпропан - 25%, дихлорбутан - 20-21%, трихлорэтан - 8%, трихлорпропан - 12%, тетра- и полихлорпроизводные - 3%, смолы - 1-2%;	
18	Кубовые остатки метиленхлорида, трихлорэтилена, хлорвинила, дихлорэтана, полихлориды бензола, хлорпродукты №3			
19	Металлилхлорид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-хлор-2-метилпропен-2;	
20	Метоксихлор	Methoxychlor 	1,1-ди(4-метоксифенил)-2,2,2-трихлорэтан или 4,4'-диметоксидифенил-трихлорэтан; Дианизил, ДМДТ, Марлат, Метокси-ДДТ Methoxychlor, DMDT, Marlate	
21	Мильбекс		4-хлорфенил(2,4,5-трихлорфенил)азотсульфид + 1,1-ди(4-хлорфенил)этанол; Смесь азосульфида с димитом	
22	Пентахлорнитробензол	Quintozene 	1,2,3,4,5-пентахлор-6-нитробензол; ПХНБ, Квинтоцен, Тетрахлор, Тритизан, Фолосан Tetraclor, Folosan, Tritisan	

1	2	3	4	5
23	Полихлоркамфен $C_{10}H_{10}Cl_8$	Camphechlor	(Хлорированный камфен с содержанием 67-69% хлора); ПХК, Хлорфен, Килфен, Октафен Тохарфен, Chlorinated camphene, Октахлоркамфен, Полихлоркамфен, Octochlorocamphene Токсакил, Токсафен, Фенатокс	
24	Препарат 242 CCl_3NO_2	Chloropicrin	Трихлорнитрометан; Хлорпикрин	Nitrochloroform
25	Рубиган 	Fenarimol	(2-хлорфенил)(4-хлорфенил)(пиримидил-5)карбинол; Фенаримол Rubigan, Rimidin	
26	Тедион 	Tetradifon	2,4,5,4-тетрахлордифенилсульфон или 4-хлорфенил-2,4,5-трихлор- фенилсульфон; Дюфар, Тетрадифон Tedion	
27	Тилт 	Propiconazole	2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-2-(1H-1,2,4-триазилилметил)-1,3-диокса- лан; Пропиконазол Tilt, Desmel, Radar	
28	Тиодан 	Endosulfan	1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)гептен-2-илен-5,6-диметилен- сульфит; Эндосульфан, Эндофен, Циклодан Thiodan, Benzoepin, Cyclodan	

1	2	3	4	5
29	Тур Chlormequat chloride $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}^-$		Триметио-(2-хлорэтил)аммоний хлорид; Цикоцел, Хлорхолинхлорид, CCC Cysocel, CCC	
30	Фталан Folpet 		N-трихлорметилтиофаламид; Тиофал, Фалтан, Фолпет, Микодифоль	Folpel, Phaltan, Thiophal
31	Эупарен Dichlorfluamid 		N-(диметиламидосульфо)-N-(фтордихлорметилтио)анилин; Дихлорфлуанид, Эпарен Dichlorfluamid, Euparen	
32	ЭФ-2 		2-дихлорметилиден-3а, 7а-дихлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метано- индан-1,3-дион;	
33	Митран 		Смесь 4,4-дихлордифенилэтанола с эфирсульфонатом;	
34	Дактал  Chlorthal-dimethyl		Диметиловый эфир 2,3,5,6-тетрахлортерефталевой кислоты; ДАК DCPA, TCTP, Dacthal, Chlorthal-methyl	

1	2	3	4	5
35	Фенагон 		2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты бутиловый эфир;	
36	Альдрин  Aldrin		1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4-эндо-экзо-5,8-диметанонафталин; Октален, Соединение 118	Aldrine, HHDN
37	Дильдрин  Dieldrin		1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-эпокси-1,4,5,8-диэндо-метилена-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-1,4-эндо-экзо-5,8-диметанонафталин; Диальдрин, Дилдрин, Диэлдрин, Инсекталак, Окталокс	HEOD, Octalox
38	Эфирсульфонат  Chlorfenson		4-хлорфенил-4-хлорбензолсульфонат; Дифенсон, Овекс, Овоклор, Овотран, Хлорфенсон	Chlorofenizon, Ovox CPCBS
39	ТХМ-3 		0-метил-0-этил-0-(2,4,5-трихлорфенил)тиофосфат; Трихлорметафос-3	
40	Нитрохлор  Nitrofen		4-нитро-2',4'-дихлорфениловый эфир; Нитрофен, НИФ, Ток	Nitrofen, NIP, Nitrophen

1	2	3	4	5
41	Модаун  Bifenox	2-нитро-5-(2,4-дихлорфенокси)бензойной кислоты метиловый эфир: Бифенокс Modown		
42	Пентахлорбензол  Pentachlorobenzene	1,2,3,4,5-пентахлорбензол;		
43	α -, β - и γ Пентахлорциклогекс-1-ен 			
44	Тесназене 	1,2,4,5-тетрахлор-3-нитробензол;		
45	 α - и γ -Chlordane	Октахлор, хлориндан		

1	2	3	4	5
46	 Oxychlordan			
47	Пентахлоранилин 			
48	 Methyl pentachlorophenyl sulfide			
49	 Chlorthal			

Примечания. Первые 32 пестицида описаны в разделе ХОП в справочнике [9] (в алфавитном порядке), остальные пестициды включены в эту таблицу в порядке их возникновения в табл. 4, т.е. при их упоминании в официальных методиках в разделе ХОП. Английские названия и синонимы взяты из руководства [23] и из разделов "Common name" и "Other names" английского справочника по агрохимикатам (The Agrochemicals Handbook. - Second Edition. Royal Society of Chemistry, 1987.)

Величины допустимых суточных доз (ДСД) для некоторых ХОП, установленные совместной комиссией
 ФАО/ВОЗ [35]

Пестицид	ДСД, мг/кг массы тела
Альдрин	0.0001
Дильдрин	0.0001
Гептахлор	0.0005
ГХБ	0.0006
ДДТ	0.005
Кельтан	0.025
Линдан	0.01
Метоксихлор	0.1
Октахлор	0.001
Пентахлорнитробензол	0.001
Тиодан	0.0075
Эндрин	0.0002
Эфирсульфонат	0.01

ЛИТЕРАТУРА

1. Гадаскина И.Д., Толоконцев Н.А. Яды - вчера и сегодня: очерки по истории ядов. - Л.: Наука, 1988. - 204 с.
2. Тутельян В.А., Бондарев Г.И., Мартинчик А.Н. Питание и процессы биотрансформации чужеродных веществ. - М.: ВИНТИ, 1987. - 212 с. - (Итоги науки и техники / ВИНТИ. Сер. Токсикология. Т. 15).
3. Галал Гочев Г., Джелинек Ч.Ф. Обзор данных о содержании химических загрязнителей в пищевых продуктах // Бюл. ВОЗ. - 1985. - Т. 63, N 5. - С. 80 - 97.
4. Microbial technologies to overcome environmental problems of persistent pollutants / Ed. A. Martin. - Nairobi: UNEP, 1987. - 132 p.
5. Маркарова С.А. Пестициды. Современное состояние производства и основные направления научно-технического прогресса. - М.: НИИТЭХИМ, 1989. - 28 с. - (НИИТЭХИМ. Обзорная информация. Сер. Химическая пром-сть за рубежом. Вып. 12 (324).
6. Грин М.Б., Хартли Г.С., Вест Т.Ф. Пестициды и защита растений. - М.: Колос, 1979. - 384 с.
7. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987. - 712 с.
8. Клисенко М.А., Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов. - Киев: Здоровья, 1983. - 248 с.
9. Справочник по пестицидам: Гигиена применения и токсикология / Сост. Л.К. Седокур; Под ред. А.В. Павлова. - Киев: Урожай, 1986. - 432 с.
10. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Ч. 17. - М., 1988. - 369 с. - В надзаг.: Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.
11. Corcia A.D., Marchetti M., Samperi R. Extraction and isolation of phenoxy acid herbicides in environmental waters using two adsorbents in one minicartridge // Anal. Chem. - 1989. - Vol. 61, N 13. - P. 1363 - 1367.

12. Спыну Е.И., Сова Р.Е., Моложанова Е.Г. Эколого-гигиеническая классификация пестицидов // Гигиена и санитария. - 1989. - N 2. - С. 66 - 68.
13. Юданова Л.А. Пестициды в окружающей среде: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1988. - 140 с.
14. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский и др. - Л.: Гидрометеиздат, 1990. - 270 с.
15. Мельников Н.Н. Основные направления снижения экологической нагрузки при применении пестицидов // Успехи химии. - 1991. - Т. 90, вып. 3. - С. 545 - 551.
16. Пушкарь И.Г. Накопление тяжелых металлов и хлорорганических соединений в тканях животных и птиц // Пробл. окруж. среды и природ. ресурсов. - 1989. - N 4. - С. 77 - 92.
17. 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) / ЮНЕП; МОТ; ВОЗ. - Женева: ВОЗ, 1987. - 132 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 29).
18. Об опасности отдаленных последствий действия на организм гербицидов группы 2,4-Д в объектах окружающей среды и их комбинаций / Т.К. Константинова, Л.П. Ефименко, Т.А. Антоненко и др. // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.2. - С. 114.
19. Краснюк Е.П., Здоровцева Т.Н., Тринос М.С. Вопросы патогенеза и клиники острых отравлений гербицидами - производными хлорфеноксиуксусной кислоты // Там же. - С. 197 - 202.
20. Присмотров Ю.А. Одновременное определение группы хлорпроизводных фенокси-кислот в воде методом газожидкостной хроматографии // Там же. - С. 178 - 179.
21. Прокофьев А.К. Определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды // Успехи химии. - 1990. - Т. 59, вып. 11. - С. 1799 - 1817.
22. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists / Ed. Sidney Williams. - 14th ed. - Arlington, 1984. - 1141 p.
23. Manual of Pesticide Residue Analysis / Ed. H.-P. Thier, H. Zeumer DFG. Dt.; Forschungsgemeinschaft, Pesticides Comm. VCH. Weinheim. - 1987. - Vol. 1. - 433 p.
24. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справ. изд. / М-во сел. хоз-ва СССР; Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками; Под ред. М.А. Клисенко. - М.: Колос, 1983. - 304 с.
25. FDA Pesticide Analytical Manual / Food and Drug Administration. - Washington, DC, 1985. - Vol. 1. - 231 p.
26. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. - Л.: Химия, 1989. - 184 с.
27. Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы / Ц.И. Бобовникова, А.В. Сиверина, А.В. Дибцева, С.Г. Малахов // Труды III Междунар. симпозиума. Ташкент, 4-19 окт. 1985 г. Т. 2. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - С. 113 - 122.
28. ДДТ и его производные. - Женева: ВОЗ, 1982. - 216 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 9).
29. Саламов Д.А. Алиева Т.Т. О содержании пестицидов в продуктах питания животного происхождения и в кормовых культурах Азербайджана // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.1. - С. 118 - 119.
30. Буслович С.Ю., Дубенецкая М.М. Химические вещества и качество продуктов. - Минск: Ураджай, 1986. - 200 с.
31. Levels of chlorinated dioxins, dibenzofurans and other chlorinated xenobiotics in food from the Soviet Union and the South of Vietnam / A. Schecter, P. Furst, C. Furst et al. // Chemosphere. - 1990. - Vol. 20, N 7. - P. 799 - 806.
32. Молочников В.В., Шумкова И.А. Остатки пестицидов в молочных и мясных продуктах и методы их определения. - М., 1975. - 224 с.

33. Сперанская Т.Н., Чиркина Т.Ф., Хамагаева И.С. Изменение содержания хлорорганических пестицидов в продуктах питания животного происхождения в ходе их технологической обработки // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч. 1. - С. 120 - 121.
34. Kearney P.C. IUPAC Commission on Terminal Pesticide Residues // J. Am. Off. Anal. Chem. - 1976. - Vol. 59, N 4. - P. 866 - 893.
35. Vettorazzi G. State of the art of the toxicological evaluation carried out by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Pesticide Residues. 1. Organohalogenated pesticides used in public health and agriculture / Ed. F.A. Gunther // Residue Reviews. - 1975. - Vol. 56. - P. 107 - 134.
36. Современные гигиенические аспекты накопления персистентных хлорорганических пестицидов в биосубстратах человека / Н.Ф. Борисенко, З.Л. Волощенко, В.Ф. Демченко и др. // Гигиена и санитария. - 1987. - N 12. - С. 59 - 63.
37. Levels of Dioxins, dibenzofurans and other chlorinated xenobiotics in human milk from the Soviet Union / A. Schecter, P. Furst, Ch. Furst, W. Groebel et al. // Chemosphere. - 1990. - Vol. 20, N 8. - P. 927.
38. Актуальные вопросы гигиены / Г.В. Острофец, А.В. Ястребов, А.В. Певный, С.А. Садигурская. - Кишинев, 1982. - С. 87.
39. Уровни ДДТ и его метаболитов в биологической среде человека / К. Пуэрто, А.М. Фернандес, М.А. Хименес и др. // Гигиена и санитария. - 1990. - N 10. - С. 73 - 75.
40. Медведь Л.И., Спыну Е.И., Сова Р.Е. Вопросы интегральной оценки опасности химического загрязнения окружающей среды // Гигиена и санитария. - 1982. - N 6. - С. 62 - 64.
41. Антонович Е.А. Проблемы гигиены питания в связи с химизацией сельского хозяйства // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч. 1. - С. 26 - 33.
42. Малахов С.Г., Бобовникова Ц.И. Мониторинг загрязнения почв и рек СССР хлорорганическими пестицидами // Там же. - С. 36 - 39.
43. Попович Н.А. Проблемы гигиены при использовании пестицидов в орошаемом земледелии // Там же. - С. 33 - 36.
44. Степанова Н.Ю. // Гигиенические аспекты охраны окружающей среды. - М., 1980. - С. 53 - 54.
45. Sherma J. Determination of organochlorine insecticides in waters by quantitative TLC and C-18 solid phase extraction // J. Liquid Chromatography. - 1988. - Vol. 11, N 9 - 10. - P. 2121.
46. Врочинский К.К., Медовар А.М., Гайдук В.В. Итоги и перспективы гигиенических исследований водных ресурсов в связи с применением пестицидов // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч. 1. - С. 39 - 44.
47. Quinby-Hunt M.S., McLaughlin R.D., Quintanilha A.T. Instrumentation for environmental monitoring. - N.Y.: John Wiley and Sons, 1988. - Vol. 2. Water. - 982 p.
48. Manual of Methods in Aquatic Environmental Research. Part 1. - Rome: FAO, 1975. - 239 p.
49. Соколюк П.Т., Аксельрод Ф.М. Эффективность очистки речной воды на водопроводных очистных сооружениях от хлорорганических пестицидов // Актуальные вопросы гигиены. - Кишинев, 1982. - С. 55 - 56.
50. Мельников Н.Н. Современная ситуация с применением пестицидов в мире // Хим. пром-сть. - 1989. - N 10. - С. 15 - 17.
51. Эйхлер В. Яды в нашей пище. - М.: Мир, 1986. - 202 с.
52. Глухова Л.Г. Электролиты крови при воздействии хлор- и фосфорорганических ядохимикатов // Гигиена и санитария. - 1989. - N 1. - С. 51 - 53.
53. Peterson J.C., Robinson P. Recent Advances in the Analysis of PCBs and Pesticides in Human Adipose Tissue // J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1988. - Vol. 93, N 3. - P. 343 - 344.
54. Комарова Л.И. Проблема носительства хлорорганических пестицидов и принципы нелекарственного выведения их из организма // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.2. - С. 207 - 210.

55. Мазорчук Б.Ф., Череватюк В.И., Киливник В.С. Гидротермический способ элиминации пестицидов через кожу // Там же. - С. 220 - 221.
56. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Сов. энцикл., 1983. - 792 с.
57. Безуглый В.П. Роль пестицидов в развитии соматических и нервно-соматических заболеваний // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч. 2. - С. 176 - 181.
58. Гуменный В.С. Анализ тенденций распространенности некоторых заболеваний в зонах интенсивного и ограниченного применения пестицидов // Там же. - С. 210 - 213.
59. Байда Л.К. Загрязнение окружающей среды пестицидами и здоровье детей, проживающих в районах их интенсивного применения // Там же. - С. 217 - 218.
60. Доклад: Состояние природной среды в СССР в 1988 году // Пробл. окруж. среды и природ. ресурсов. - 1989. - N 10 - 11. - С. 1 - 204.
61. Аллазов С. Особенности заживания перелома кости при хроническом воздействии гексахлорана и роль тиреоидной функции в этом процессе // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.2. - С. 108 - 109.
62. Петровская О.Г., Иванова С.И. Кардиосклероз как следствие токсического действия малых доз некоторых хлорорганических пестицидов // Там же. - С. 146 - 147.
63. Бусленко А.И., Байда Н.А. К вопросу о специфической диагностике аллергических заболеваний у лиц, контактирующих с химическими веществами // Там же. - С. 194 - 195.
64. Гигиена питания / Под ред. проф. К.С. Петровского. - М.: Медицина, 1971. - Т. 2. - 478 с.
65. Канцерогенные вещества: (Справ. материалы Междунар. агентства по изучению рака); Пер. с англ. А.Ф. Карамышева. - М.: Медицина, 1987. - 336 с.
66. Турусов В.С., Парфенов Ю.Д. Экспериментальное изучение химических канцерогенов и экстраполяция на человека // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.2. - С. 28 - 32.
67. Мельников Н.Н., Белан С.Р. Полихлордифенилы, полихлордифензифураны и полихлордифензодиоксины в окружающей среде // Хим. пром-сть. - 1989. - N 5. - С. 8 - 13.
68. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Диоксин - проблема научная или социальная? // Природа. - 1985. - N 3. - С. 3 - 15.
69. Полихлорированные бифенилы и терфенилы. - Женева: ВОЗ, 1980. - 98 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ. Вып. 2).
70. Рыжикова Г.И. Влияние хлорорганических пестицидов на организм в возрастном аспекте // Проблемы гигиены и токсикологии пестицидов. - Киев, 1981. - Ч.2. - С. 145 - 146.
71. Кузьменко Н.М. Пестициды как возможные биотомогены и основы профилактики их канцерогенного действия // Там же. - С. 33 - 37.
72. К проблеме влияния пестицидов на здоровье (обзор) / А.В. Павлов, Н.Р. Борисенко, В.С. Гуменный, В.А. Григораев // Гигиена и санитария. - 1991. - N 4. - С. 60 - 63.
73. Sherma J. Pesticides // Anal. Chem. - 1989. - Vol. 61, N 12. - P. 153R - 165R.
74. Курушкин В.И., Богословский Ю.Н. Ускоренный метод определения хлор- и фосфорорганических пестицидов // Гигиена и санитария. - 1982. - N 10. - С. 58 - 60.
75. Козлова Е.Ю., Кобрина В.Н. Методы определения остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и окружающей среде (обзор) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1990. - Вып. 3. - С. 11 - 19.
76. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. Клисенко М.А. - М.: Медицина, 1984. - 256 с.
77. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Ч. 11. - М., 1981. - 307 с. - В надзаг.: Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

78. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Ч. 13. - М., 1983. - 262 с. - В надзаг.: Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.
79. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Ч. 12. - М., 1982. - 301 с. - В надзаг.: Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.
80. McMahon B.M., Burke J.A. Expanding and Tracking the Capabilities of Pesticide Multiresidue Methodology Used in the Food and Drug Administration's Pesticide Monitoring Programs // J. Assoc. Off. Anal. Chem. - 1987. - Vol. 70, N 6. - P. 1072 - 1081.
81. Slade P. IUPAC Commission of the Development, Improvement and Standardization of Methods of Pesticide Residue Analysis // J. Assoc. Off. Anal. Chem. - 1976. - Vol. 59, N 4. - P. 894 - 910.
82. Universal Extraction / Clean-Up Procedure for Screening of Pesticides by Extraction with Ethyl Acetate and Size Exclusion Chromatography / A.H. Roos, A.J. Munsteren, F.M. Nab et al. // Anal. Chim. Acta (Neth.). - 1987. - Vol. 196. - P. 95.
83. Taylor I.S., Tehir H.P. Status Report on clean-up and determination procedures [IUPAC Reports on Pesticides (8)] // Pure and Appl. Chem. - 1979. - Vol. 51. - P. 1603 - 1613.
84. Ambrus A., Thier H.-P. Application of Multiresidue procedures in pesticides residues analysis [IUPAC Reports on Pesticides (21)] // Pure and Appl. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 7. - P. 1035 - 1062.
85. Wells D.E. Extraction, clean-up and group separation techniques in organochlorine trace analysis // Pure and Appl. Chem. - 1988. - Vol. 60, N 9. - P. 1437 - 1448.
86. Improved cost effective approaches to pesticide residue analysis [IUPAC Reports on Pesticides (18)] / R.J. Hemingway, N. Aharonson, P.A. Grene, T.R. Roberts et al. // Pure and Appl. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 8. - P. 1131 - 1152.
87. The Pesticide Manual: a world compedium / Ed. R.C. Worthing, M.A. Phil; British Crop Protection Council. - Lavenham, Suffolk. UK, 1987. - 8th ed. - 1081 p.
88. Determination of organochlorine pesticides in foodstuffs of animal origin // Analyst. - 1979. - Vol. 104, N 1238. - P. 425 - 433.
89. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. - М.: Мир. - 1987. - 462 с.
90. Reding R. Chromatographic monitoring methods for organic contaminants under the safe drinking water act // J. Chromat. Sci. - 1987. - Vol. 25, N 8. - P. 338 - 344.
91. Venant A., Borrel S. // Analysis. - 1987. - Vol. 15. - P. 145 - 147. - Ref.: Anal. Abstr. - 1987. - Vol. 19. - 11F87.
92. Multilaboratory study of automated determinations of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in water, soil and sediment by gas chromatography / Mass Spectrometry / A.L. Alford-Stevens, T.A. Bellar, J.W. Eichelberger, W.L. Budde // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58. - P. 2014 - 2022.
93. Martindale R.W. Determination of residues of a range of fungicides, anti-spraying agents and (organochlorine and organo-phosphorus) insecticides in potatoes by gas liquid and high-performance liquid chromatography // Analyst. - 1988. - Vol. 113, N 8. - P. 1229 - 1233.
94. Safe S., Hutzinger O. Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants. - Cleveland: CRC Press, 1976. - 220 p.
95. Holland P.T. Mass spectrometric determination of pesticide residues // Pure and Appl. Chem. - 1990. - Vol. 62, N 2. - P. 317 - 336.
96. MacLeod A.J. Instrumental Methods of food Analysis. - L.: Elek. Science, 1973. - 802 p.
97. Bates J.A.R., Gorbach S. Recommended approaches to the production and evaluation of data on pesticides in food [IUPAC Reports on Pesticides (16)] // Pure and Appl. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 7. - P. 1361 - 1450.

Н.В. Васильева, В.Ф. Стариченко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ВВЕДЕНИЕ

Пестициды широко используются в сельском хозяйстве для увеличения и сохранения урожая. Мировое производство пестицидов в настоящее время достигло 2 млн т/год (по действующему веществу) [1]. Однако наряду с несомненной пользой крупномасштабное производство и бесконтрольное применение пестицидов привело к существенному обострению экологической обстановки. Это связано с тем, что ряд пестицидов, в первую очередь хлорорганических, оказались стойкими к действию внешней среды и могут сохраняться в окружающей среде длительное время. Так, ДДТ был обнаружен в почве через 12 лет после его применения, а ГХЦГ, альдрин, гептахлор определялись в течение 4 - 12 лет [2]. Высокая устойчивость пестицидов к воздействиям факторов внешней среды способствует загрязнению ими вод, воздуха и продуктов питания. Опасность пестицидов обусловлена также тем, что они способны распространяться далеко за пределы района непосредственного применения. Многие пестициды способны накапливаться в растительных и животных организмах с заметным увеличением концентрации в последующих звеньях трофической цепи. Классическим примером накопления и распределения ДДТ по пищевой цепи может служить экосистема озера Мичиган. При содержании ДДТ в воде, равном 0,014 мг/л, в зоопланктоне его концентрация достигает 5 мг/кг, в мелких рыбах - до 10, в крупных рыбах - до 200, а в птицах, питающихся рыбой из этого озера, - 2500 мг/кг [3].

Наличие больших количеств пестицидов в окружающей среде является серьезной проблемой, так как эти вещества обладают биологической активностью и потенциально опасны для всей живой природы, включая человека. Известно, что присутствие заметных количеств пестицидов в природе отрицательно сказывается на здоровье людей [3 - 7], особенно вредно действие пестицидов на детей [8, 9].

Так как пестициды попадают в организм людей, не имеющих профессионального контакта с ядохимикатами, главным образом с пищей и водой [10], необходима постоянно действующая система анализа качества сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и воды. В настоящее время контроль за содержанием остаточных количеств пестицидов в продуктах питания в нашей стране ведется не на достаточно высоком уровне [3, 11 - 13].

В связи с широким использованием пестицидов в сельском хозяйстве возрастает потребность в современных методах анализа сельскохозяйственного сырья и продуктов питания. При этом наибольший интерес представляют методы анализа, которые можно было бы использовать не только в научных исследованиях, но и при широкомасштабном серийном аналитическом контроле. Учитывая высокую токсичность пестицидов, для мониторинга необходимы специфичные и очень чувствительные аналитические методы, позволяющие определять остатки пестицидов и их метаболитов на следовом уровне.

Известно, что к методам, используемым для анализа объектов окружающей среды, предъявляется ряд требований [14]: 1) высокая чувствительность; 2) хорошая селективность и разрешающая способность; 3) высокая точность и воспроизводимость; 4) быстрота проведения анализа; 5) широкая область применения; 6) возможность одновременного определения нескольких веществ; 7) простота пробоподготовки; 8) легкость работы с прибором;

9) широкая автоматизация; 10) возможность работы в полевых условиях; 11) приемлемая стоимость прибора.

Все используемые методы анализа объектов окружающей среды в той или иной степени соответствуют предъявляемым требованиям. Так, для определения микропримесей пестицидов в продуктах питания наиболее часто используют хроматографический метод [15 - 26], особенно тонкослойную (ТСХ) и газожидкостную хроматографию (ГЖХ). В случае ГЖХ это обусловлено, в первую очередь, высокой чувствительностью, хорошей селективностью, простотой проведения анализа и достаточной доступностью хроматографов. Широкое использование ТСХ связано, очевидно, с ее достаточно высокой чувствительностью и простотой анализа. Применение большого набора сорбентов, подвижных фаз и различных проявляющих веществ позволяет проводить анализ большого количества пестицидов [15 - 26]. Например, для фосфорорганических и карбаматных пестицидов, угнетающих активность фермента холинэстеразы, используется метод ТСХ с энзимным проявлением (см., например, [27]). Подробная информация о возможностях хроматографического метода при анализе микроколичеств пестицидов, аппаратурном оформлении и подготовке проб для анализа приведена в монографиях [28, 29] и обзоре [30].

Помимо хроматографии для анализа остаточных количеств пестицидов достаточно часто применяются колориметрический и спектрофотометрический методы [15 - 26], имеются также данные о возможности использования метода ЯМР [31 - 33], иммунохимического [34], люминесцентного [35] и других методов. В последние годы выявлены большие возможности использования для анализа остаточных количеств пестицидов высокоэффективной жидкостной хроматографии [36 - 38], капиллярной газовой хроматографии [39, 40], масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии [31, 41 - 43].

Настоящий обзор посвящен изучению возможностей использования электрохимических методов для анализа микроколичеств пестицидов, в том числе остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды, включая продукты питания и воду, на примере литературных данных за последнее десятилетие (1980 - 1991 гг.). Более ранние сведения обобщены в обзорах [44 - 47]. Следует отметить, что большая часть публикаций по этому вопросу преследует чисто научную цель, поэтому для анализа используются стандартные растворы и проблемы пробоподготовки не обсуждаются. Так как способы подготовки пробы для определения микроколичеств органических веществ однотипны для большинства методов анализа и подробно описаны в книге [48], вопрос пробоподготовки в данном обзоре отдельно не рассматривается. Правила отбора проб для анализа остаточных количеств пестицидов в продуктах питания приведены в работе [49].

Для удобства изложения в обзоре использованы следующие сокращения и обозначения:

ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография

ГЖХ - газожидкостная хроматография

ДИП - дифференциальная импульсная полярография

ДМФА - диметилформамид

ИВА - инверсионная вольтамперометрия

МДУ - максимально допустимый уровень

р.к.э. - ртутный капельный электрод

УФ - ультрафиолетовый

ЭХД - электрохимический детектор

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

$C_{\min}$ - минимально определяемая концентрация

v - скорость поляризации электрода.

Глава 1. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Из электрохимических методов для анализа микроколичеств пестицидов используется главным образом вольтамперометрия на твердых и ртутных электродах и некоторые ее модификации. Соответствие вольтамперометрического метода требованиям, предъявляемым к аналитическим методам, подробно обсуждается в книге [14].

Применение обычных методов вольтамперометрии (и в частности, полярографии) для определения микроколичеств пестицидов ограничено сравнительно малой чувствительностью вольтамперометрии, $C_{\min} = 10^{-5} - 10^{-6}$ М [14, 50]. Тем не менее, известны официально утвержденные методики по использованию полярографического метода для анализа остаточных количеств пестицидов, например линдана* (предел обнаружения 0,2 мг/кг), трефлана и нитрофора (предел обнаружения для воды 0,01 мг/л, для овощей - 0,1-0,2 мг/кг) [12, с. 213; 17, с. 201] в продуктах питания. Есть также рекомендованные Министерством здравоохранения СССР методики по полярографическому определению остатков ДНОК в почве [27, с. 218] и метилнитрофоса в почве, яблоках, зерне [27, с. 125], при этом предел обнаружения зависит от величины анализируемой пробы и колеблется от 0,015 мг/кг для яблок (навеска 500-1000 г) до 0,2 мг/кг для зерна (навеска 100 г).

Известны также официальные методики с использованием метода осциллографической полярографии. Определение трефлана в сладком перце с помощью осциллополярографии дает предел обнаружения 0,16 мг/кг [20, с. 142]. При этом отмечается, что примеси коэкстрактивных веществ не мешают определению трефлана. Сочетание тонкослойной хроматографии и осциллополярографии использовано в рекомендованной Минздравом СССР методике определения линдана, гептахлора и эпоксида гептахлора в растениях, почве и воде [27, с. 33]. Разделение и идентификацию пестицидов осуществляют с помощью ТСХ, затем адсорбент с веществом переносят в ячейку и проводят количественный анализ осциллополярографическим методом. Чувствительность метода для гептахлора и его эпоксида составляет 0,02 мг/кг, а для линдана - в растениях и почве 0,001 мг/кг, в воде - 0,0005 мг/л. Наличие адсорбента в ячейке определению пестицидов не мешает. Следует отметить, что при определении линдана чувствительность этого метода сопоставима с чувствительностью метода ГЖХ [27, с. 17].

Имеются также 2 авторских свидетельства [51, 52], касающихся полярографического определения инсектицидов. Авторское свидетельство [51] посвящено анализу микроколичеств бенсултапа методом циклической вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде. Определение проводят в ДМФА по высоте катодного пика при потенциале $-0,18 \pm 0,05$ В (отн. Ag/Ag^+), чувствительность составляет $3 \cdot 10^{-6}$ М, ошибка определения 3-5 %, время анализа 30 мин. В авторском свидетельстве [52] сообщается, что возможно прямое селективное определение бенсултапа полярографическим методом. Анализ проводят в этаноле с использованием р.к.э. в интервале потенциалов от 0 до -2,6 В (отн. ртутного дна). Концентрацию бенсултапа определяют по величине предельного тока первой волны, для которой линейная зависимость между концентрацией и током восстановления соблюдается в пределах $1 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-4}$ М, ошибка определения 1,5 - 2,0 %, время

* Здесь и далее в обзоре используются названия пестицидов, использованные в цитируемых работах. Синонимы и основные названия пестицидов приведены в таблице на с. 54.

анализа 15 - 20 мин. Метод, по-видимому, пригоден для обнаружения лишь достаточно высоких концентраций инсектицида.

Использованию вольтамперометрического метода для анализа микроколичеств пестицидов посвящен ряд научных публикаций [53 - 62]. Так, авторами работы [53] было показано, что каунтер может быть определен в кислой среде (рН 2,5) при окислении на вращающемся платиновом дисковом электроде, предел обнаружения составляет 0,05 мг/л. Метод использовали для анализа каунтера в техническом гранулированном препарате.

На искусственных образцах была разработана методика определения фенитротииона и метилпаратиона в инсектицидных препаратах с помощью классической полярографии на фоне спиртового буферного раствора Соренсена (рН 7,0) [54]. Анализ осуществляли по волнам восстановления с потенциалом полуволны -0,95 В (отн. ртутного дна) для фенитротииона и -1,0 В для метилпаратиона, при этом минимальные концентрации для записи полярограмм были 1,04 мг/л и 1,66 мг/л, соответственно. Авторы отмечают пригодность метода для анализа указанных соединений даже в присутствии малатиона, что недоступно для других аналитических методов.

При изучении полярографического поведения диталимфоса и додина в сильнощелочной среде (0,2 н. КОН) на р.к.э. было показано [55], что только додин дает полярографическую волну, пригодную для аналитических целей. Предел обнаружения додина не указан, но сообщается, что линейная зависимость между током и концентрацией деполяризатора наблюдается в диапазоне концентраций от 0,8 до 6,0 мкг/мл, методу присущи высокая точность и отличная воспроизводимость. В заключение авторы отмечают, что полученные в работе данные позволяют разработать аналитический метод для определения додина в технических продуктах и остаточных количествах в плодах плодовых культур.

Классическая полярография использовалась также для анализа гутиона [56] и меназона [57] в водно-метанольном растворе. Было показано, что гутион дает в 20 %-м растворе МеОН в буферном растворе Бриттона-Робинсона при рН 4,3 две волны восстановления. Для первой волны, которая является диффузионно контролируемой, предел обнаружения составляет $4,8 \cdot 10^{-7}$ М. Полярографическое поведение меназона было изучено в водно-метанольной среде в присутствии ацетатного буферного раствора [57]. В среднекислой среде (рН 4,78) меназон дает две диффузионно-контролируемые волны (-0,84 и -1,30 В отн. Ag/AgCl), пределы обнаружения пестицида с использованием этих волн составляют соответственно $4,23 \cdot 10^{-6}$ и $3,78 \cdot 10^{-6}$ М. Линейная зависимость между величинами тока восстановления и концентрацией наблюдается при изменении концентрации на 2 - 2,5 порядка выше предела обнаружения. Для продуктов щелочного гидролиза меназона предел обнаружения составляет $2,96 \cdot 10^{-6}$ М. В обоих случаях методики были апробированы только на стандартных растворах.

В литературе есть также информация о попытках использования вольтамперометрического метода для определения пестицидов - производных карбаминовой кислоты [58, 59]. Так, в работе [58] была показана возможность селективного определения диметилдитиокарбаматов железа (фербам), марганца (марбам) и цинка (цирам) методом вольтамперометрии с быстрой разверткой потенциала. Анализ проводили по токам окисления пестицидов на стеклоуглеродном электроде в смеси дихлорэтана (ДХЭ) и диметилформамида в соотношении 1:1. Установлено, что в этих условиях фербам и марбам подвергаются обратимому одно-электронному окислению с $E_p = 0,18$ и $0,31$ В (отн. нас. к. э.), соответственно, при этом ток пропорционален концентрации пестицида в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М. Окисление цирама протекает необратимо при потенциалах 0,76 и 1,05 В, оптимальным для его определения является соотношение ДХЭ:ДМФА = 2:3. Так как потенциалы окисления пестицидов заметно различаются, авторы нашли условия (ДХЭ:ДМФА = 2:3, скорость поляризации электрода 2 В/с), при которых появляется возможность определения марбама, фербама и цирама при их совместном присутствии. К сожалению, пределы обнаружения в работе не указаны.

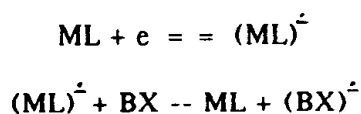
В тезисах доклада [59] рассмотрен вопрос о возможности определения цинеба, поликарбацина, фербама, цирама и тирама на растениях методом анодной вольтамперометрии на графитовом электроде. Для каждого пестицида подобраны оптимальные условия извлечения и анализа остаточных количеств. Цинеб окисляется на графитовом электроде при 0,53 В, при извлечении пестицидов из объектов исследования диметилформамидом его можно определить вплоть до концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М. При анализе поликарбацина применяли вращающийся электрод, нижняя граница определяемых содержаний в этом случае составляет $5 \cdot 10^{-6}$ М. Предложенным методом были определены остаточные количества поликарбацина на фруктах. Время анализа пробы 5 - 6 мин. При определении цирама и фербама использована экстракция хлороформом, что дает возможность анализа фунгицидов также в природных водах. По токам окисления при 0,6 В (фербам) и 1,3 В (цирам) определено до $6 \cdot 10^{-6}$ М пестицида после 5-кратного концентрирования. Тирам был определен в ацетоне и ДМФА по току окисления при 1,0 В с нижним пределом $2 \cdot 10^{-5}$ М.

Наибольший интерес из опубликованных данных по вольтамперометрическому определению пестицидов представляет работа В.Н. Кавецкого и Г.Г. Андриенко [60], в которой разработанная методика определения бенонила (по метаболитам БМК и 2-АБ) была использована для анализа сельскохозяйственных растений, почвы и воды природных водоемов. Определение метаболитов бенонила БМК и 2-АБ проводили на графитовом электроде, пропитанном в вакууме смесью парафина и полиэтилена. В боратном буферном растворе (рН 9,18) БМК и 2-АБ окисляются с потенциалами полуволн 0,65 и 0,35 В, соответственно. Смесью этих веществ дает четко выраженную двухступенчатую волну, которая позволяет определять каждое из этих соединений. Нижняя граница определяемых концентраций для БМК составляет 0,2, а для 2-АБ - 0,1 мкг/мл. Концентрация бенонила рассчитывается по приведенным ниже уравнениям:

$$C_{(\text{бенонил})} = 1,52 \cdot C(\text{БМК}), \quad C_{(\text{бенонил})} = 2,18 \cdot C(2\text{-АБ}).$$

Метод использован для анализа сельскохозяйственных растений (огурцов, пшеницы, арбузов, капусты, сои, яблок), почвы и воды, обработанных бенонилом. Приведены подробные методики подготовки образцов для анализа. Предложенный метод позволяет определять изученные пестициды в диапазоне концентраций 0,05-10 мг/кг. Следует отметить, что в работе [60] пределы обнаружения ниже, чем в официальных и рекомендованных Минздравом СССР методиках с использованием метода ТСХ [26, с. 70; 27, с. 178].

Имеются также примеры использования классической полярографии для непрямого электрохимического анализа с использованием катализаторов. Так, в работе [61] для полярографического определения количества хлорорганических веществ, в том числе метоксихлора и хлорофоса, использованы в качестве катализаторов-переносчиков электронов инертные комплексы металлов. Показано, что обратимое восстановление комплексов металлов происходит при более положительных потенциалах, чем необратимое восстановление анализируемых субстратов. При добавлении хлорорганических веществ к раствору комплекса наблюдается прирост тока комплекса и понижение обратимости его восстановления. Каталитический эффект комплекса металла в работе был представлен следующим образом:



Определение хлорорганического субстрата по току восстановления комплекса основано на зависимости относительного прироста тока комплекса от концентрации субстрата. Согласно данным работы [61] эта зависимость является линейной в достаточно широком ин-

тервале концентраций анализируемого субстрата. Авторы отмечают, что переход от анализа необратимых волн восстановления хлорорганических веществ, расположенных в далекой катодной области потенциалов, к анализу четких обратимых волн комплекса при более положительных потенциалах повышает точность анализа и снижает границу определяемых концентраций. Тем не менее полученные в работе пределы обнаружения довольно велики и составляют для хлорофоса $4 \cdot 10^{-6}$ М, а метоксихлора $9 \cdot 10^{-6}$ М или $\sim 1,03$ мг/л и 3,1 мг/л, соответственно. То есть для определения остаточных количеств пестицидов, особенно хлорофоса, этот метод достаточно груб.

Использование каталитических процессов для электрохимического определения пестицидов описано также в работе [62]. Авторы обнаружили, что цирам дает при восстановлении в растворе бензол-этанол-ацетатный буферный раствор (рН 3,5) на графитовом электроде каталитическую волну выделения водорода, которая имеет больший ток, чем диффузионно контролируемая волна восстановления пестицида. Аналогичные каталитические волны выделения водорода были получены для фербама и цинеба в растворе ДМФА - ацетатный буферный раствор (рН 4) на графитовом электроде. Обнаруженные каталитические волны были использованы авторами работы [62] для анализа остаточных количеств цирама и фербама в воде и цинеба в плодах. Определение пестицидов осуществляли в экстракте без дополнительной обработки образца. Полученная в работе нижняя граница определяемых концентраций цирама составляет 0,02 мкг/мл, что, по словам авторов, намного ниже предела, достигнутого ранее при анализе пестицидов этого типа. Отмечается, что определению цирама предложенным способом не мешают неорганические примеси в образце, так как они не экстрагируются бензолом. Предел обнаружения фербама (на р.к.э.) составил 0,05 мг/л. Полученные в работе пределы обнаружения достаточно низкие, процедура подготовки образца и проведения измерений достаточно проста, поэтому предложенный метод [62] вполне пригоден для анализа остаточных количеств цирама и фербама в воде. При определении цинеба тем же методом предел обнаружения в экстракте равен 0,45 мг/л или в пересчете на анализируемые плоды 0,45 мг/кг. Авторы сообщают, что методика позволяет определять цинеб в присутствии его метаболитов, неорганические примеси также не влияют на точность и чувствительность анализа. Следует отметить, что хотя достигаемый для цинеба предел обнаружения достаточно высок, он все же немного меньше, чем МДУ для овощей, бахчевых, плодов косточковых и семечковых пород (МДУ = 0,6 мг/кг [2]). А при некоторой модификации подготовки пробы к анализу (сокращение количества растворителя для экстракции или уменьшение объема экстракта упариванием части растворителя), по-видимому, можно получить и более низкие пределы обнаружения пестицида в образце. При необходимости существенно более высокой чувствительности для определения цинеба вероятно можно использовать модификации вольтамперометрического метода [63; таблица].

Обычно нижняя граница концентраций, которые можно определить вольтамперометрическим методом, лимитируется остаточным током, состоящим из тока заряжения двойного электрического слоя у поверхности индикаторного микроэлектрода и тока, обусловленного электрохимическими реакциями присутствующих в растворе примесей. В связи с этим для понижения минимально определяемых концентраций нужно увеличить фарадеевский ток или снизить остаточный ток. Одним из методов снижения влияния остаточного тока является разностная осциллополярография [64]. При использовании этого метода измерения ведут для двух ячеек: с анализируемым и фоновым растворами. Улучшение аналитических характеристик достигается путем вычитания остаточного тока.

Метод разностной осциллополярографии был использован в работе [65] для анализа содержания метафоса, хлорофоса и ГХЦГ в природных водах. Предел обнаружения составляет для метафоса 0,001 мг/л, хлорофоса 0,05 мг/л, ГХЦГ - 0,01 мг/л. Авторы отмечают, что использование разностного режима позволяет снизить ток фона на 1 - 2 порядка.

Глава 2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Снижение минимально определяемой концентрации вещества до 10^{-7} - 10^{-8} М возможно при использовании усовершенствованных инструментальных методов - переменноточковой и дифференциальной импульсной вольтамперометрии, для которых напряжение поляризации изменяется сложным образом и имеет помимо постоянной переменную или импульсную составляющие. В этом случае зависимость тока от потенциала имеет вид первой или следующей производных обычной вольтамперометрической волны, для которых вклад тока заряжения в измеряемый аналитический сигнал минимален. Благодаря этому увеличивается чувствительность метода.

Метод переменноточковой вольтамперометрии был использован для анализа цинеба [63] по пику окисления пестицида на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде в смеси (1:1) дихлорэтана и ДМФА. С учетом 30-кратного концентрирования из водного раствора за счет экстракции нижняя граница определяемых концентраций составляет 0,014 мг/л или $5 \cdot 10^{-8}$ М. Зависимость анодного тока цинеба от концентрации линейна в интервале 5 порядков изменения концентрации. Авторы отмечают, что определению цинеба не мешают метаболиты и другие пестициды фунгицидного действия. Предложенный метод использован для определения остаточных количеств цинеба на листьях и стеблях растений. Подробно описана подготовка образца.

Среди работ, посвященных поиску электрохимических методов, пригодных для анализа микроколичеств пестицидов, заметная часть их касается дифференциальной импульсной вольтамперометрии [66 - 86]. При использовании этого метода импульс напряжения заданной амплитуды (10 - 100 мВ) длительностью до 100 мс накладывают на линейно изменяющееся напряжение поляризации с частотой, равной частоте капания р.к.э. или с частотой 0,3 - 1,0 Гц при использовании стационарных электродов. При этом на вольтамперограммах регистрируются пики, потенциалы которых фактически совпадают с потенциалами полуволн в классической вольтамперометрии, а высота пика обычно пропорциональна концентрации электроактивного вещества [50, 87].

Подробно метод импульсной полярографии описан в работах [50, 88].

2.1. Пестициды, содержащие нитрогруппу

Примеры успешного использования ДИП для анализа нитросодержащих пестицидов приведены в работах [66 - 72]. В то время как в кратком сообщении [66] только упоминается об использовании метода ДИП для анализа 5 содержащих нитрогруппу пестицидов, в работах [67, 68] этот вопрос рассмотрен более подробно. Так, в работе [67] метод ДИП был применен для определения 4 нитросодержащих пестицидов, при этом было показано, что для анализа динобутона и ДНОК оптимальной является нейтральная среда (буферный раствор Бриттона-Робинсона, pH 6,1), а для 4-хлор-3,5-динитрофтортолуола и фенитротииона - кислая (0,05 М H_2SO_4 , pH 1,15). Предел обнаружения изученных соединений составляет 2,5 - 16,5 мкг/л в зависимости от пестицида (см.таблицу). Отмечается также, что в нейтральной среде количество ДНОК и 4-хлор-3,5-динитрофтортолуола можно определить в их смеси, а ДНОК и динобутона - в смеси 3 пестицидов (+фенитротиион). В щелочном растворе (pH 10,1) фенитротиион и динобутон можно проанализировать в присутствии ДНОК. Методика разрабатывалась на стандартных растворах, на природных образцах не проверялась.

Более высокая чувствительность была получена автором работы [68] при ДИП для анализа микроколичеств диносеба и ДНОК. На стандартных растворах было показано, что при использовании в качестве фонового электролита буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН 5,5) в смеси ДМФА:вода (1:3) предел определения составляет $2 \cdot 10^{-8}$ М. Методика применялась для анализа образцов воды, показано, что при оптимальных условиях экстракции выделяется около 95 % растворенного вещества. Проведена проверка метода на правильность и воспроизводимость, при анализе раствора с концентрацией 1 мкг/л оцененное значение составляет 0,93 мкг/л при относительном стандартном отклонении 4,25 %. При концентрациях 10^{-7} М и выше диносеб и ДНОК можно определить с более высокой точностью. В работе [68] отмечается, что при увеличении объема анализируемой воды до 1 л предел обнаружения пестицидов составляет 0,02 мкг/л. Это существенно ниже, чем пределы обнаружения данных веществ в воде в официальных методиках [21, с. 119; 27, с. 216]. Подготовка образца для анализа с помощью ДИП достаточно проста. Автор отмечает, что очистка пестицидов от возможных примесей нитроароматических веществ перед анализом может быть проведена с помощью ТСХ.

Соединения ароматического ряда, содержащие одну или несколько нитрогрупп в кольце, довольно легко поддаются электрохимическому восстановлению [89, 90], а их полярографическое поведение вполне может быть использовано для аналитических целей. Поэтому некоторые электронеактивные соединения удобно анализировать в виде нитропроизводных. В качестве примера можно привести разработку метода непрямого электрохимического анализа гербицидов ряда 2,4-Д: 2,4-Д, дихлорпропа, 2М-4Х и 2М-4ХП [69]. Эти электронеактивные соединения были пронитрованы в тщательно подобранных условиях, реакцию смесь разбавляли цитратным буферным раствором и определяли концентрацию нитропроизводных с помощью ДИП. Достижимый предел обнаружения составляет около $2 \cdot 10^{-7}$ М.

Этот метод был использован затем авторами работы [70] для определения остаточных количеств рассматриваемых пестицидов в ирригационных водах. Были тщательно подобраны условия экстракции, чтобы свести к минимуму эффект коэкстрактивных веществ. В выбранных условиях извлечение исследуемых пестицидов составляет 94,7 - 100 %. При одновременном присутствии этих веществ в растворе предпочтительнее разделить их перед анализом хроматографически. Однако авторы отмечают, что это не представляет большой проблемы, так как обычно в ирригационных водах присутствует один из гербицидов группы 2,4-Д, который используется в сельском хозяйстве в данной местности. Предел обнаружения изученных пестицидов с помощью ДИП составляет 30-40 мкг/л. Для 2,4-Д эта величина заметно выше пределов обнаружения, достигаемых методом ГЖХ [1, с. 86] для метилового эфира 2,4-Д, полученного реакцией с диметилсульфатом в метиловом спирте. Однако предел обнаружения в электрохимическом методе, видимо, можно снизить увеличением объема анализируемой воды (100 мл) хотя бы до объемов, используемых в официально утвержденных методиках (250 - 1000 мл).

В литературе имеются также данные об использовании дифференциальной импульсной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде для анализа микроколичеств фентиона и фенитротиона [71]. Фентион определяли по пику окисления (+1,20 В отн. электрода Ag/AgCl), а фенитротион - по пику восстановления (-0,60 В). Пределы обнаружения при этом составляют $1,35 \cdot 10^{-6}$ М (0,378 мг/л) и $0,46 \cdot 10^{-6}$ М (0,13 мг/л), соответственно.

Авторами работы [72] метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде был использован для анализа фенитротиона (1) и двух его метаболитов О,О-диметил-О-(3-метил-4-нитрофенил)фосфата (2) и 3-метил-4-нитрофенола (3). Показано, что в ацетонитриле (1), (2) и (3) подвергаются одноэлектронному восстановлению по нитрогруппе, при этом потенциалы восстановления равны -1,52, -1,53 и -1,40 В (отн. Ag/Ag⁺), соответственно. Измерения проводили после тщательного удаления кислорода из раствора продуванием азота (> 99,99 %) в течение 10 - 45 мин. Для всех соединений наблюдается хорошая линейная зависимость между концентрацией вещества и током пика в диа-

пазоне концентраций 0,5 - 300 мг/кг. Предел обнаружения при этом составляет 30 – 50 мкг/кг в зависимости от соединения. Так как потенциалы восстановления (1) и (2) в ацетонитриле практически одинаковы, эти вещества не могут быть определены в рассматриваемых условиях одновременно, их можно анализировать по отдельности или после разделения перед анализом с помощью колоночной хроматографии. Однако, несмотря на близкие величины E^0 соединений в CH_3CN и в буферном растворе при всех изученных значениях pH, авторы нашли способ одновременного определения соединений (1) и (2), основанный на разной скорости гидролиза этих соединений в 0,05 М растворе NaOH. Потенциал восстановления (3) в этих условиях существенно отличается от потенциалов восстановления (1) и (2), что позволяет проводить одновременное определение фенитротиаона и его двух метаболитов.

2.2. Пестициды диазинового и триазинового ряда

Попытки использования дифференциальной импульсной вольтамперометрии для анализа пестицидов диазинового и триазинового ряда описаны в работах [73 - 80]. В работе [73] изучено полярографическое поведение хлоридазона. Показано, что определение хлоридазона можно проводить в кислых водных растворах (pH 1,81) на р.к.э. при -0,9 В с помощью ДИП. Отмечается, что пик восстановления пестицида необратим и диффузионно контролируем. Предел обнаружения составляет 0,166 мг/л. При концентрациях хлоридазона $1 \cdot 10^{-5}$ М погрешность определения составляет 3,65 %. Существенно более низкий предел обнаружения хлоридазона (пиразона) (0,015 мг/л) с использованием метода ДИП удалось получить авторам работы [74] при разработке количественного метода анализа гербицида в 0,1 М растворе H_2SO_4 .

Возможность определения пиридата с использованием импульсной полярографии исследована в работе [75]. Показано, что диазиновый гербицид может быть определен при концентрациях 20-200 мкг/л при использовании висящего р.к.э. В ацетатном буферном растворе предел обнаружения пиридата составляет 10 мкг/л.

Полярографическое поведение метамитрона изучено в водной среде с использованием буферного раствора Бриттона-Робинсона [76]. На полярограмме при pH 2 наблюдаются 2 необратимые диффузионно контролируемые волны (-0,49 и -0,95 В отн. Ag/AgCl). Линейная зависимость между током и концентрацией гербицида при использовании ДИП наблюдается в области концентраций 10^{-3} - 10^{-7} М. Отмечается, что метамитрон по первому пику восстановления можно количественно определить вплоть до концентрации 0,020 мг/л, а по второму пику - до 0,101 мг/л. Разработанная методика была использована авторами для анализа почвы, приведен способ подготовки пробы для анализа. Показано, что предложенный метод позволяет идентифицировать и количественно определять метамитрон в почве до 0,020 мг/кг с ошибкой менее 2 %. Анализ не мешают органические вещества почвы. Присутствие подобных гербицидов, таких как изометиозин и хлоридазон, не мешает определению даже при концентрациях больших в 10 раз, чем у метамитрона. В заключение авторы отмечают, что достигаемый предел обнаружения делает метод вполне пригодным для анализа почвы.

Возможность определения 7 пестицидов из класса симтриазинов (аметрина, атразина, десметрина, метопрот-рина, пропазина, симазина и тербутрина) методом ДИП была изучена в работе [77]. Установлено, что в оптимальных условиях (фосфатный буфер, pH 2,9) возможно определение пестицидов вплоть до концентрации 3,7 - 7,3 мкг/л. Однако авторы отмечают, что метод, к сожалению, не селективен в отношении изученных пестицидов и только по зависимости высоты пика от pH в интервале pH 2 - 6 можно установить, содержит ли пестицид хлор или метилтиогруппу (должны наблюдаться характерные для атразина или аметрина зависимости). По-видимому, при использовании подходящего способа разделения и идентификации пестицидов предложенный метод анализа вполне может быть использован для высокочувствительного детектирования.

В кратком сообщении [78] также рассмотрена возможность использования метода ДИП для определения атразина, прометрина и симазина. Предложены оптимальные условия для анализа (рН 2,2, амплитуда импульса -50 мВ, $v = 2$ мВ/с), при которых градуировочный график линейен при концентрациях до 10^{-6} М, а предел обнаружения составляет $7 \cdot 10^{-8}$ М для прометрина и $8 \cdot 10^{-8}$ М для атразина и симазина (~ 15 мкг/л для каждого из трех гербицидов).

ДИП использовалась наряду с классической полярографией для разработки метода анализа триазиновых пестицидов (гутион [56] и меназон [57]). Пределы обнаружения с помощью ДИП составляют $6 \cdot 10^{-8}$ М (0,019 мг/л) и $5,5 \cdot 10^{-7}$ М (0,155 мг/л), соответственно. Для продуктов щелочного гидролиза меназона предел обнаружения $1,7 \cdot 10^{-7}$ М. Более подробно об условиях анализа этих пестицидов упоминалось в гл. 1.

2.3. Производные карбаминовой кислоты

Электрохимическое поведение 13 карбаматных пестицидов в водном буферном растворе на стеклоуглеродном электроде было изучено в работе [79]. Оказалось, что в используемых авторами экспериментальных условиях только 4 соединения подвергаются окислению в доступной области потенциалов и только для зектрана и аминокарба полученные волны окисления (0,65 В и 0,74 В, соответственно) пригодны для аналитических целей. Для обоих соединений градуировочные графики линейны в интервале концентраций 0,5-10 мг/л. Предел обнаружения при использовании ДИП составляет 30 мкг/л. Авторы отмечают, что из-за достаточности близких значений E_p одновременное определение содержания этих пестицидов в растворе невозможно. В этом случае предлагается использовать для разделения пестицидов жидкостную хроматографию с последующим электрохимическим детектированием.

Полярографический метод анализа карбаматного инсектицида пиримикарба предложен в работе [80]. При использовании ДИП в 0,1 М растворе HClO_4 определение пиримикарба возможно в интервале концентраций от $3,0 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ М. Предел обнаружения составляет $2,8 \cdot 10^{-7}$ М (0,067 мг/л). Показано, что определению пиримикарба не мешают карбаматные пестициды (аминокарб, бендиокарб и карбарил). Разработанный метод был использован для анализа проб воды различного происхождения (речной, морской, питьевой), причем практически без предварительной подготовки образца. При анализе обнаружено, что присутствие в воде солей цинка, имеющих достаточно близкий потенциал восстановления, в сопоставимых с пиримикарбом концентрациях, не мешает определению последнего. Предложенный метод вполне пригоден для определения низких концентраций пиримикарба в воде, особенно если предусмотреть предварительное концентрирование пестицида, например, экстракцией.

2.4. Пестициды на основе солей бипиридила

В литературе также имеются данные о попытках использования ДИП для анализа бипиридилиевых пестицидов [81, 82]. Так, в работе [81] изучено восстановление параквата на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона с использованием р.к.э. Было показано, что в кислой среде наблюдается 2 пика восстановления. Для анализа более пригоден второй пик, предельный ток которого контролируется диффузией и пропорционален концентрации при рН 2,0 в интервале от $4 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ М. Найдены оптимальные условия определения параквата, предел обнаружения в этих условиях составляет $1,7 \cdot 10^{-7}$ М (0,44 мг/л). Метод был использован для определения параквата в промышленных гербицидах.

Более высокая чувствительность при анализе бипиридилиевых гербицидов с помощью ДИП была получена авторами работы [82]. Водные растворы диквата и параквата сорбировали на сильноокислом ионообменнике (Amberlite IR 120), элюировали насыщенным раствором NH_4Cl и определяли в элюате с помощью ДИП (р.к.э., амплитуда импульса -25 мВ, $v = 2$ мВ/с), регистрируя пики восстановления при -1,02 В (дикват) и -1,12 В (паракват). Линей-

ная зависимость тока от концентрации наблюдается до концентрации 10^{-5} М, предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-8}$ М. При определении пестицидов с концентрацией раствора 3,34 мкг/л относительное стандартное отклонение составляло 7,1 % ($n = 10$). Отмечается, что предложенный метод в 10 раз чувствительнее, чем применяемый метод УФ-спектрометрии. Авторы сообщают, что чувствительность разработанного электрохимического метода можно повысить до 0,5 - 1,0 мкг/л, если увеличить объем анализируемой пробы воды до 1 л.

2.5. Галоидсодержащие пестициды

Изучение полярографического поведения 30 пестицидов, содержащих связь углерод - галоген, в диметилсульфоксиде и смеси метанол - вода (1:1) было предпринято в работе [83]. Показано, что при использовании ДИП большая часть исследованных пестицидов может быть определена в стандартном растворе при концентрациях от 100 мкг/л до 200 мг/л. В статье приведена таблица с потенциалами всех пиков восстановления пестицидов, при этом отмечено, какие из них пригодны для аналитических целей. Поиск оптимальных условий для анализа и определения пределов обнаружения в работе не проводился. Авторы отмечают, что потенциалы пиков восстановления разных пестицидов, пригодных для анализа, зачастую близки, поэтому на основании $E_{1/2}$ трудно сделать однозначный вывод о присутствии в растворе того или иного пестицида. Это возможно для смеси лишь нескольких пестицидов, потенциалы пиков которых существенно различаются и не перекрываются с последующими пиками восстановления других пестицидов. Например, было показано, что каптан, каптафол и фолпет могут быть определены в их смеси. Что касается содержания остаточных количеств пестицидов в окружающей среде, то авторы работы [83] считают, что их определение электрохимическим методом возможно только в сочетании с подходящими методами разделения и обогащения. Поэтому полученные результаты могут представлять интерес для создания системы анализа галоидсодержащих пестицидов с использованием жидкостной хроматографии и электрохимического детектирования.

Использование ДИП для анализа 8 хлорорганических пестицидов в системе этанол - диметилформамид - вода (4:2:4) описано в работе [84]. Показано, что все изученные соединения дают на р.к.э. четкие пики восстановления, пригодные для анализа. Для определения концентраций пестицидов использован метод стандартных добавок. Авторы отмечают, что значения относительных стандартных отклонений, полученные для высоких и низких концентраций (изменение концентраций в 3-22 раза) довольно хорошие. Пределы обнаружения в работе не указаны, но из таблиц и рисунков следует примерный порядок минимальных концентраций, определяемых в работе. Авторы сообщают, что меньшие пределы обнаружения были получены для соединений, содержащих ароматическое кольцо (n, n' -ДДТ, o, n' -ДДТ, $C_{min} \sim 0,5 - 2$ мг/л). Из неароматических соединений C ниже для пестицидов, не содержащих двойную связь (α -, β -, γ -ГХЦГ, $C_{min} \sim 2 - 4$ мг/кг), а для альдрина, дильдрина и эндрина $C_{min} \sim 20-25$ мг/кг. Показана возможность использования метода для анализа содержания эндрина в пестицидном препарате. Для определения остаточных количеств пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды предложенный метод анализа слишком груб и не выдерживает конкуренции с ГЖХ.

2.6. Прочие пестициды

В литературе имеется также информация об изучении электрохимического восстановления бенсултапа в 96 %-м этаноле и диметилформамиде с помощью классической полярографии, циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии [85]. Классические полярограммы бенсултапа в ДМФА на фоне 0,1 М Bu_4NBr содержат две четкие диффузионно контролируемые волны, ток которых пропорционален концентрации вещества в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. При использовании дифференциальной импульсной вольтамперо-

метрии ток пиков восстановления бенсультапа пропорционален концентрации до $5 \cdot 10^{-6}$ М, предел обнаружения $5,7 \cdot 10^{-6}$ М. В случае циклической вольтамперометрии предел обнаружения составляет $3 \cdot 10^{-6}$ М. Такое соотношение пределов обнаружения представляется странным, так как ДИП является обычно заметно более чувствительным методом. Авторы отмечают, что для анализа второй пик более удобен, поскольку процесс при потенциале первого пика осложнен разрядом остаточных количеств кислорода, удаление которых при низких концентрациях анализируемого вещества представляет трудную задачу. Пределы обнаружения для определения пестицида в 96 %-м этаноле в работе не указаны.

Электрохимическое поведение 4 производных сульфонилмочевин, используемых как активные соединения в промышленных гербицидах, изучено в работе [86]. Растворы исследуемых соединений анализировали в системе метанол - вода на р.к.э. с помощью ДИП. Показано, что в оптимальных условиях (рН 2,5, $v = 2$ мВ/с, амплитуда импульса -50 мВ) предел обнаружения составляет $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ М для хлорсульфурина, метсульфурина-метила и DPX-M6316, и $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ М для хлоримурон-этила.

Глава 3. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Для всех вариантов вольтамперометрии возможно повышение чувствительности метода за счет существенного увеличения фарадеевской составляющей тока благодаря предварительному химическому или электрохимическому накоплению определяемого вещества на поверхности или в объеме стационарного электрода с последующей регистрацией так называемой инверсионной вольтамперограммы. В инверсионных вариантах вольтамперометрии минимально определяемая концентрация органических веществ достигает 10^{-9} - 10^{-10} М [50, 91], а в случае неорганических веществ - 10^{-11} М [92 - 94].

ИВА - один из самых чувствительных электрохимических методов, который в то же время достаточно прост в теоретическом описании и аппаратном оформлении. Метод ИВА или инверсионного электрохимического анализа (ИЭА) состоит из двух стадий: предварительного концентрирования и электрохимического растворения. Стадия предварительного концентрирования заключается в контролируемом электролитическом осаждении интересующих веществ на стационарном индикаторном электроде, обычно в перемешиваемом растворе. За первой стадией следует стадия измерения, которая состоит из электрохимического перевода осажденных частиц обратно в раствор при использовании общепринятых вольтамперометрических методов контроля зависимости тока от потенциала. Использование в этом случае ДИП также способствует повышению чувствительности метода. Если электрод используется как анод во время стадии предварительного концентрирования и как катод - при инверсионном определении, то метод называется катодной инверсионной вольтамперометрией. И наоборот, если электрод служит катодом на стадии накопления, а анодом при электрохимическом определении, то метод называется анодной инверсионной вольтамперометрией [95, с. 51]. Подробную информацию об ИВА можно найти в работах [96, 97].

Наибольшее применение метод ИВА нашел для анализа следов металлов [94], однако он вполне может быть использован и при определении следовых количеств органических веществ, в том числе и пестицидов. Метод ИВА пригоден в первую очередь для анализа веществ, которые образуют нерастворимые соединения с ионами ртути на поверхности ртутных электродов, поляризованных при потенциалах анодного растворения ртути. Эти соединения затем можно удалить с поверхности электрода при катодной поляризации. Возможности ИВА не ограничиваются упомянутым выше классом органических соединений. Вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами, могут накапливаться на электроде за счет адсорбции и затем электрохимически восстанавливаться или окисляться.

Возможность использования метода ИВА для анализа микроколичеств пестицидов исследована в работах [98 - 109]. Рассмотрим кратко полученные в этих работах результаты.

В работе китайских ученых [98] сообщается о возможности определения пестицидов на основе диалкилдитиофосфорных кислот, которые после щелочного гидролиза до диалкилдитиофосфатов определяют с высокой чувствительностью на стационарном ртутном электроде. Было показано, что О,О-диэтилдитиофосфат дает острый инверсионный пик при -0,9 В (отн. Ag/AgCl) в буферном растворе NaOH-NaHCO₃, при этом линейная зависимость между высотой пика и концентрацией наблюдается при концентрациях 10^{-6} - 10^{-9} М. Авторы отмечают, что с помощью этого метода некоторые фосфорорганические пестициды, содержащие дитиогруппу, в следовых количествах были успешно определены в атмосфере, на поверхности чайных листьев. В работе также было показано, что SH-группа в тиофосфатах играет важную роль при проявлении электрохимической активности, на основании чего ав-

торы делают вывод, что метод катодной ИВА вполне может быть использован при анализе других пестицидов, содержащих SH-группу.

Информация об использовании метода катодной ИВА для определения следовых количеств диалкилдитиокарбаматных пестицидов в природных объектах приведена в работе [99]. Для анализа применяли медный амальгамный и ртутный электроды. Рассматриваемые пестициды образуют с Cu^{2+} и Hg^{2+} малорастворимые комплексы, накапливающиеся на поверхности электрода, в результате чего наблюдаются четкие инверсионные пики при достаточно низких концентрациях исследуемых веществ. При этом высота пика на амальгамном медном электроде оказалась выше, чем на ртутном. Предел обнаружения при времени накопления 200 с составляет $2 \cdot 10^{-8}$ М для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и $1 \cdot 10^{-8}$ М при использовании ДИП. Авторы отмечают, что метод пригоден для определения пестицидов в природных водах и почве, для почвы предел обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ М. К сожалению, сообщение очень краткое, и какие-либо подробности отсутствуют, включая названия изученных пестицидов.

Конкретные методики определения бенсултапа и карбофоса в воде и картофеле, фозалона в воде, почве и свекле с помощью метода ИВА предложены в работе [100]. Определяемые инсектициды предварительно экстрагировали органическими растворителями для отделения электроактивных примесей и ионов тяжелых металлов, которые присутствуют в природных объектах, с последующей отгонкой растворителя. Анализ проводили в 5 %-м водном этаноле, содержащем 0,2-1,0 М LiOH. Показано, что в щелочной среде изученные пестициды быстро гидролизуются с образованием соответствующих меркаптидов, которые накапливаются на поверхности статического р.к.э. в виде ртутьорганических соединений при потенциале -0,3 - -0,5 В. При последующем использовании ДИП или циклической вольтамперометрии на катодных кривых наблюдаются четкие пики, высота которых пропорциональна концентрации определяемых соединений и времени электролиза. Авторы отмечают, что сочетание экстракции с электрохимическим концентрированием позволяет снизить предел обнаружения этих пестицидов в объектах окружающей среды на 2 - 3 порядка. Полученные в работе пределы обнаружения составляют 0,0006 - 0,004 мкг/г при относительном стандартном отклонении не выше 0,10 - 0,30.

Очень чувствительная методика определения тирама при помощи катодной ИВА описана в работе [101]. Адсорбционное накопление пестицида на висящем р.к.э. проводили при -0,2 В (отн. Ag/AgCl) на фоне 0,075 М раствора NH_3 , анализ осуществляли с использованием ДИП в интервале от -0,2 до -0,8 В. Предел обнаружения составляет -0,3 мкг/л при времени накопления 120 с и 0,03 мкг/л при времени накопления 600 с (или $1,2 \cdot 10^{-9}$ М и $1,2 \cdot 10^{-10}$ М, соответственно). Предложенный метод имеет хорошую воспроизводимость: так, 10 последовательных измерений дают относительное стандартное отклонение 1,5 % для концентрации тирама 3 мкг/л при времени накопления 120 с и 3,5 % для концентрации 0,5 мкг/л (накопление 600 с). Описанный метод использован для анализа следовых количеств тирама в воде и почве. Приведены подробные методики подготовки образцов для анализа.

Возможность использования метода адсорбционной ИВА для определения пестицидов, содержащих триазины нитрогруппы, на примере динобутона, ДНОК, аметрина и прометрина показана в работе [102]. Анализ проводили с использованием буферного раствора Бриттона-Робинсона на индикаторном ртутном электроде типа "висячая капля". Пределы обнаружения, полученные в работе, составляют для ДНОК $4,86 \cdot 10^{-10}$ М, динобутона $1,88 \cdot 10^{-9}$ М, прометрина $3,94 \cdot 10^{-9}$ М, аметрина $7,89 \cdot 10^{-10}$ М. Использование адсорбционного накопления позволяет повысить чувствительность метода по сравнению с ДИП примерно в 15-30 раз (см. таблицу). Наряду с высокой чувствительностью предложенный метод отличается высокой воспроизводимостью. Так, для 14 измерений раствора аметрина ($c = 1 \cdot 10^{-8}$ М) получено относительное стандартное отклонение 1,82 %. В работе также рассмотрено влияние поверхностно-активных примесей, способных адсорбироваться на электроде, на предел обнаруже-

ния исследуемых пестицидов. При анализе относительно загрязненной речной воды предел обнаружения для ДНОК и аметрина составил $1 \cdot 10^{-8}$ М при времени накопления 15 с.

Определение нитрофосфорорганических (метилпаратиона, паратиона, дикаптона и фенитротииона) и двух триазиновых (симетрина и гутиона) пестицидов с помощью адсорбционной ИВА с использованием ДИП описано в работе [103]. Для всех изученных пестицидов, за исключением гутиона, наблюдалась существенная зависимость чувствительности от ионной силы раствора. Уменьшение чувствительности было отмечено при концентрации фонового электролита выше 10^{-2} М, при концентрации электролита 0,1 М чувствительность определения составляла только 25 % от максимальной. Предел обнаружения с помощью метода адсорбционной ИВА для рассмотренных триазиновых пестицидов равен $2 \cdot 10^{-9}$ М, а для нитрофосфорорганических - $1 \cdot 10^{-8}$ М. Относительное стандартное отклонение при концентрациях $\sim 10^{-7}$ М составляет менее 3 %. Авторы полагают, что меньшая чувствительность метода по отношению к нитрофосфорорганическим пестицидам обусловлена их менее эффективной адсорбцией на поверхности электрода по сравнению с двумя другими пестицидами. Было показано, что чувствительность предложенного метода для изученных пестицидов в 20-50 раз превышает чувствительность метода ДИП без предварительного накопления (см. таблицу). Отмечается, что благодаря существенному различию в потенциалах инверсионных пиков возможно одновременное определение трех пестицидов в одном растворе. Предложенный метод был использован для анализа микроколичеств гутиона в различных пробах воды, при этом оказалось, что чувствительность метода выше в более чистых пробах воды.

Описываемый метод был сопоставлен с ГЖХ при анализе родниковой воды с добавлением фенитротииона ($c = 7,5 \cdot 10^{-8}$ М). Метод ГЖХ после предварительной экстракции хлористым метилом дает концентрацию $6,6 \cdot 10^{-8}$ М, а при использовании метода ИВА без предварительной обработки образца - $9,8 \cdot 10^{-8}$ М. Низкую концентрацию, полученную ГЖХ, авторы объясняют потерями при экстракции, а завышенное значение при использовании ИВА обусловлено наличием небольшого пика в интересующей области потенциалов в контрольном опыте с чистой родниковой водой. Если принять во внимание контрольный опыт, то искомая концентрация гутиона, найденная методом ИВА, составит $7,4 \cdot 10^{-8}$ М. То есть метод ИВА дает даже более высокую точность, чем ГЖХ, за счет меньших потерь при подготовке образца. Однако на основании полученных результатов авторы делают вывод, что предложенный метод анализа наиболее пригоден для относительно чистых природных образцов, когда нет конкурирующей адсорбции на поверхности электрода, в противном случае следует предусмотреть процедуру очистки.

Использование адсорбционной ИВА для анализа гутиона описано также в работе [104]. Авторы сообщают, что образующийся при щелочном гидролизе гутиона дитиофосфат при потенциале -5 мВ осаждается на поверхности ртутной капли, давая затем при катодной развертке четкий инверсионный пик при -718 мВ, пригодный для анализа. Подобраны оптимальные условия определения гутиона: 0,12 М раствор Бриттона-Робинсона (рН 12,0), $v = 25$ мВ/с, скорость перемешивания раствора 1920 об/мин, амплитуда импульса -50 мВ. Зависимость тока пика от концентрации гутиона была изучена для периодов накопления 180 и 300 с, при этом отклик был линеен вплоть до концентрации гутиона 2,0 нг/мл. Полученные в работе пределы обнаружения при сочетании ИВА с методом ДИП составили 0,2 и 0,4 мкг/л после накопления в течение 300 и 180 с, соответственно. Относительное стандартное отклонение для концентрации 0,5 мкг/л равнялось 7,2 %, а для 1,0 и 2,0 мкг/л оно составляло 5 %. Для сравнения авторы указывают, что полученный ранее предел обнаружения гутиона с помощью ДИП равнялся 19 мкг/л. Предложенный метод адсорбционной ИВА был использован для определения пестицида в речной воде. Образцы воды дополнительным процедурам очистки или концентрирования не подвергались. Предел обнаружения гутиона в речной воде составил 1,5 мкг/л при времени накопления 300 с.

Возможность использования метода ДИП и адсорбционной ИВА для определения диазинона показана в работе [105]. В качестве фона рекомендован раствор ацетата натрия в смеси

уксусной кислоты и метилового спирта. Предел обнаружения с помощью ДИП составляет $2,65 \cdot 10^{-6}$ М, а градуировочный график линеен в интервале концентраций $1,24 \cdot 10^{-6}$ - $9,35 \cdot 10^{-4}$ М. Для повышения чувствительности определения в работе предложено использовать накопление диазинона на поверхности ртутного электрода типа "висячая капля" в течение 100 с при -0,4 В. При регистрации ДИП от -0,8 до -1,2 В методом адсорбционной ИВА определяют диазинон с пределом обнаружения $4,01 \cdot 10^{-9}$ М. При этом градуировочный график линеен в интервале концентраций $1,16 \cdot 10^{-8}$ - $2,9 \cdot 10^{-4}$ М.

В работе [106] метод адсорбционной ИВА использован для определения метамитрона и изометиозина. Показано, что предварительное концентрирование гербицидов на поверхности электрода за счет адсорбции ($E_{\text{адс.}} = -350$ мВ для метамитрона и -500 мВ для изометиозина, время накопления 50 с) и запись катодной инверсионной вольтамперограммы до -1100 мВ с помощью ДИП позволяет количественно определять метамитрон в диапазоне концентраций $7 \cdot 10^{-10}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ М, а изометиозин - от $3,3 \cdot 10^{-9}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ М, при этом пределы обнаружения составляют $3,0 \cdot 10^{-10}$ М и $1,0 \cdot 10^{-9}$ М, соответственно. Предложенный метод использован для определения остаточных количеств гербицидов в почвах, приведена подробная методика подготовки образца для анализа. Пределы обнаружения пестицидов в почве составляют 0,44 нг/г для метамитрона и 0,97 нг/г для изометиозина. Авторы отмечают, что при анализе не наблюдалось помех со стороны других органических веществ, присутствующих в образце. Также даны данные о применении метода ИВА для анализа бенсултапа [107]. Для накопления был использован потенциал первой волны восстановления (-0,5 В), при котором образуются бирадикальные частицы, быстро реагирующие со ртутью. Концентрацию бенсултапа авторы рассчитывали по высоте инверсионного пика при -0,93 В. Градуировочный график для водного раствора линеен в диапазоне концентраций $8 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ М, предел обнаружения $3 \cdot 10^{-9}$ М. В работе отмечается, что в изученных условиях определению бенсултапа не мешают органические сульфиды и тиолы. Предложенный метод был использован для анализа речной воды и картофеля. Так как в объектах природной среды возможно содержание различных электроактивных примесей, проводилось предварительное извлечение бенсултапа из анализируемых образцов экстракцией толуолом. Изучена возможность определения бенсултапа методом катодной ИВА в экстрактах, что позволяет избежать потерь, возможных при рекстракции. При анализе содержания бенсултапа в толуольном экстракте зависимость ток - концентрация пестицида линейна в интервале $3 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ М, а предел обнаружения составляет $8 \cdot 10^{-9}$ М. Приведены методики подготовки образцов для анализа.

В работе [108] показано, что метод катодной ИВА может быть также использован для анализа остаточных количеств цирама, используемого в сельском хозяйстве в качестве фунгицида. На классической полярограмме цирама в смеси толуола с ацетонитрилом (1:1) наблюдаются две волны: анодная и катодная. При потенциалах анодной волны происходит образование соединения ртути, которое затем может быть восстановлено при катодной поляризации электрода. Подобраны оптимальные условия определения цирама с помощью катодной ИВА ($E_{\text{нак}} = 0,3$ В, $t = 8$ мин, $v = 2$ В/с, экстрагирующий растворитель - хлороформ). Для увеличения избирательности метода использована экстракция, а также смена фонового электролита. Это позволяет определять цирам в присутствии его метаболитов (сульфида и оксида цинка, тетраметилтиурамсульфида) и ряда серосодержащих пестицидов с нижней границей определяемых содержаний $2 \cdot 10^{-8}$ М. Разработанная авторами методика применялась для определения остаточных количеств цирама в картофеле, растениях, почве и воде.

Метод адсорбционной ИВА был использован для анализа остаточных количеств линуро-на [109]. В качестве индикаторного электрода для определения пестицида применяли пастовый угольный электрод, модифицированный сепиолитом (20 % по весу), который обладает хорошей адсорбционной способностью по отношению к органическим веществам. Авторы показали, что линурон может быть адсорбирован прямо из водного раствора на модифицированный электрод и затем определен с помощью анодной дифференциальной импульсной

вольтамперометрии. В работе тщательно подобраны условия для проведения анализа. Предварительное концентрирование линурона на электроде осуществлялось в специальной ячейке при разомкнутом цикле при pH 2,0, время накопления при концентрациях выше 0,3 мкг/мл составляло 9 мин, а при меньших концентрациях - 15 мин. Электрохимические характеристики определяли в измерительной ячейке, содержащей 0,01 М KNO₃ (pH 1,7), при скорости поляризации электрода 30 мВ/с и амплитуде импульса 100 мВ. Анализ осуществляли по высоте пика окисления при +1,2 В с использованием градуировочных графиков. В этих условиях был получен предел обнаружения 75 нг/мл. Для концентрации 0,1 мкг/мл относительная ошибка составляет 2,8 %, а относительное стандартное отклонение - 8 %. Предложенный метод был использован для прямого определения линурона в речной воде без предварительного выделения пестицида. Авторы отмечают, что определение в морской воде невозможно, так как мешает высокое содержание хлорид-аниона. Определению линурона мешают также другие примеси, например, эндосульфат, динокап, фенол, нилин и тетраметин. Следовательно, для природных образцов необходимы некоторые виды очистки или предварительного разделения. Однако влияние примесей свидетельствует о том, что данный электрод может быть использован для определения и других пестицидов.

Метод непрямого электрохимического анализа был использован авторами работы [110] для определения серосодержащих пестицидов (метомил и алдикарб). Оба соединения неэлектроактивны на ртутном электроде в водных растворах. Предложенный в работе метод определения основан на взаимодействии изучаемых соединений с ионами металлов с последующим их электрохимическим исследованием. Показано, что алдикарб может быть определен по влиянию на адсорбционный инверсионный пик Cu²⁺ в кислой среде. На инверсионной вольтамперограмме раствора соли меди в присутствии алдикарба появляется новый острый пик. Авторы показали, что этот эффект был более выражен, когда вместо адсорбции использовали метод электрохимического накопления (электролиз при потенциале осаждения меди). Описанный эффект алдикарба наблюдался при условии, что концентрация Cu²⁺ поддерживалась на уровне 10⁻⁶ М, в то время как концентрация алдикарба изменялась в диапазоне 10⁻⁷ - 10⁻⁵ М. Линейная зависимость тока анализируемого пика от концентрации наблюдается при концентрациях алдикарба 0,07 - 5,00 мкг/мл.

Электрохимическое поведение метомила, имеющего очень похожее строение, существенно отличается от описанного. Он может быть определен при использовании ДИП с быстрой разверткой потенциала на висячем р.к.э. Анализ проводили по току пика при -1,30 В (отн. нас.к.э.), который вызван присутствием метомила в аммиачном буферном растворе, содержащем соль Co²⁺. Авторы отмечают, что в оптимальных условиях (аммиачный буферный раствор, pH 8,5, 100-кратный молекулярный избыток Co²⁺ по отношению к метомилу) ток пика линейно зависит от концентрации метомила в области концентраций от 0,5 до 20 мкг/мл. Алдикарб такого эффекта на восстановление Co²⁺ не дает. Отмечается также, что с помощью предложенных вольтамперометрических методов достаточно близкие по строению метомил и алдикарб могут быть селективно проанализированы с достаточной чувствительностью. Предложенный метод представляет интерес с научной точки зрения, однако для рутинного анализа он, по-видимому, не пригоден. Это обусловлено, в первую очередь, достаточно высокими значениями минимально определяемых концентраций, а также необходимостью использования для анализа избыточного количества солей металлов, что особенно характерно для метода определения метомила.

Из рассмотренных выше результатов следует, что ИВА имеет очень высокую чувствительность и может быть использована для анализа остаточных количеств пестицидов на уровне ПДК и ниже (см. таблицу). Тем не менее в [111] сообщается о возможности использования ЭВМ для компенсации фонового тока и снижения C_{min} в катодной ИВА. Отмечается, что цифровая обработка информации при определении органических веществ методом ИВА с предварительным адсорбционным концентрированием позволяет снизить предел обнаружения не менее чем в 10 раз и определять 5·10⁻¹² М этих веществ.

К сожалению, метод ИВА применим для достаточно ограниченного класса соединений. С другой стороны, значительная часть веществ не оказывает мешающего действия при анализе остаточных количеств конкретного пестицида, что позволило авторам большинства рассмотренных работ использовать метод для анализа пестицидов в объектах окружающей среды без предварительного разделения. На основании данных работы [109] можно полагать, что использование модифицированных электродов позволит существенно расширить круг веществ, которые можно анализировать с помощью ИВА.

Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Из рассмотренного материала следует, что некоторые модификации вольтамперометрического метода (ДИП, ИВА и другие) обладают весьма высокой чувствительностью, достаточной для анализа микроколичеств пестицидов. Однако при анализе объектов окружающей среды, когда возможно присутствие различных примесей, в том числе и с близкими значениями потенциалов окисления или восстановления, использование вольтамперометрических методов анализа может оказаться недостаточно эффективным из-за влияния электроактивных примесей. В связи с этим, как уже упоминалось ранее, при анализе природных образцов электрохимические методы следует использовать в сочетании с подходящими методами разделения, например, различными видами хроматографии. В этом случае высокая селективность хроматографического метода в сочетании с высокой чувствительностью некоторых электрохимических методов дает возможность определения малых количеств примесей пестицидов.

Электрохимические методы определения пестицидов используются, главным образом, в сочетании с жидкостной хроматографией. Этот метод наиболее удобен при анализе соединений класса фенилмочевин, карбаматов и некоторых других пестицидов, малолетучих или нестабильных при нагревании, которые не могут быть проанализированы с помощью газовой хроматографии. Непрерывный поток публикаций по определению пестицидов с помощью ВЭЖХ означает, что этот метод представляет огромный интерес как альтернатива или дополнение к газохроматографическому. Наиболее часто для анализа органических веществ ВЭЖХ используется в сочетании с УФ-детекторами, которые были одними из первых и остаются наиболее популярными до сих пор. В последнее время широко исследуются также возможности ЭХД в жидкостной хроматографии. Достигаемые с помощью ЭХД пределы обнаружения, относительная простота устройства и приемлемая стоимость детекторов [112] делают этот метод вполне пригодным для анализа следовых количеств органических веществ.

При использовании ЭХД, работающего в режиме восстановления, одной из существенных проблем является восстановление растворенного в элюенте кислорода, пик которого может мешать определению анализируемого вещества. Есть различные пути удаления растворенного кислорода, однако при столь низких определяемых концентрациях пестицидов не всегда удается избавиться от его следовых количеств. В связи с этим, если имеется возможность, определение пестицидов проводят с использованием анодной области потенциалов. В качестве рабочего электрода при этом чаще всего используют стеклоуглеродные или графитовые электроды.

Информация о конструкциях ЭХД приведена в работах [14, 113].

В сочетании с методом ВЭЖХ наиболее часто применяется амперометрическое детектирование, при котором потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным и возникающий при окислении или восстановлении интересующих молекул ток измеряется как функция времени. Получаемый при этом график имеет вид обычной хроматограммы.

Возможность использования метода ВЭЖХ с амперометрическим детектированием для анализа микроколичеств пестицидов исследовалась в работах [114 - 132].

Так, в работе [114] была изучена возможность использования ВЭЖХ с амперометрическим детектором для чувствительного определения 10 пестицидов, содержащих гидро-

кисильную группу. С целью определения оптимальных условий анализа для каждого пестицида была записана гидродинамическая вольтамперограмма (зависимость тока от потенциала детекторного электрода). Оказалось, что для большинства соединений наибольшая чувствительность достигается при потенциале электрода +1,3 В. Подробно описаны экспериментальные условия разделения пестицидов, в качестве подвижной фазы использовался раствор метанол-вода, фоновый электролит KNO_3 . Установлено, что с помощью этого метода удается хорошо разделить и проанализировать различные смеси исследованных пестицидов. При этом граница обнаружения для отдельных пестицидов различна и составляет 0,005 - 0,025 мг/л. Относительное стандартное отклонение для раствора ГМК с концентрацией 0,01 мг/л составляет 4,3 %. На примере бромфеноксима показано, что возможно одновременное определение пестицида и образующихся при его фотолитическом разложении двух метаболитов. Отмечается, что чувствительность электрохимического детектирования анализируемых веществ заметно выше, чем полученная ранее с помощью УФ-детектирования. Об использовании предложенного метода для анализа природных объектов авторы намерены сообщить в следующей публикации.

Исследование возможности и условий амперометрического детектирования пестицидов, разделенных методом ВЭЖХ, в режимах окисления и восстановления, а также их сопоставление с УФ-детектированием проведено в работе [115]. Для исследований были выбраны 3 пестицида (ДНОК, диносеб и динотерб), которые подвергаются как электрохимическому окислению, так и восстановлению. В режиме окислительного детектирования на стеклоуглеродном электроде ($E = +1,3$ В отн. Ag/AgCl) при использовании в качестве элюента смесей метанол-вода и ацетонитрил-вода и фонового электролита CH_3COOH предел обнаружения для всех пестицидов составляет 5 мкг/л, при этом градуировочные графики линейны в интервале концентраций 5 - 1250 мкг/л. При использовании амперометрического детектора в режиме восстановления в качестве элюента пригоден раствор метанол-вода, потенциал детектирования -0,7 В. Пределы обнаружения равны 15 мкг/л для ДНОК и 50 мкг/л для динотерба и диносеба. Замена стеклоуглеродного рабочего электрода на ртутный пленочный электрод дает пределы обнаружения 20 мкг/л для ДНОК, 60 мкг/л для диносеба и 100 мкг/л для динотерба. Авторы отмечают, что ртутный пленочный электрод имеет перед стеклоуглеродным то преимущество, что его поверхность легко обновляется при кратковременной обработке ртутью. Сопоставление параметров амперометрического детектирования в режимах окисления и восстановления показало, что при использовании окислительного детектирования чувствительность и воспроизводимость лучше, чем для режима восстановления. При анализе изучаемых пестицидов электрохимический метод примерно в 20 - 240 раз чувствительнее метода УФ, причем лучше и его воспроизводимость.

В кратком сообщении [116] приводится информация о применении ЭХД для анализа 11 различных пестицидов - производных мочевины и карбаминовой кислоты. Показано, что использование проточной электрохимической ячейки со стеклоуглеродным электродом типа "отражающая стенка" (wall-jet) в сочетании с ВЭЖХ (элюент этанол - ацетатный буферный раствор) позволяет определять остаточные количества пестицидов в диапазоне концентраций 10^{-5} - 10^{-3} М. Смеси гербицидов определяли при потенциале рабочего электрода +1,4 В (отн. Ag/AgCl), приведены примеры определения состава разных смесей пестицидов. Однако добиться полного разделения всех 11 пестицидов на используемой колонке авторам не удалось. Предел обнаружения для всех изученных соединений составил $\sim 10^{-6}$ М. Методика разработана на стандартных растворах, для анализа объектов окружающей среды не применялась.

Использование метода ВЭЖХ с амперометрическим детектированием для анализа тирама в воде и пестицидных препаратах описано в работе [117]. Авторы показали, что тирам может быть определен на угольном пастовом электроде при потенциале детектирования +1,1 В (отн. Ag/AgCl). В качестве подвижной фазы для ВЭЖХ использовали смесь метанол - вода (60:40) с ацетатным буферным раствором. Предложенный метод дает хорошую воспроиз-

димось, относительное стандартное отклонение для различных уровней концентраций (0,8, 2,0, 6,0 и 12 мкг/л) составляет ~1,2 - 3,9 %. Предел обнаружения равен 2 нг в пробе или 0,135 мг/л. Метод был использован для анализа речной воды, описана методика подготовки образца. Определению тирама в речной воде могут мешать катионы переходных металлов, и чтобы устранить их влияние, к образцу перед процедурой обработки добавляли сильный хелатообразующий агент ЭДТА. Несмотря на достаточно высокое значение полученного предела обнаружения (0,135 мг/л), предложенный метод вполне может быть использован для анализа воды различных водоемов (за исключением рыбохозяйственных), ПДК тирама для которых составляет 1 мг/л. При анализе продуктов питания следует учитывать, что содержание остаточных количеств тирама в них не допускается, поэтому предложенный в работе [117] метод анализа, очевидно, не пригоден для этих целей. По-видимому, заметно более высокой чувствительности при определении тирама можно достичь при сочетании ВЭЖХ с ИВА.

В работе [118] описано использование метода ВЭЖХ с ЭХД для анализа амитрола. Метод был разработан для определения остаточных количеств амитрола в тканях животных (мышцах, печени, почках). Детально описана методика подготовки образца для анализа. После экстракции материала метанолом очистка включает хроматографию на окиси алюминия и гель-проникающую хроматографию на Sephadex G 10. Электрохимическое определение амитрола после жидкостной хроматографии (элюент ацетонитрил - вода) проводили на стеклоуглеродном электроде ($E = +1,2$ В отн. $Ag/AgCl$) при pH 3,2. Предложенный метод дает предел обнаружения 60 нг/г при весе образца 2 г, при этом среднее значение определения амитрола в печени составляет $79,8 \pm 4,3$ %. Авторы отмечают, что преимуществами разработанного метода является использование ВЭЖХ для определения гербицида без предварительного получения химических производных и достаточно высокая чувствительность при малом весе анализируемого образца.

Высокая чувствительность была достигнута авторами работы [119] при автоматизированном определении микроконцентраций ряда гербицидов в природных водах. Для анализа использовали метод ВЭЖХ с УФ- и ЭХ-детекторами, соединенными последовательно. Перед анализом проводилось предварительное концентрирование пестицида путем экстракции образца воды хлористым метилом и последующим удалением органического растворителя. Определение гербицидов с УФ-детектированием было выполнено для 9 соединений, для трех из них также использовалось электрохимическое детектирование на стеклоуглеродном электроде при потенциале +1,1 В. Во всех трех случаях чувствительность электрохимического определения была примерно в 2 раза выше, чем для УФ. Пределы обнаружения в воде, полученные с использованием ЭХД, составляют для метамитрона 10 нг/л, а для хлортолурина и изопротурона 20 нг/л.

Использование амперометрического детектора со стеклоуглеродным электродом для определения 12 фенилмочевинных пестицидов, разделенных методом ВЭЖХ (подвижная фаза метанол-вода), описано в работе [120]. ЭХД работал в режиме окисления (+1,25 - +1,35 В отн. $Ag/AgCl$), для получения воспроизводимых результатов рабочий электрод чистили ежедневно. На примере метобромурина и линурина показано, что линейная зависимость тока от концентрации выполняется при содержании пестицида от 5 до 20 пмоль в пробе (20 мкл). Предложенный метод был использован авторами для анализа остаточных количеств фенилмочевинных пестицидов в образцах почвы. После экстракции почвы водой, центрифугирования и установления необходимого pH раствора (pH 10,5) определялось содержание пестицидов в анализируемой пробе. Пределы обнаружения в пересчете на 1 кг почвы оказались достаточно высокими (от 0,25 до 2,06 мг/кг в зависимости от пестицида), для исследовавшегося водного экстракта они примерно в 5 раз ниже (см. таблицу). Это обусловлено тем, что для анализа использовался экстракт, без предварительного концентрирования, а растворителя для экстракции использовали достаточно много (50 мл на 10 г почвы). Следовательно, при условии предварительного концентрирования или снижения количества растворителя

для экстракции можно получить и более низкие пределы обнаружения. Однако и предложенный в работе вариант может быть использован для анализа воды на содержание некоторых фенилмочевинных пестицидов (см. таблицу, сопоставление ПДК и пределов обнаружения).

В работе [121] также описано определение 10 фенилмочевинных пестицидов в воде методом ВЭЖХ с амперометрическим детектором. В качестве детектора использовалась точная электрохимическая ячейка со стеклоуглеродным рабочим электродом. Детектирование, как и в работе [120], проводилось в режиме окисления при потенциале +1,3 В, но после предварительного обогащения на маленькой колонке с обращенной фазой. Предварительное концентрирование заметно понижает достигаемые пределы обнаружения, чувствительность ниже 1 мкг/кг была получена без широкой предварительной подготовки пробы. Продемонстрировано, что селективное определение (при $E = +1,0$ В) метоксулона в присутствии других производных мочевины позволяет обнаружить гербицид при его концентрации в поверхностных водах 30 нг/л ($\sim 1,3 \cdot 10^{-10}$ М). Таким образом, полученная в работе чувствительность пригодна для определения остаточных количеств многих фенилмочевинных пестицидов.

Возможность использования трех видов детекторов (УФ, флуоресцентного и электрохимического) для анализа бентазона и 6 феноксикислотных пестицидов после разделения методом ВЭЖХ была исследована в работе [122]. Извлечение пестицидов из водных образцов осуществлялось за счет двухступенчатой жидкость-жидкостной экстракции, дающей обогащение примерно в 1000 раз. Показано, что с помощью ЭХД возможно определение трех пестицидов: бентазона, 2М-4Х и мекопропа, однако только для бентазона полученный для стандартного раствора предел обнаружения достаточно низок (5 мкг/л) и заметно лучше, чем при УФ-детектировании. Для 2М-4Х и мекопропа полученный с помощью ЭХД предел обнаружения составляет 500 мкг/л, что в 12 - 20 раз хуже, чем при использовании УФ-детектора. Флуоресцентный метод анализа дает для исследованных пестицидов предел обнаружения 5 - 15 мкг/л. При использовании ЭХД авторам удалось получить предел обнаружения бентазона в речной воде 20 нг/л при степени извлечения пестицида из образца $97 \pm 9\%$.

Метод ВЭЖХ с амперометрическим детектором был использован авторами работы [123] для разделения и определения 8 карбаматных пестицидов (барбан, байгон, беномил, хлорпрофам, ландрин, мезурол, профам, севин). Электрохимическое детектирование осуществлялось на импрегнированном парафином графитовом электроде. Максимальная чувствительность для большинства пестицидов была достигнута при потенциале рабочего электрода +1,370 В. Однако этот потенциал достаточно близок к предельно возможному положительному потенциалу для данного электрода, поэтому выявленные пределы обнаружения достаточно велики (от 0,1 до 30 мг/л). Предел обнаружения ниже 5 нг в пробе (10 мкл) был получен только для 3 пестицидов. Авторы отмечают, что полученные пределы обнаружения имеют для большинства соединений тот же порядок, что и при УФ-детектировании. Однако, справедливости ради следует отметить, что для 5 пестицидов чувствительность при УФ-детектировании выше, особенно в случае ландрина, электрохимическая активность которого мала. Двойное детектирование, УФ и электрохимическое, было использовано для анализа смеси профама и ландрина, которая не полностью делится на колонке с обращенной фазой. В УФ оба пестицида активны, в то время как на ЭХД проявляется только профам. Благодаря этому можно получить информацию о содержании обоих пестицидов. Аналогичным образом была проанализирована смесь барбана и каптафола. Работа проводилась на стандартных растворах, для анализа природных объектов не использовалась.

Применение метода ВЭЖХ с ЭХД для анализа в воде следов карбаматных пестицидов описано в работах [112, 124]. В качестве рабочего электрода детектора использовался "Kelgraf"-электрод, состоящий из порошкообразного графита и связующего полимерного материала. Особенности устройства и возможности "Kelgraf"- электрода подробно описаны в работе [133]. ЭХД работал в режиме окисления при постоянном потенциале +1,1 В (отн. Ag/AgCl), который является оптимальным согласно гидродинамическим вольтамперограм-

мам. Элюирование пестицидов из колонки проводили смесью ацетонитрил - вода с различным соотношением компонентов, pH буферного раствора 6,0. Авторы отмечают, что градуировочные графики линейны в широком диапазоне концентраций (обычно, как минимум, 3 порядка величины). Верхний предел концентраций при этом поддерживали при 10 мкМ, чтобы снизить возможность загрязнения электрода. Для обычно используемых концентраций (< 10 мкМ) проблемы с загрязнением электрода не возникает, электрод может работать без чистки в течение месяцев. При анализе 7 карбаматных пестицидов оказалось, что предложенная в работе методика пригодна для 5, причем для карбендазима, аминокарба, фенмедифама и десмедифама предел обнаружения без предварительного концентрирования составляет от 2 до 10 мкг/л, а для хлорпрофама примерно в 20 раз выше. Для нитроаминофенильного пестицида дихлорана был получен предел обнаружения 10 мкг/л. При этом относительное стандартное отклонение, оцененное для 0,10 мкМ раствора карбендазима, составляет 1,6 % ($n = 13$). На основании полученных результатов можно заключить, что использование предложенного метода для анализа следовых количеств пестицидов вполне возможно. Тем не менее отмечается, что приведенные пределы обнаружения можно заметно улучшить увеличением объема анализируемой пробы до 100 мкл, так как отклик системы при этом не сильно ухудшается.

В работе [125] описано строение микроразмерного "Kelgraf"-электрода и его использование для анализа некоторых пестицидов. Существенным преимуществом этого электрода является возможность тонко отличать реакции окисления, лимитируемые массопереносом, от реакций (включая окисление растворителя), лимитируемых скоростью переноса электрона или от других поверхностных процессов. Это обстоятельство позволяет улучшить пределы обнаружения веществ при использовании высоких положительных потенциалов.

Возможности микроразмерных электродов при относительно высоких потенциалах детектирования продемонстрированы при анализе карбаматных (аминокарб, карбендазим, десмедифам) и нитроаминофенильного (дихлоран) пестицидов в образце речной воды [125]. Для всех соединений при минимальной предварительной обработке образца были получены пределы обнаружения меньше 1 нг (в 20 мкл) или $\sim 1,3 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-8}$ М. Авторы отмечают, что полученные ими пределы обнаружения являются превосходными по сравнению с пределами обнаружения, полученными при прямом определении карбаматных пестицидов (без предварительного концентрирования) с использованием других методов анализа. Полное разделение 4 изученных пестицидов достигается при использовании в качестве подвижной фазы 58 % метанола и 42 % водного ацетатно-фосфатного буферного раствора. Электрохимическое детектирование велось при +1,1 В (отн. Ag/AgCl). В профильтрованных образцах речной воды изучаемые пестициды в количествах выше предела обнаружения найдены не были. Для обнаружения более низких концентраций необходимо предварительное концентрирование пестицидов в образце. Хотя в данной работе были получены хорошие пределы обнаружения (см. таблицу), авторы отмечают, что можно легко достичь пределов обнаружения меньше 1 мкг/л для аминокарба и карбендазима и меньше 5 мкг/л для десмедифама и дихлорана с некоторым ухудшением хроматографического разделения путем увеличения объема пробы до 100 мкл [125].

Возможности микроразмерного "Kelgraf"-электрода для электрохимического детектирования разделенных с помощью ВЭЖХ мочевинных пестицидов обсуждаются в работе [126]. В качестве подвижной фазы авторы использовали смесь фосфатно-ацетатного буфера (pH 7,0) с метанолом, ЭХД работал в режиме окисления. Пределы обнаружения для 12 фенилмочевинных пестицидов, полученные при анализе образцов воды, составляют от 62 до 410 мкг/л. Отмечается, что достигнутые пределы обнаружения вполне удовлетворительны, принимая во внимание, что они получены без предварительной обработки или концентрирования образца, и сопоставимы с полученными в других работах пределами обнаружения с использованием УФ- и флуоресцентных детекторов.

Одна из самых больших проблем при использовании электрохимических детекторов - поддержание чистой поверхности электрода. ЭХД - это детекторы реакционного типа, и продукты реакции имеют тенденцию накапливаться на поверхности электрода, вследствие чего они блокируют поверхность и приводят к ухудшению чувствительности метода. Особенно это актуально для высоких концентраций деполяризатора. В связи с этим твердые электроды должны периодически подвергаться чистке и полировке. В литературе появились данные, что твердые электроды можно чистить в ходе анализа, периодически подавая на электрод импульсом экстремальный потенциал [127, 134 - 136]. Отмечается, что платиновые электроды таким образом чистятся лучше, чем электроды из другого материала.

Аналогичный способ чистки электрода был использован в работе [127] при электрохимическом анализе карбаматных пестицидов, разделенных методом ВЭЖХ. В качестве ЭХД в работе применяли проточную ячейку типа "отражающая стенка" с платиновым рабочим электродом, подвижной фазой при разделении пестицидов служила смесь ацетонитрила с ацетатным буферным раствором (рН 5,50). Для чистки поверхности рабочего электрода периодически импульсно подавался потенциал 3,0 В (отн. Ag/AgCl). Авторы полагают, что любые адсорбированные вещества окисляются при этом потенциале и затем удаляются с электрода силой потока. Оптимальные значения потенциала рабочего электрода для определения разных соединений изменяются в интервале от +1,3 до +2,1 В. Для анализа смеси карбаматных пестицидов использовали потенциал +1,9 В. Полученные в работе пределы обнаружения составляют примерно 10 мкг/л (или 0,1 нг в 10 мкл), что, согласно приведенной авторами информации, приблизительно в 10 раз лучше, чем при УФ-детектировании и сопоставимо с данными флуоресцентного анализа (после реакции с соответствующими реагентами). Однако авторы работы [127] отмечают, что они не пытались получить минимально возможные пределы обнаружения для всех изученных соединений. Такая работа была проделана только для аминокарба, при этом был достигнут предел обнаружения 0,5 пг в пробе или 0,5 мкг/л, что, по словам авторов на порядок выше по сравнению с ранее опубликованными данными для какого-либо метода. Для остальных изученных пестицидов минимально возможные пределы обнаружения должны быть выше, так как они окисляются при более высоких потенциалах, когда фоновый ток выше. Достигнутые в данной работе пределы обнаружения, по-видимому, можно еще несколько снизить путем увеличения объема пробы. К сожалению, предложенный метод был использован только на стандартных растворах, однако, судя по результатам, он имеет большие возможности для анализа объектов окружающей среды.

Инверсионный вариант электрохимического детектирования пестицидов описан в работе [128]. Определение 8 серосодержащих пестицидов на золотом электроде после разделения методом ВЭЖХ основывалось на двухступенчатой форме подачи потенциала. В ходе анализа при катодной поляризации осуществляли адсорбцию пестицидов на поверхности электрода с последующим их амперометрическим детектированием при положительном потенциале. Прямое определение этих веществ невозможно. С помощью проточно-инжекционной системы были подобраны оптимальные условия для электрохимического определения изучаемых пестицидов. Для разделения авторы применяли колонку с обращенной фазой, в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил - ацетатный буферный раствор (рН 5,0). Было показано, что пределы обнаружения составляют от 10 до 120 мкг/л для разных соединений. Отмечается, что эти параметры можно существенно снизить за счет предварительного концентрирования пестицидов на колонке с обращенной фазой (прокачиванием водного раствора пестицида через эту колонку с последующим элюированием адсорбированного вещества в хроматографическую колонку). В заключение авторы подчеркивают, что полученные ими пределы обнаружения достаточно низки, так что предлагаемый метод может быть использован для анализа природных объектов на уровне обычно встречающихся концентраций, при условии предварительного концентрирования.

Применение для анализа пестицидов ЭХД, работающего в режиме восстановления с использованием квадратно-волновой вольтамперометрии, описано в работе [129]. Этот детектор использован для определения 5 триазиновых пестицидов (симазин, атразин, цианазин, пропазин и анилазин) после разделения на колонке с обращенной фазой. Для анализа применяли проточную электрохимическую ячейку типа "отражающая стенка" (wall-jet) с р.к.э., в качестве подвижной фазы служила смесь ацетонитрила и воды (60:40). Состав подвижной фазы был подобран таким образом, чтобы пик восстановления кислорода выходил между пиками восстановления симазина и атразина, не мешая их определению. Изменение потенциала детектирования в процессе хроматографирования позволило авторам добиться разделения перекрывающихся пиков. Пределы обнаружения, полученные в работе, составляют от 26 до 71 мкг/л в зависимости от пестицида (см. таблицу). По мнению авторов, предложенный метод определения вполне может составить конкуренцию методу ВЭЖХ с УФ-детектором.

Метод ВЭЖХ с использованием непрямого электрохимического детектирования для анализа нитросодержащих пестицидов и их метаболитов описан в работе [130]. Авторы отмечают, что все изученные соединения восстанавливаются при потенциалах от -1,0 до -1,2 В, однако их аналитическое определение невозможно из-за слишком высокого фонового тока. В недегазированных растворах определению пестицидов мешает также пик восстановления кислорода, который перекрывает некоторые анализируемые пики. Однако авторы работы [130] использовали то обстоятельство, что при восстановлении изучаемых веществ образуются достаточно легко окисляемые соединения (амины) и предложили метод окислительно-детектирования кулонометрически восстановленных нитросодержащих пестицидов. Таким образом, ЭХД состоит из двух рабочих электродов, на первом происходит восстановление выходящих из колонки пестицидов до аминов, а на втором - окислительное детектирование. С помощью построения гидродинамических вольтамперограмм были подобраны оптимальные условия для анализа (подвижная фаза - смесь воды, ацетонитрила и 0,5 М раствора монохлоруксусной кислоты (4:5:1), $E_{\text{восст.}} = -1,4$ В, $E_{\text{ок.}} = +0,7$ В). Авторы отмечают, что для некоторых соединений удастся повысить ток при электрохимическом окислении (для ДНОК - на 30 %), если между двумя рабочими электродами поместить еще один рабочий электрод с потенциалом -0,2 В. Пределы обнаружения в работе не указаны, однако на приведенной хроматограмме 9 изученных соединений при концентрациях от 0,25 до 1,0 мг/л (объем пробы 20 мкл) пики очень четкие и достаточно большие. Видимо, предложенный метод можно использовать и при более низких концентрациях.

Возможность непрямого электрохимического детектирования при анализе пестицидов обсуждается также в работах [131, 132]. Для повышения чувствительности анодного детектирования выходящие из хроматографической колонки вещества подвергаются фотолизу с целью получения более легко окисляющихся соединений. При более низких потенциалах анодного детектирования фоновый ток, как правило, ниже, что приводит к некоторому понижению достигаемых пределов обнаружения. В работе [131] показано, что в результате фотолиза ряда триазиновых пестицидов происходит замена заместителей в 6-м положении (SCH_3, Cl) на OH , что приводит к заметному сдвигу пика окисления от потенциалов, близких к границе допустимой области, к более отрицательным значениям. К сожалению, в работе [131] рассматривалась лишь принципиальная возможность такого метода и о пределах обнаружения даже не упоминается.

Аналогичный метод повышения чувствительности был использован для анализа тиофосфатных пестицидов (малатион, паратион и др.) [132]. Сопоставление с данными газохроматографического анализа показало, что предложенный метод хорошо воспроизводим, точный и совершенно надежный. Метод использован для анализа остаточных количеств тиофосфатных пестицидов в зерне.

Полученные в рассмотренных выше работах данные по применению метода ВЭЖХ в сочетании с вольтамперометрическим детектированием для анализа микроколичеств пестици-

дов показывают, что этот метод в сочетании с подходящими ЭХД является очень эффективным методом анализа и вполне может быть использован для определения остаточных количеств пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных в обзоре сведений следует, что обычные методы вольтамперометрии находят применение для анализа остаточных количеств пестицидов, хотя и не обладают высокой чувствительностью.

Модификации вольтамперометрического метода (переменнотоковая, дифференциальная импульсная и особенно инверсионная) обладают более высокой чувствительностью по сравнению с обычными методами вольтамперометрии и могут быть использованы для определения более низких концентраций пестицидов (вплоть до 10^{-10} М).

Необходимо отметить, что вольтамперометрический метод и его модификации не обладают достаточно высокой селективностью по отношению к анализируемым пестицидам, поэтому наличие электроактивных примесей в растворе может мешать количественному определению пестицидов. В этих случаях вольтамперометрический метод следует использовать в сочетании с подходящими способами разделения. Весьма перспективно сочетание методов вольтамперометрического детектирования с ВЭЖХ, которое позволяет анализировать достаточно сложные смеси. Добавление стадии предварительного концентрирования пестицида позволяет существенно понизить пределы обнаружения анализируемых веществ.

Анализ данных показывает, что чувствительность электрохимического детектирования не ниже, а в большинстве случаев заметно выше, чем при использовании УФ-детекторов. При анализе плохо разделяющихся с помощью ВЭЖХ пестицидов иногда бывает полезно двойное детектирование, например сочетание УФ- и электрохимического детекторов.

В ряде случаев возможно использование для анализа модифицированных электродов, чувствительных к определенному типу соединений, что позволяет избежать стадии разделения.

Таким образом, развитие высокочувствительных модификаций вольтамперометрического метода, их относительная простота и возможность использования электрохимических детекторов в сочетании с жидкостной хроматографией позволяет надеяться, что в ближайшие годы вольтамперометрические методики найдут более широкое применение для анализа остаточных количеств пестицидов.

а. Основные названия пестицидов и синонимы взяты из книг [15 - 26, 137 - 140].

б. При оформлении таблицы использованы дополнительно следующие сокращения и обозначения:

Адсорбц. - адсорбционная

ВОЗ - Всемирная организация здравоохранения

восстановл. - восстановление

в.р.з. - воздух рабочей зоны

ДИВ - дифференциальная импульсная вольтамперометрия

ДСД - допустимая суточная доза поступления пестицида в организм человека

ЖХ - жидкостная хроматография

ИОХ - ионообменная хроматография

ирригац. - ирригационные

ЛД₅₀ - летальная доза, вызывающая гибель 50 % подопытных животных

макс. разов. - максимально разовая доза

ОБУВ - ориентировочно безвредный уровень воздействия пестицида в воздухе рабочей зоны

ОДК - ориентировочно допустимая концентрация пестицида в почве

ок-ие - окисление

ПИА - проточно-инжекционный анализ

среднесут. - среднесуточная доза

станд. р-р - стандартный раствор

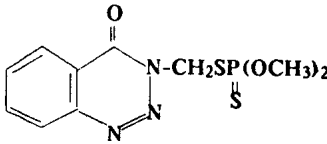
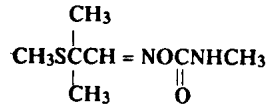
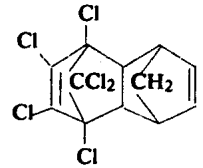
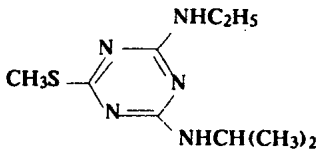
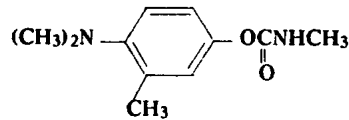
ЦВА - циклическая вольтамперометрия

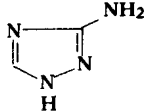
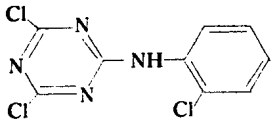
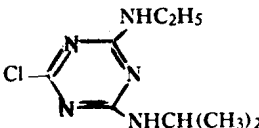
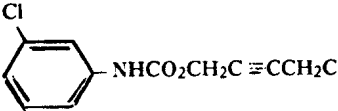
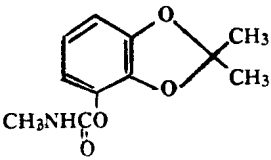
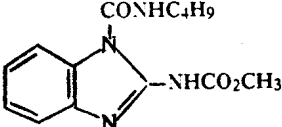
t_н - время накопления

в. Классификация пестицидов по степени токсичности осуществлялась согласно [137].

г. Значения ПДК и МДУ взяты из книг [2, 137, 141, 142].

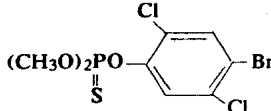
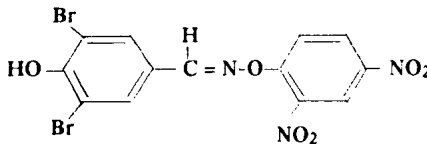
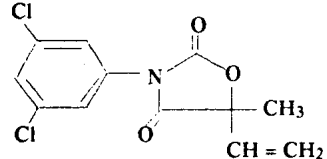
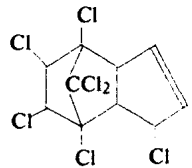
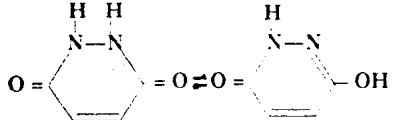
Сводная таблица литературных данных по вольтамперометрическому определению микроколичеств пестицидов

N п/п	Основное название пестицида ^{a)}	Синонимы ^{a)}	Структурная формула действующего вещества	Метод анализа ^{b)}	Объект анализа	Предел обнаружения	Лите- ратура	ПДК ^{в,г)}	Максимально допустимые уровни (мг/кг) ^{г)}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Азинфос-метил	Азинфос, гузатион М, гутион, метилтриазотион		Адсорбц. ИВА ДИП ДИП Полярография ПИА + ЭХД (на основе ИВА) Адсорбц. ИВА	Станд. р-р, вода Станд. р-р " " " " " " " " Речная вода	0.64 мкг/л 32 мкг/л 19 мкг/л 0.15 мкг/л 30 мкг/л 0.2 мкг/л 1.5 мкг/л	[103] [103] [56] [56] [128] [104] [104]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 16.4 мг/кг)	В странах Зап. Европы в продуктах питания 0.04-0.4
2	Алдикарб	Амбич, темик		ИВА в присутствии Cu(II) ПИА + ЭХД (на основе ИВА) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9 В)	Станд. р-р " " " "	0.07 мг/л 80 мкг/л 10 мкг/л	[110] [128] [127]	В США и Канаде в воде 0.009 мг/л (особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 0.93 мг/кг)	В странах Зап. Европы в сах. свекле 0.01, кукурузе 0.02. (По данным ВОЗ ДСД 0.005 мг/кг массы тела)
3	Альдрин	Аглюкон, альдрекс, вератокс, вермит, ГТДН, картофин, окталин, солдрин		ДИП	" "	20-25 мг/л	[84]	В в.р.з. 0.01 мг/м ³ , в воде водоисточников 0.002 мг/л	Во всех пищевых продуктах не допускается
4	Аметрин	Гезапакс, эвик		ДИП Адсорбц. ИВА ДИП	" " " " Речная вода Станд. р-р	3.7-7.3 мкг/л 0.18 мкг/л 22.7 мкг/л 7.1 мкг/л	[77] [102] [102] [102]	Не установлены (малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1100 мг/кг)	Не установлены
5	Амитокарб	Байер 44646, матации		ДИВ ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В)	Станд. р-р " " Вода	0.03 мг/л 0.5 мкг/л 2.6 мкг/л	[79] [127] [125]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 50 мг/кг)	

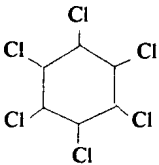
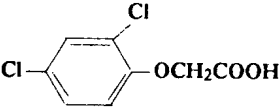
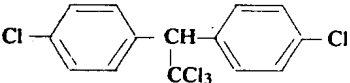
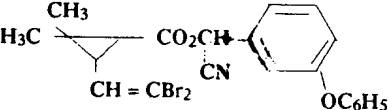
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	Амитрол	Азолан, амизол, аминамитрол, аминотриазол, видазол, триазол, цитрол		Вольтамперометрия ВЭЖХ + ЭХД (окисление) ВЭЖХ + ЭХД	? ? Ткани животных	0.06 мг/кг 0.06 мг/кг	[143] [144] [118]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1100 мг/кг)	
7	Анилазин	В-662, дирен, кемат		ВЭЖХ + ЭХД (восст.)	Станд. р-р	71 мкг/л	[129]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 2710 мг/кг)	
8	Атразин	Аатрекс, веедекс, гезаприм, приматол А, хунгазин ПК		ДИП ДИП ДИП ВЭЖХ + ЭХД (восст.)	— — — —	15 мкг/л ≤ 0.1 мг/л 3.7-7.3 мкг/л 31 мкг/л	[78] [83] [77] [129]	В в.р.з. 2 мг/м ³ , в атмосфере 0.02 мг/м ³ , в воде 0.2 мг/л, для рыбохоз. водоемов 0.005 мг/л	В мясе, яйцах 0.02, овощах, фруктах, винограде, кукурузе 0.1, зерне 0.25, в молоке, смородине, крыжовнике, малине не допускается
9	Барбан	Карбин, карине, хлоринат		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	—	1.0 мг/л	[123]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере 0.01 мг/м ³ , в воде 0.03 мг/л	В овощах, фруктах 0.1, зерне хлебных злаков 1.0, в картофеле не допускается
10	Бендиокарб Фикам			ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В)	—	10 мкг/л	[127]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для лабораторных животных 34-64 мг/кг)	
11	Беномил	Алгин, бенлат, бенлейт, узген-1, фундазол, фундазол-хиноин, хиноин		Вольтамперометрия (по метаболитам) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.37В)	Станд. р-р, с.-х. растения, почва, вода Станд. р-р	0.22 мг/л 0.05 мг/кг 0.6 мг/л	[60] [60] [123]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в воде 0.5 мг/л	В хлопковом масле 0.1, сах. свекле 0.2, зерне хлебных злаков, рисе, сое 1.0, в огурцах, томатах, яблоках, грушах, землянике, смородине, винограде не допускается

Продолжение табл.

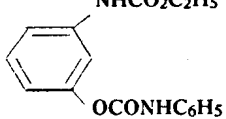
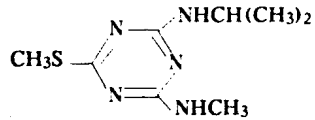
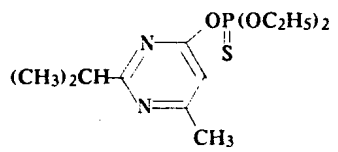
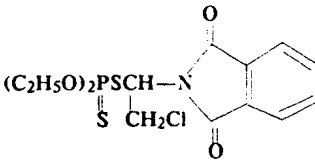
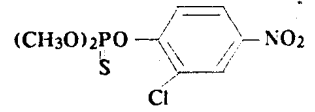
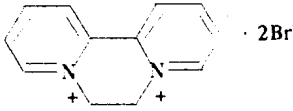
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12	Бенсултап	Банкол	$\text{CH}_2\text{SSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{SSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	ЦВА ДИВ ЦВА Полярография ИВА ИВА ИВА	Станд. р-р "- "- "- "- Картофель, вода (толу- ольный экстракт) Картофель, вода	1.30 мг/л 2.46 мг/л 1.29 мг/л 43 мг/л 1.3 мкг/л 3.45 мкг/л 0.6-4.0 мкг/кг	[85] [85] [51] [52] [107] [107] [100]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1105-1120 мг/кг)	В Японии МДУ в пищевых продуктах 0.02
13	Бентазон	Базагран, БАСФ 351		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В)	Станд. р-р, речная вода	5 мкг/л 20 нг/л	[122] [122]	В в.р.з. 5 мг/м ³ (малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1100 мг/кг)	В странах Зап. Европы в зер- новых 0.1
14	Бинапа- крил	Амбекс, акрицид, динапакрил, дино- себметакрилат, морозид, эндосан		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ вос- становленного пестицида)	Станд. р-р	Не указан, но <0.5 мг/л	[130]	В воде 0.03 мг/л	Во фруктах и цитрусовых 0.002 мг/кг
15	Бифенокс	Модаун		То же	"-	Не указан, но <1 мг/л	[130]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 6400 мг/кг) ПДК не установлены	В РФ не установлены, в США в зерновых 0.05
16	Бромо- синил	Броминаль, броминил		ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	"- "-	≤ 0.1 мг/л 5-25 мкг/л	[83] [114]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 190 мг/кг)	В европейских странах и США в зерновых культурах 0.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17	Бромфос	Нексион, омексан		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , ОДК в почве 0.2 мг/кг	В яблоках 0.1, винограде 0.05, персиках, черешне 0.07, капусте, фасоли, огурцах, салате, горошке 0.05, в ягодах смородины, крыжовника, малины не допускается
18	Бромфено- ксим	Фанерон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	-"	5 - 25 мкг/л	[114]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1217 мг/кг)	В странах Зап. Европы в зерне и других культу- рах 0.1
19	Винкло- золин	Ронилан		ДИП	-"	≤ 0.1 мг/л	[83]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 10000 мг/кг)	
20	Гептахлор	Базаклор, велзикол 104, гептазол, гептакс, гептанал, сепитер		ТСХ + осцилло- полярграфия	Растения, почва, вода	0.02 мг/кг	[27]	В в.р.з. 0.01 мг/м ³ , в атмосфере 0.0002 мг/м ³ , в воде водоемов 0.05 мг/л	Остатки в пищевых про- дуктах и фураже не допускаются
21	Гидразид малеиновой кислоты	ГМК		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	Станд. р-р	5 - 25 мкг/л	[114]	ПДК и ОБУВ не установлены (малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 70000 мг/кг)	В картофеле, свекле, луке, чесноке, моркови, томатах, арбузах (кожуре), табаке 8.0

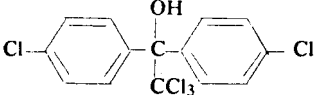
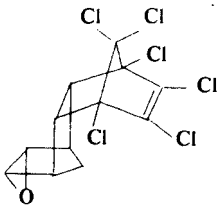
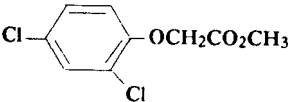
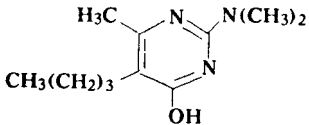
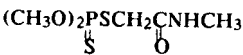
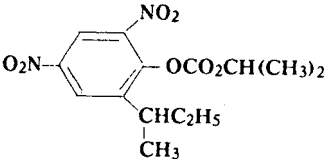
Продолжение табл.

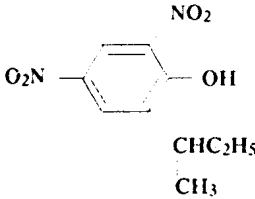
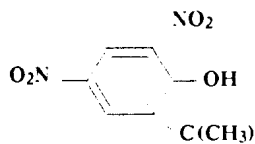
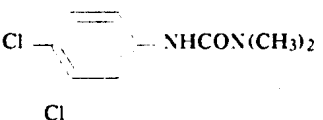
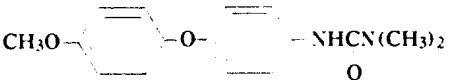
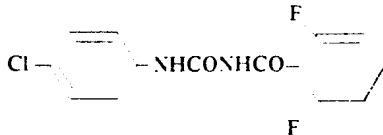
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22	ГХЦГ	Бензолгексахлорид, 666-гаммексан, гексатокс, гексахлор, гексахлоран, долмикс, котол		Разностная осциллополяро- графия ДИП	Природные воды	0.01 мг/л	[65]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в воде водоемов 0.02 мг/л	В картофеле, сах. свекле, мясе, яйцах 0.1, овощах 0.5, зерне хлебных злаков, кукурузе, рыбе, жире, слив. масле 0.2, молочных продуктах 1.25 (в пересче- те на жир), сахаре 0.005, табаке 0.7, детских мясных консервах 0.15
23	2,4-Д	Аквалин, гедонал, идонал		ЖХ + ЭХД Нитрование + ДИП	Пшеница, кукуруза, соя Станд. р-р ирригац. воды	0.01 мг/кг 0.04 мг/л 0.03 мг/кг	[145] [69] [70]	В в.р.з. 1 мг/м ³ , в воде водоемов 0.01 мг/л	Остатки в продуктах пита- ния не допускаются
24	Далапон	Аграпон, базинекс, басфапон, грамевин, даупон, динеорпро- пинат, пропинат, радапон	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{Na}$	ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 3 мг/м ³ , в почве 0.5 мг/кг, в воде 2 мг/л, для рыбохоз. водо- емов 3 мг/л	В картофеле, свекле, фрук- тах, винограде 1,0, листьях чая 0.2, хлопковом масле 0.2, в ягодах смородины, малины, крыжовника не допускается
25	ДДТ	Азотокс, гезалон, дивизол		ДИП	- "	0.5 - 2.0 мг/л	[84]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в воде 0.1 мг/л, в атмосфере макс. разов. 0.005, сред- несут. 0.001 мг/м ³	В картофеле, сах. свекле, фруктах, мясе, яйцах 0.1, молоке, молочных продук- тах, масле слив. 1.25 (в пересчете на жир), сахаре 0.005 (временно), рыбе и консервах 0.2 (вре- менно), зерне хлебных зла- ков, детских мясных кон- сервах 0.02, ягодах 0.005 (временно)
26	Дельта- метрин	Декаметрин, децис, котрин, суперметрин		ДИП	- "	≤ 0.1 мг/л	[83]	В воде 0.01 мг/л, ОБУВ 0.1 мг/м ³ , ОДК в почве 0.05 мг/кг	В продуктах питания растительного происхожде- ния 0.01

Продолжение табл.

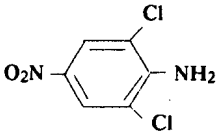
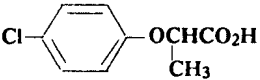
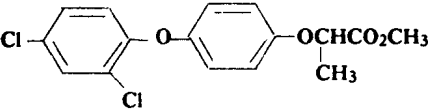
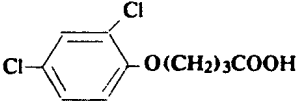
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27	Десмедифам	Бетанекс		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В)	Станд. р-р Вода Вода	10 мкг/л 12 мкг/л 6 мкг/л	[127] [125] [112]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 10250 мг/кг)	В США в сах. свекле 0.2
28	Десметрин	Семерон, топусин		ДИП	Станд. р-р	3.7-7.3 мкг/л	[77]	В в.р.з. 2 мг/м ³ , в почве 0.1 мг/кг, в воде 0.01 мг/л, для рыбохоз. водое- мов 0.0005 мг/л	В капусте 0.05
29	Диазинон	Базудин, басудин, дицид, кайязинон, неоцидол, саролекс, эксодин		ДИП Адсорбц. ИВА	-" -"	0.81 мг/л 1.22 мкг/л	[105] [105]	В в.р.з. 0.2 мг/м ³ , в атмосфере 0.01 мг/м ³ , в воде 0.3 мг/л, в почве 0.1 мг/кг	В капусте, луке, картофеле 0.1, томатах, сах. свекле, огурцах 0.5, мясном жире 0.7, зерне 1.0, в моркови, молоке, молочных продуктах не допускается
30	Диалифос	Торак		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 5 - 53 мг/кг)	В странах Зап. Европы МДУ в продуктах питания 0 - 0.1
31	Дикаптон	Изохлортон		Адсорбц. ИВА ДИП	-" -"	5.95 мкг/л 60 мкг/л	[103] [103]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для мышей 400 мг/кг)	
32	Дикват	Котион, реглон		ДИП ВЭЖХ + ЭХД	-" Вода	18 мкг/л 0.5-1.0 мкг/л 0.15 мг/кг	[82] [82] [144]	В в.р.з. 0.05 мг/м ³ , в воде 0.02 мг/л	В пищевых продуктах растительного происхож- дения 0.05, растительном масле 0.1

Продолжение табл.

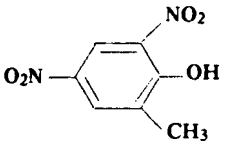
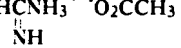
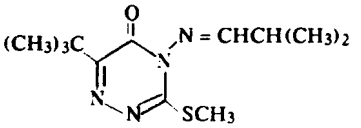
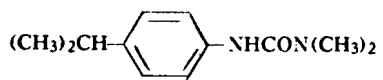
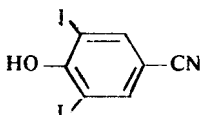
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
33	Дикофол	Акарин, дикафол, кельтан, кетан, хлорэтанол		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В почве 1 мг/кг, в воде 0.02 мг/л	В пищевых продуктах растительного происхождения до 1.0, в землянике, смородине, крыжовнике не допускается
34	Дильдрин	Алвит, инсекталак, окталокс		ДИП	-"	20 - 25 мг/л	[84]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для лаб. жив. 25-50 мг/кг)	В США в продуктах питания от 0 до 0.1
35	2,4-Д-метил			ДИП	-"	≤ 0.1 мг/л	[83]		
36	Диметири-мол	Мелькеб, милкарб		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	-"	5 - 25 мкг/л	[114]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 400 мг/кг)	
37	Диметоат	Астоат, дитрам, перфектион, рогор, роксион, токсион, фостион-ММ, фосфамид, фосфотокс, цигон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (на основе ИВА)	-"	10 мкг/л	[127]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере	В капусте, свекле 0.15, фруктах, винограде, грибах, табаке, цитрусовых, картофеле, рисе, бобовых, зерновых 0.4, растительном масле 0.1, в лесных ягодах не допускается
38	Динобутон	Акрекс, бонат, дезин, дессин, динофен, дравинол, себукарб, талан		ДИП Адсорбц. ИВА ДИП	-" -" -"	16.5 мкг/л 0.6 мкг/л 16.5 мкг/л	[67] [102] [102]	В в.р.з. 0.2 мг/м ³ , в воде 0.2 мг/л	В огурцах, томатах, перце, яблоках, грушах, цитрусовых, хлопковом масле 0.05, в ягодах малины, смородины, крыжовника не допускается

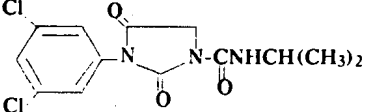
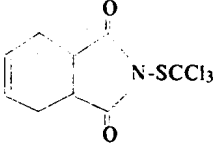
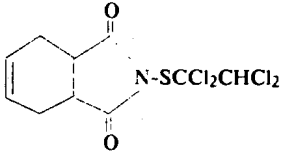
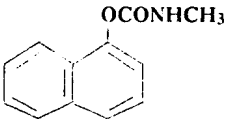
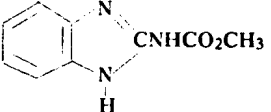
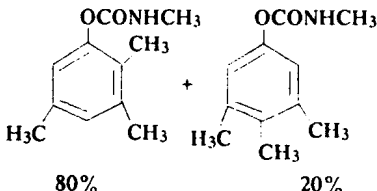
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
39	Диносеб	Аретит, бутилфенол, бутифен, гебутокс, динитробутилфенол, ДНБФ, килосеб, премерг		ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ВЭЖХ + ЭХД (восст., -0.7В) ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ вос- становленных пестицидов)	Станд. р-р "- "- Вода Станд. р-р "-	4.8 мкг/л 5 мкг/л 50 мкг/л 0.02 мкг/л 5 - 25 мкг/л не указан, но ≤ 0.25 мг/л	[68] [115] [115] [68] [114] [130]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 40-50 мг/кг)	В странах Зап. Европы в овощах до 0.05, в США в различных продуктах питания 0.1
40	Динотерб			ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ВЭЖХ + ЭХД (восст., -0.7В)	"- "- "-	5 - 25 мкг/л 5 мкг/л 50 мкг/л	[114] [115] [115]		
41	Диурон	Гербатокс, 3,4-ДДМ, диурекс, дихлорфенидим, ДКМУ, ДМУ, кармекс, картекс, резидарен		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Водный экстракт почва Станд. р-р Вода	0.07 мг/кг 0.35 мг/кг 0.23 мг/л 0.12 мг/л	[120] [120] [116] [126]	В в.р.з. 5 мг/м ³ , в атмосфере 0.05 мг/м ³ , в воде водоемов 1 мг/л, ОДК в почве 0.6 мг/кг	В хлопковом масле, цитру- совых, винограде 0.05, в чае, смородине, кры- жовнике, малине не допускается
42	Дифеноксу-Лиронион, рон	фалоран		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Вода	0.072 мг/л	[126]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс, 7750 мг/кг)	Не установлены
43	Дифлу-бензурион	Димилин, дифлурион, дифторбензурион, ларгон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.35В)	Водный экстракт, почва	0.28 мг/кг 1.40 мг/кг	[120] [120]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 4640 мг/кг)	В США в пищевых продуктах 0.05

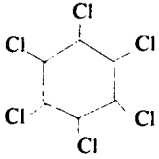
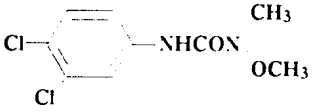
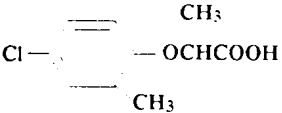
Продолжение табл.

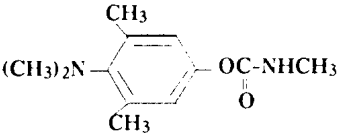
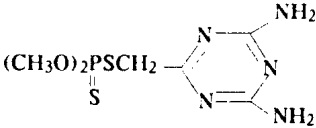
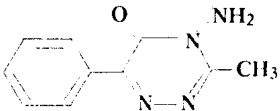
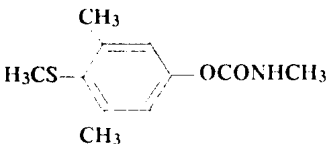
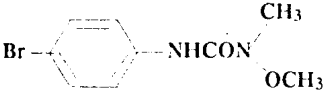
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44	Дихлоран	Ализан, ботран, дитранил, ДХНА, диклоран		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ восстановленных пестицидов) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В)	Станд. р-р Вода Вода	Не указан, но < 0.5 мг/л 22 мкг/л 10 мкг/л	[130] [125] [112]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для мышей 5000 мг/кг)	(ДСД 0.03 мг/кг массы тела)
45	Дихлорпроп	2,4-ДП, гедонал ДП		Нитрование + ДИП	Станд. р-р Ирригац. воды	80 мкг/л 40 мкг/л	[69] [70]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 800 мг/кг)	В РФ наличие остаточных количеств в продуктах питания не допускается. В ФРГ, Голландии, Бельгии 0.05 мг/кг
46	Дихлорфос	Вапона, ДДВФ, дихлорофос, дихлофос, нуван, хлорвинфос		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.2 мг/м ³ , в атмосфере макс. разов. 0.007, среднесут. 0.002 мг/м ³	В зерне и отрубях 0.3, ягодах, яблоках, винограде 0.05, остаточные количества в крупе, молоке и муке не допускаются
47	Дихлофоп-метил	Дихлофоп, иллоксан		ДИП	- "	≤ 0.1 мг/л	[83]	В странах Зап. Европы ПДК в воде 0.1 мг/л, ОБУВ в в.р.з. 0.5 мг/м ³	В странах Зап. Европы в продуктах питания 0.1
48	Диэтилдитиокарбаминовокислоты производные			ИВА	- " вода, почва	$1 \cdot 10^{-8}$ м ($t_H = 200$ с) $1 \cdot 10^{-7}$ м	[99] [99]		
49	2,4 - ДМ	Бутоксон, легумекс Д, сепимон, эмбутон		ЖХ + ЭХД	Пшеница, кукуруза, соя	0.05 мг/кг	[145]	В воде водоемов 0.01 мг/л	Остатки в продуктах питания не допускаются

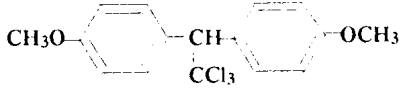
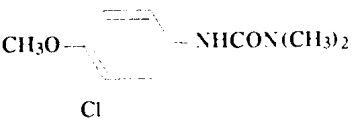
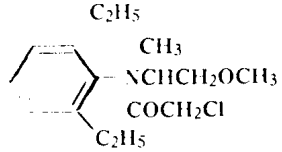
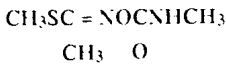
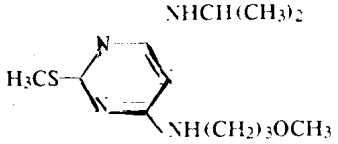
продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50 ДНОК	Брюлекс, гербанит, динитрокрезол, ДИНОК, дитрол, иверит, крезонит Е, селинол, синокс, хедолит		ДИП Адсорбц. ИВА ДИП Вольтамперометрия ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ВЭЖХ + ЭХД (восст., -0.7В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ восстановленных пестицидов)	Станд. р-р " " Вода Станд. р-р Речная вода Станд. р-р, почва Станд. р-р " " " " " "	1.5 мкг/л 4.0 мкг/л 0.02 мкг/л 0.1 мкг/л 1.6 мкг/л 1.5 мкг/л 0.5 мг/кг 5.0 мкг/л 15 мкг/л Не указан, но < 0.25 мг/л	[67] [68] [68] [102] [102] [102] [27] [115] [115] [130]	В в.р.з. 0.05 мг/м ³ , в воде 0.05 мг/л	Остатки в продуктах питания и фураже не допускаются	
51 Додин	Карпен, лаурил-гуанидинацетат, мельпрекс, ципрекс, цитрекс	$C_{12}H_{25}NHCNH_3^+ \cdot O_2CCH_3$ 	Полярография	" "	0.8 мг/л	[55]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в воде водоемов 0.005 мг/л	В свежих грушах и яблоках 0.6	
52 Изометиазин			Адсорбц. ИВА	" " Почва	0.27 мкг/л 0.97 мкг/кг	[106] [106]			
53 Изопро- турон	Аренол, белгран		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В)	Вода Водный экстракт, почва	0.02 мкг/л 62 мкг/кг 0.31 мг/кг	[119] [120] [120]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1800 - 2400 мг/кг)	В странах Зап. Европы в зерне 0.05	
54 Иоксинил	Актрил, бантрол, тотрил		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) ДИП	Станд. р-р " "	5 - 25 мкг/л ≤ 0.1 мг/л	[114] [83]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 331 мг/кг)	Остатки в продуктах питания не допускаются	

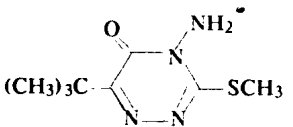
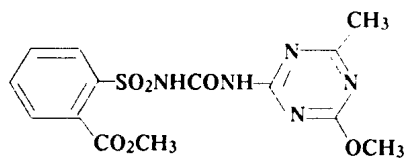
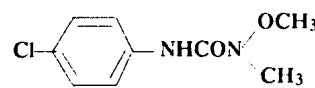
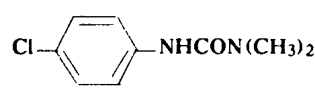
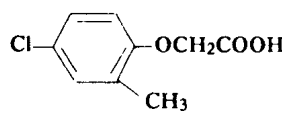
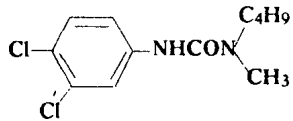
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
55	Ипродион	Афнор, гликофен, ровраль		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	ОБУВ 1 мг/м^3 , в воде водоемов 0.03 мг/л	В винограде 0.4 , в землянике, картофеле, огурцах, томатах не допускается
56	Каптан	Ванцид, мелипур, ортоцид-406, суприлан, фитокапс, фунгицид-406		ДИП	"-	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.3 мг/м^3 , в атмосфере 0.01 мг/м^3 , в воде 2 мг/л	В продуктах питания 0.35 , в ягодах не допускается
57	Каптафол	Дифолатан, сантар, фольцид		ДИП	"-	≤ 0.1 мг/л	[83]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 6200 мг/кг)	
58	Карбарил	Арилат, денапон, дикарбам, карбамат, карботокс, карполин, пантрин, севин, севинокс, трикарнам		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.35В)	"-"	10 мкг/л 0.5 мг/л	[127] [123]	В в.р.з. 1 мг/м^3 , в атмосфере макс. разов. 0.02 , среднесут. 0.01 мг/м^3	Наличие остаточных количеств в яблоках, зерне кукурузы, семенах хлопчатника и продуктах животноводства не допускается (ДСД 0.01 мг/кг массы тела)
59	Карбен-дазим	Бавистин, бовестин, БМК, дерозал, карбендадим, карбенацим, олгин, фунабен		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В)	Вода Вода	2.6 мкг/л 2.0 мкг/л	[125] [112]	В в.р.з. 0.1 мг/м^3 , в воде 0.1 мг/л	За рубежом в овощах и фруктах $0.2 - 1.0$ (ДСД 0.01 мг/кг массы тела)
60	Ландрин			ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	Станд. р-р	100 мг/л	[123]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ = 208 мг/кг)	

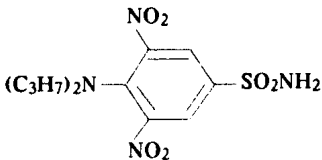
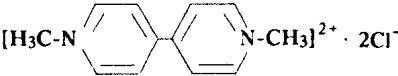
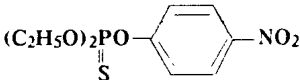
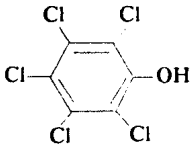
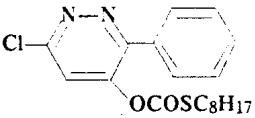
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
61	Линдан, γ-ГХЦГ	Агризерт, γ-бензол- гексахлорид, бентокс-10, гаматокс, гаммафекс, гаммексан, гранатокс, линдагам, линдатокс, мукс, родакс, хеклотокс		ТСХ + осцилло- полярграфия Полярография ДИП	Растения, почва, вода Картофель сушеный Станд. р-р	1.0 мкг/кг -" 0.5 мкг/л 0.2 мкг/кг ≤ 0.1 мг/л	[27] [27] [27] [12] [83]	В в.р.з. 0.05 мг/м ³ , в воде 0.02 мг/л, в почве 0.1 мг/кг	В картофеле, сах. свекле, зеленом горошке, маке 0.1, зерне хлебных и бобовых злаков, капусте, кукурузе, грибах 0.5, яблоках, вино- граде, подсолнечном и хлопковом масле 0.05, в лесных ягодах не допуска- ется В бобовых, картофеле, ку- курузе, растительном масле, луке 1.0, в моркови 0.05
62	Линурон	Афалон, герби- цид 326, карокс, лорокс, метокси- диурон, метурон		ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Станд. р-р Почва, водный экстракт Станд. р-р -" Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л 0.50 мг/кг 0.10 мг/кг 0.25 мг/л 0.18 мг/л	[83] [120] [120] [116] [126]	В в.р.з. 1 мг/м ³	В бобовых, картофеле, ку- курузе, растительном масле, луке 1.0, в моркови 0.05
63	Малатион	Бетимал, карбофос, кипфос, малатон, сумитокс, фостин, церемал	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ S $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	ПИА + ЭХД (на основе ИВА) ИВА	-" Картофель, вода	0.02 мг/л 0.6-4.0 мкг/кг	[128] [100]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере 0.014 мг/м ³ , в воде водоемов 0.05 мг/л, в почве 2 мг/кг	В овощах, грушах, бахче- вых, чае 0.5, яблоках, цитрусовых, винограде, плодах косточковых, таба- ке, грибах, крупе (кроме манной), хлебе 1.0, зерне хлебных злаков 2-3, рас- тительном масле 0.1, в ягодах и манной крупе не допускается
64	Марбам		$[(\text{CH}_3)_2\text{NCS-}]_3\text{Mn}$ S	Вольтамперо- метрия	Станд. р-р	0.83 мг/л	[58]		
65	Мекопроп	Веедол, 2М-4ХП, 2МХФП, МХФП, ранкотекс		Нитрование + ДИП	-" Ирригац. воды	0.08 мг/л 0.04 мг/л	[69] [70]	В воде 2 мг/л	В зерновых 0.25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
66	Мексакар-бат	Дауко-139, зектран, цектран		ДИВ	Станд. р-р	0.03 мг/л	[79]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 75 мг/кг)	
67	Меназон	Азидотион, афекс, сайфос, сафазон, сафизон, сафикол		ДИП ДИП (продукты гидролиза)	- -"	0.155 мг/л 47.8 мкг/л	[57] [57]	В в.р.з. 1 мг/м ³ , в воде водоемов 0.09 мг/л	В растительных пищевых продуктах, табаке, махорке 1.0
68	Метамит-рон	Голтикс		ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ДИП ДИП Адсорбц. ИВА	- Вода Почва Станд. р-р - Почва	0.02 мг/л 0.01 мкг/л 0.02 мг/кг 0.01 мг/л 0.06 мкг/л 0.44 мкг/кг	[76] [119] [76] [146] [106] [106]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1832 мг/кг)	В странах Зап. Европы в сах. свекле 0.05
69	Метил-паратион	Вофатокс, дальф, метафос, метацид, нитрокс, фолидол-М		Разностная осциллополяррография ДИП ДИП Адсорбц. ИВА Поляррография	Природные воды Станд. р-р Станд. р-р - -"	1 мкг/л Не указан 52.5 мкг/л 2.6 мкг/л (t _н = 60 с) 1.66 мг/л	[65] [66] [103] [103] [54]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в атмосфере 0.001 мг/м ³ , в воде водоемов 0.02 мг/л	Остаточные количества в пищевых продуктах не допускаются
70	Метиокарб	Мезуrol, меркаптодиметур, метмеркаптурон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.31В)	- -"	10 мкг/л 0.10 мг/л	[127] [123]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 87-135 мг/кг)	
71	Мето-бромурон	Паторан		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Водный экстракт, почва Вода	78 мкг/кг 0.388 мг/кг 0.16 мг/л	[120] [120] [126]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 2000-3000 мг/кг)	

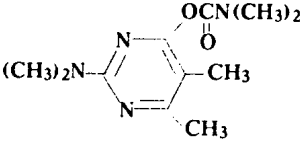
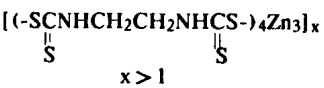
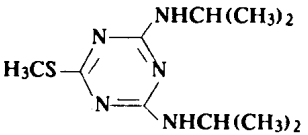
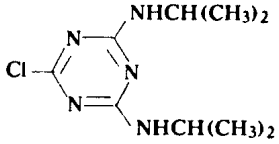
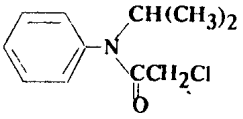
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
72	Метокси-хлор	Дианизил, ДМДТ, ДГТ, марлат, метокси-ДДТ		ДИП Полярография в присутствии инертных хелатов металлов	Станд. р-р "-	≤ 0.1 мг/л 3.1 мг/л	[83] [61]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 6400 мг/кг)	Во всех пищевых продук- тах 7.0
73	Метоксу-рон	Дозанекс, дозафло, пуривелл		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.0В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Водный экстракт, почва Природные воды, вода	69 мкг/кг 0.343 мг/кг 0.03 мкг/л 62 мкг/л	[120] [120] [121] [126]	В воде водоемов 0.01 мг/л, ОБУВ в в.р.з. 1 мг/м ³	В овощах и зерновых 0.1
74	Метола-хлор	Дуал		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В)	Станд. р-р	10 мкг/л	[127]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 3000 мг/кг)	В Швейцарии в кукурузе 0.05, в США в пищевых продуктах 0.02
75	Метомил	Ланнат, нудрин		ДИП в присут- ствии Со(II) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ПИА + ЭХД (на основе ИВА)	"-" "-" "-"	Не указан, но <0.5 мг/л 0.01 мг/л 0.08 мг/л	[110] [127] [128]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 17-24 мг/кг)	В странах Зап. Европы в капусте 1.0, в свещах и фруктах 0.2
76	Метопро-трин	Гезаран, метотрин		ДИП	"-"	3.7 - 7.3 мкг/л	[77]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 5000 мг/кг)	В большинстве стран в продуктах питания 0.1

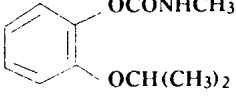
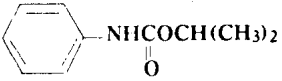
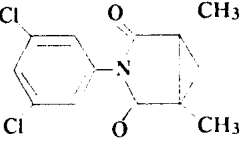
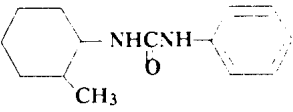
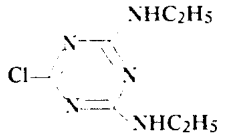
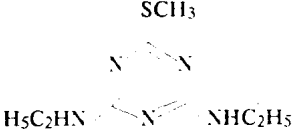
Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
77	Метрибу- зин	Бутразин, зенкор, лексон, метрибуцин, сенкор, сенкораль		ДИП	Станд. р-р	10.7 мкг/л	[146]	В воде водоемов 0.1 мг/л	В картофеле, томатах 0.25 (ДСД 0.025 мг/кг массы тела)
78	Метсульфу- ронметил			ДИП	—	7.6 мкг/л	[86]	(Малотоксичен, ЛД50 для крыс 5000 мг/кг)	
79	Моноли- нурон	Арезин, метоксимонурон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Водный экстракт, почва Станд. р-р Вода	65 мкг/кг 0.32 мг/кг 0.21 мг/л 0.14 мг/л	[120] [120] [116] [126]	В атмосфере макс. разов. 0.005, сред- несут. 0.001 мг/м³, в воде 0.05 мг/л, в почве 0.7 мг/кг	В клубнях картофеля 0.1
80	Монурон	Кармекс-В, тельвар-В, хлорфенидим, ХФДМ		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Водный экстракт, почва Вода	0.05 мг/кг 0.248 мг/кг 58 мкг/л	[120] [120] [126]	В атмосфере 0.02 мг/м³, в воде 5 мг/л	В овощах, грушах, ябло- ках, винограде, цитрусо- вых, хлопковом масле, чае 0.05
81	МСРА	Агроксон, дикотекс, дикотекс-80, лейна М, метаксон, мефанак, 2М-4Х, МХФУ, хедонал		Нитрование + ДИП	Станд р-р, ирригац. воды	40 мкг/л 30 мкг/л	[69] [70]	В в.р.з. 1 мг/м³, в воде 0.25 мг/л	Остаточные количества в пищевых продуктах не допускаются
82	Небурон	Клобен, кармекс-Н		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.35В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Почва, водный экстракт Вода	2.06 мг/кг 0.41 мг/кг 0.41 мг/л	[120] [120] [126]	(Малотоксичен, ЛД50 для крыс 11000 мг/кг)	

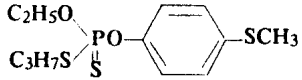
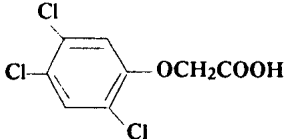
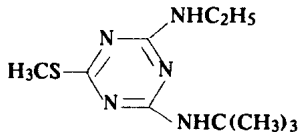
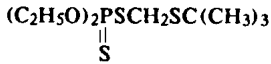
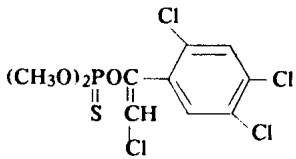
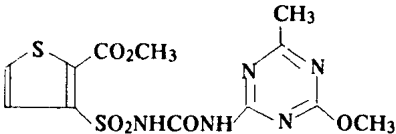
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
83	Оризалин	Диримал, ризелан	 <chem>CN(C)c1cc(cc(c1[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-])S(=O)(=O)N</chem>	ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ вос- становленных пестицидов)	Станд. р-р	Не указан, но <1 мг/л	[130]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 10000 мг/кг)	Остаточные количества в продуктах питания не допускаются
84	Паракват	Грамоксон N, паракват- дихлорид	 <chem>CN1C=CC=CC=C1C=C2C=CC=CC=N2C.[Cl-].[Cl-]</chem>	ИОХ + ДИП -ДИП ВЭЖХ + ЭХД (восст., -1.3В)	Вода Станд. р-р ?	3.34 мкг/л 60 мкг/л 0.15 мг/кг	[82] [81] [144]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 57 мг/кг)	(В РФ запрещен)
85	Паратион	Алкрон, афамит, ванофос, генитион, ДНТФ, килфос, коротион, макотион, ниран, парафос, тиофос, фолидол, фоскил, этилон	 <chem>CCOP(=S)(CC)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	Адсорбц. ИВА ДИП ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие ЭХ вос- становленных пестицидов) ВЭЖХ + ЭХД (на основе ИВА)	Станд. р-р -" -" -"	2.91 мкг/л 58.2 мкг/л Не указан, но <1 мг/л 10 мкг/л	[103] [103] [130] [147]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 2-5 мг/кг)	(В РФ запрещен)
86	Пентахлор- фенол	Пентахлор. пенхлорол	 <chem>Oc1c(Cl)c(Cl)c(Cl)c(Cl)c1Cl</chem>	ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, +1.3В)	-"	5 - 25 мкг/л	[114]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в атмосфере 0.005 мг/м ³ , в воде водоемов 0.3 мг/л	Остаточные количества в продуктах питания не допускаются
87	Пиридат	Лентагран	 <chem>CCCCCCCCCOC1=CC=C(C=C1)c2cc(Cl)nc(C2)c3ccccc3</chem>	ДИП	?	0.01 мг/кг	[75]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 2000 мг/кг)	

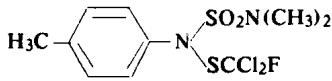
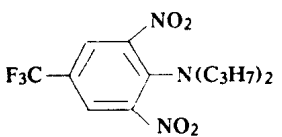
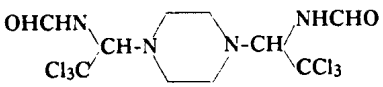
Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
88	Пирими-карб	Пиримор		ДИП	Вода (речная, морская, питьевая)	0.067 мг/л	[80]	ОБУВ 0.05 мг/м ³ , содержание в воде не допускается	(Запрещается употребление в пищу картофеля, выращенного на участках, обработанных препаратом)
89	Поликарбацин	Ниагара 9102, органил, полирам		Вольтамперометрия	Фрукты	$5 \cdot 10^{-6}$ М	[59]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в атмосфере макс. раз. 0.002, средне-сут. 0.0005 мг/м ³ , в воде 2 мг/л	В картофеле, зерне, сах. свекле, луке, винограде, яблоках, грушах, огурцах, томатах, ягодах, хмеле, табаке 1.0
90	Прометрин	A-1114, гезагарт, капарол		ДИП Адсорбц. ИВА	Станд. р-р "-	15 мкг/л 1.0 мкг/л	[78] [102]	В в.р.з. 5 мг/м ³ , в атмосфере 0.04 мг/м ³ , в воде 3 мг/л, в почве 0.5 мг/кг	В картофеле, чесноке, сое, фасоли, чечевице, горохе, растительном масле 0.1, в моркови, сельдерее, петрушке, укропе не допускается
91	Пропазин	Гезамил, гексазин, гесамил, милогарт, приматол П		ДИП ВЭЖХ + ЭХД (на основе квадратно-волновой полярографии)	"-" "-"	3.7-7.3 мкг/л 37 мкг/л	[77] [129]	В в.р.з. 5 мг/м ³ , в атмосфере 0.04 мг/м ³ , в воде водоемов 1 мг/л	В зерновых и бобовых 0.2, в моркови не допускается
92	Пропаклор	Ацилид, нитицид, рамрод, шатецид		ДИП	"-"	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в воде 0.01 мг/л	В капусте и других овощах 0.2, зерне хлебных злаков и бобовых 0.3, в картофеле не допускается

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
93	Пропоксур	Арпрокарб, байгон, блаттанекс, лицетан, пропоксилур, унден		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.37В)	Станд. р-р	30 мг/л	[123]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 100 мг/кг)	Остаточные количества в продуктах животноводства не допускаются
94	Профам	Агермин, ИФК, карбагран, мурбетол		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В)	—	0.18 мг/л	[116]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1000 мг/кг)	
95	Проци-мидон	Дициклин, сумилекс		ДИП	—	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 1 мг/м ³	За рубежом в винограде 5.0
96	Сидурон	Туперсан, циклурон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Вода	0.12 мг/л	[126]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 7500 мг/кг)	
97	Симазин	Видекс, гезатоп, гербазин, зеапур, принцип, тетразин, хунгазин ДТ, цитразин, приматол С		ДИП ДИП ВЭЖХ + ЭХД (на основе квадратно-волновой полярографии) ВЭЖХ + ЭХД	Станд. р-р — — —	15 мкг/л 3.7 - 7.3 мкг/л 61 мкг/л 26 мкг/л	[78] [77] [80] [129]	В в.р.з. 2 мг/м ³ , в атмосфере 0.02 мг/м ³ , в почве 0.2 мг/кг	Во фруктах 0.2, винограде, чае 0.05, зерне хлебных злаков, кукурузе 1.0, в смородине, крыжовнике, малине, землянике не допускается
98	Симетрин	Ги-бон		ДИП Адсорбц. ИВА	— —	21 мкг/л 0.43 мкг/л	[103] [103]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 535 мг/кг)	

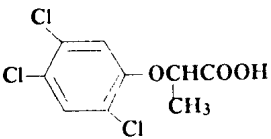
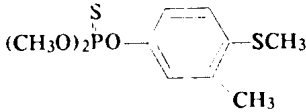
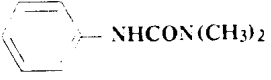
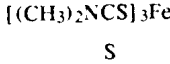
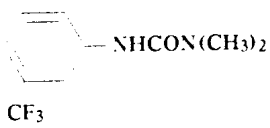
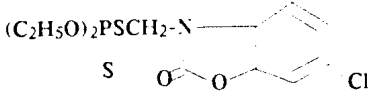
Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
99	Сульпро- фос	Болстар, сулпрофос, хелотион		ПИА + ЭХД (на основе ИВА)	Станд. р-р	0.12 мг/л	[128]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 107-158 мг/кг)	В США в пищевых про- дуктах от 0.001 до 0.5
100	2,4,5-Т	Камилле, тормона, ТХФ		ЖХ + ЭХД	Пшеница, кукуруза, соя	2 мкг/кг	[145]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 500 мг/кг)	(В РФ запрещен с 1973 г.)
101	Тербутрин	Игран, пребан		ДИП	Станд. р-р	3.7 - 7.3 мкг/л	[77]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 2875 мг/кг)	
102	Тербуфос	Каунтер		Вольтамперо- метрия	-"	0.05 мг/л	[53]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 1.6 - 9.0 мг/кг)	В США в сах. свекле, кукурузе 0.05 - 0.5
103	Тетрахлор- винфос	Винилфосфат, винфос, гардона, рабон, аппекс		ДИП	-"	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 1 мг/м ³ , в атмосфере 0.007 мг/м ³ , в воде водоемов 0.3 мг/л	В ягодах 0.01, плодах семечковых, косточковых, капусте 0.8, хлопковом масле 0.1
104	Тиамету- ронметил	ДРХМ 6316, хармони		ДИП	-"	7.1 мкг/л	[86]		

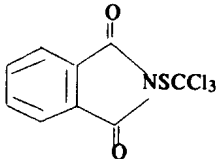
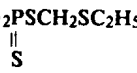
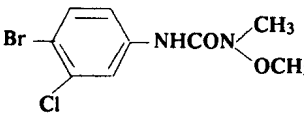
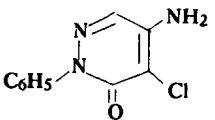
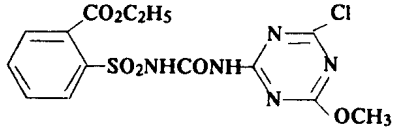
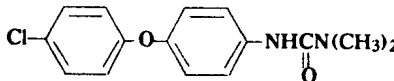
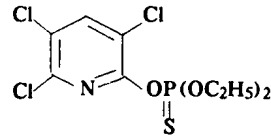
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
105	Тиометон	Байер-23129, интраион, М-81, экавит, экатин, эковит, экотин	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	ПИА + ЭХД (на основе ИВА)	Станд. р-р	0.05 мг/л	[128]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ (особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 75-85 мг/кг)	
106	Тирам	Арозан, номерзан, номерсан, помазол, герзан, тирадин, тиурам, ТМТД, ферназан	$(\text{CH}_3)_2\text{NCSSCN}(\text{CH}_3)_2$	Адсорбц. ИВА	- "-	0.03 мкг/л	[101]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере макс.	Содержание остаточных количеств в кормах и продуктах питания не допускается
				Вольтамперометрия	Вода, почва	1 мкг/л	[101]	разов. 0.01, сред-	
				ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В)	Станд. р-р	1 мг/кг	[101]	несут. 0.006 мг/м ³ , в воде водоемов	
					Речная вода	4.8 мг/л	[59]	1 мг/л, в рыбо-хозяйств. водоемах	
107	Толил-флуанид	Эупарен М		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 1 мг/м ³ , в воде водоемов 0.025 мг/л	В пищевых продуктах растительного происхождения 1.3, в землянике не допускается
108	Триаллат	Авадекс БВ, диптал, диптам	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CCl}_2$	ДИП	- "-	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 1 мг/м ³ , в атмосфере макс. разов. 0.02, средне-сут. 0.01 мг/м ³	В США в зерновых 0.05
109	Трифлу-ралин	Нитран К, оли-треф, трефлан, трифлоралин, трифторалин, трифторамина		Вольтамперометрия Осциллополярография	Вода, овощи Сладкий перец	0.01 мг/л 0.1 - 0.2 мг/кг 0.16 мг/кг	[17] [17] [20]	В в.р.з. 3 мг/м ³ , в воде 1 мг/л, в почве 0.1 мг/кг, в рыбохозяйств. водоемах 0.0003 мг/л	В луке, моркови, капусте, сое, табаке 0.5, растительном масле 1.0
110	Трифурин	Сапрол, сапроль		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 1 мг/м ³	В зарубежных странах в зерне злаков 0.1-0.2, овощах 0.5-1.0, фруктах 0.5-1.0, бобовых 1.0

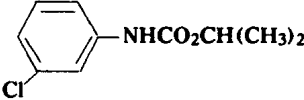
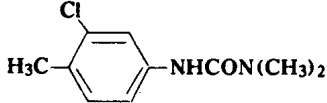
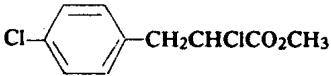
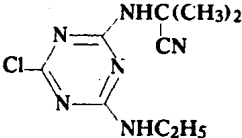
Продолжение таб. 1

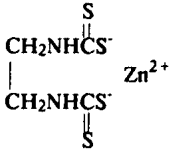
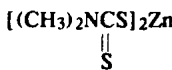
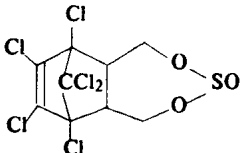
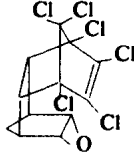
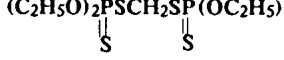
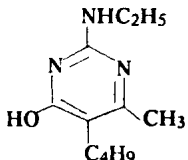
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
111	Трихлор-ацетат натрия	Аграмон, базатокс, варитокс, трикат, ТХА	<chem>CCl3COONa</chem>	ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	ОБУВ 0.5 мг/м^3 , в воде 5 мг/л	В картофеле, капусте, огурцах, свекле, луке, моркови, плодовых (косточковых), зерне хлебных злаков и бобовых, растительном масле 0.001 в крыжовнике и смородине не допускается
112	Трихлорфон	Дилокс, дилон, диптерекс, невугон, тугон, флибол Е, формитокс, фосхлор, хлорофос	<chem>(CH3O)2P(=O)(OH)CCl3</chem>	Разностная осциллополярграфия ДИП Восстановление в присутствии инертных желатов металлов	Природные воды Станд. р-р "-	0.05 мг/л $\leq 0.1 \text{ мг/л}$ 1.03 мг/л	[65] [83] [61]	В в.р.з. 0.5 мг/м^3 , в воде 0.05 мг/л , в почве 0.5 мг/кг	В растительных продуктах $0.1-0.2$, в мясе, молоке, молочных продуктах, лесных ягодах не допускается
113	Фенитро-тион	Вататион, динацион, метатион, метилнитрофос, новатион, овадекс, овадофос, сумитион, фолитион	<chem>(CH3O)2P(=O)(S)c1ccc(C)c([N+](=O)[O-])c1</chem>	ДИП Адсорбц. ИВА ДИП Адсорбц. ИВА ПИА + ЭХД (восст., -0.9В) Полярография ДИП Полярография ДИВ	"-" "-" "-" Вода Станд. р-р "-" "-" Почва, яблоки, зерно Станд. р-р	5.4 мкг/л 2.7 мкг/л 54.4 мкг/л Не указан, но $< 20.8 \text{ мкг/л}$ 0.135 мг/л 1.04 мг/л 0.13 мг/л 0.15 мг/кг 15 мкг/кг 0.2 мг/кг $30-50 \text{ мкг/л}$	[67] [103] [103] [103] [148] [54] [71] [27] [27] [27] [72]	В в.р.з. 0.1 мг/м^3 , в воде 0.25 мг/л	В свекле, яблоках, грушах, вишне, сливах, цитрусовых, хлебе, растительном масле, грибах, табаке 0.1 , муке 0.3 , зерновых, рисе 1.0 , в лесных ягодах не допускается
114	Фенмедифам	Бетанал	<chem>CN(C(=O)Oc1ccccc1)C(=O)Oc2ccccc2C</chem>	ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, +1.1В)	Вода	3 мкг/л	[112]	В в.р.з. 0.5 мг/м^3	В сах. свекле 0.2 , цикории 0.5 , почве 0.25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
115	Фенопроп	2,4,5-ТП, курон, сильбекс		ЖХ + ЭХД	Пшеница, кукуруза, соя	1 мкг/кг	[145]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 650 мг/кг)	
116	Фентион	Байтекс, лебайцил, сульфидофос, тигуон, энтекс		ПИА + ЭХД (ок-ие, + 1.3В) Вольтамперометрия	Станд. р-р " "	42 мкг/л 0.378 мг/л	[148] [71]	В в.р.з. 0.3 мг/м ³	В зерне хлебных злаков, бобовых, сах. свекле 0.15, мясе и мясопродуктах 0.2, в молоке не допускается
117	Фенурон	Дибар, кармекс ФП, ФДМ, фенидим		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В)	Почва, водный экстракт Станд. р-р	0.29 мг/кг 58 мкг/кг 0.16 мг/л	[120] [120] [116]	В в.р.з. 3 мг/м ³ , в воде водоемов 0.2 мг/л, в атмосфере 0.02 мг/м ³	В грибах и лесных ягодах 1.0, в овощах и фруктах 0.05, в картофеле не допускается
118	Фербам	Карбам, коромат, накмат Ф-75, ферберк, фермат, фуклазин		Вольтамперометрия Полярография (по волне выделения Н ₂)	" " Природные воды Вода	0.833 мг/л 2.5 мг/л 0.05 мг/л	[58] [59] [62]	В РФ не установлены (малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 6900 мг/кг)	(По данным ВОЗ ДСД 0.02 мг/кг массы тела)
119	Флуометурон	Которан, коттонекс, пахтарон, фторметурон		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	Почва Водный экстракт Станд. р-р Вода	1.045 мг/кг 0.208 мг/кг 0.23 мг/л 0.23 мг/л	[120] [120] [116] [126]	В в.р.з. 5.0 мг/м ³ , в воде водоемов 0.3 мг/л	В хлопковом масле и шроте 0.1
120	Фозалон	Бензофосфат, золон, рубитокс		ИВА	Вода, свекла, почва	0.6 - 4.0 мкг/кг	[100]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере макс. разов. 0.01, среднесут. 0.06 мг/м ³ , в воде 0.001 мг/л	В растительных продуктах 0.2, в ягодах смородины, земляники, малины и др. не допускается

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
121	Фолпет	Сполацид, тиофал, фалтан, фалтоцид, фталан		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в воде 0.04 мг/л	В пищевых продуктах растительного происхождения 2.0, в ягодах смородины не допускается
122	Форат	Тимет	$(C_2H_5O)_2PSCH_2SC_2H_5$ 	ВЭЖХ + ЭХД (на основе ИВА)	—	0.01 мг/л	[128]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 3.7 мг/кг)	
123	Хлор-бромурон	Малоран		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В)	— Вода	0.29 мг/л 0.20 мг/л	[116] [126]	В воде водоемов 0.4 мг/л, ОБУВ 1 мг/м ³	В моркови 0.2
124	Хлорида-зон	Бурекс, диазин, пиразон, пирамин, феназон, хлоразон		ДИП ДИП	Станд. р-р —	0.166 мг/л 15 мкг/л	[73] [74]	В в.р.з. 0.03 мг/м ³ , в атмосфере 0.001 мг/м ³ , в воде водоемов 2 мг/л, в рыбо-хозяйств. водоемах 0.01 мг/л	
125	Хлориму-ронэтил	Классик		ДИП	Станд. р-р	83 мкг/л	[86]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 4000 мг/кг)	
126	Хлоро-ксурон	Теноран, хлорфенокарб		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В)	—	0.29 мг/л	[116]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 3000 мг/кг)	В моркови 0.02
127	Хлорпи-рифос	Дауко 179, дурсбан		ДИП	—	≤ 0.1 мг/л	[83]	В воде водоемов 0.02 мг/л, в почве 0.2 мг/кг	В мясе, картофеле, зерновых 0.1, кукурузе, овощах, фруктах, сах. свекле 0.05, в яйцах, молоке и продуктах их переработки не допускается

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
128	Хлор-профам	Нексовал, превенол, ХИФК, хлор-ИФК, элбанил		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.9В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.31В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В)	Вода Станд. р-р -" -"	Не указан, но <0.2 мг/л 0.01 мг/л 0.25 мг/л 0.21 мг/л	[112] [127] [123] [116]	В в.р.з. 2 мг/м ³ , в атмосфере 0.02 мг/м ³ , в воде водоемов 1 мг/л	В моркови, луке, цикории 0.05
129	Хлорсуль-фурон	Глин		ДИП	-"	7 мкг/л	[86]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 5545 - 6293 мг/кг)	
130	Хлорто-лурон	Дикуран		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.25В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.1В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.15В) ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.4В)	Почва, водный экстракт Вода -" Станд. р-р	0.32 мг/кг 64 мкг/кг 0.02 мкг/л 0.14 мг/л 0.21 мг/л	[120] [120] [119] [126] [116]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 10000 мг/кг)	В странах Зап. Европы в пищевых продуктах 0.05 - 0.1
131	Хлорфен-проп-метил	Бизидин, метаклорфенпроп		ДИП	-"	≤ 0.1 мг/л	[83]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1190 мг/кг)	В странах Зап. Европы в овощах и зерне 0.05
132	Цианазин	Бладекс, фортрол		ВЭЖХ + ЭХД (на основе квад-ратно-волновой полярографии)	-"	35 мкг/л	[129]	(Высокотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 182 мг/кг)	В странах Зап. Европы в зерновых 0.02, в США ДСД 0.02 мг/кг массы тела

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
133 Цинеб	Аспор, дитан Ц-78, лонакол, парцат, перозин, тизен, тиозин, тиоцин, цимикс		Вольтамперометрия переменноточковая Вольтамперометрия Полярография (по волне выделения H ₂)	Вода Станд. р-р Плоды	14 мкг/л 13.8 мг/л 0.45 мг/кг	[63] [59] [62]	В в.р.з. 0.5 мг/м ³ , в атмосфере макс. разов. 0.01, среднесут. 0.006 мг/м ³ , в воде водоемов 0.03 мг/л	В картофеле 0.1, бахчевых, овощах, плодах косточковых, семечковых пород и винограде 0.6, рисе, зерне бобовых и злаковых 0.2, в ягодах смородины, крыжовника, малины не допускается	
134 Цирам	ДДКЦ, корозат, метаган, метилцимат, мильбам, опалат, цербек, цимат, цирамин		Вольтамперометрия ИВА Вольтамперометрия Полярография (по волне выделения H ₂)	Станд. р-р "- Природные воды Вода	не указан 6.12 мкг/л 1.83 мг/л 0.02 мг/л	[58] [108] [59] [62]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 1400 мг/кг)		
135 Эндо-сульфан	Маликс, мамекс, тимул, тиодан, циклодан, эндофен		ДИП	Станд. р-р	≤ 0.1 мг/л	[83]	В в.р.з. 0.1 мг/м ³ , в атмосфере макс. разов. 0.005, среднесут. 0.001 мг/м ³ , ОДК в почве 0.1 мг/кг	В хлопковом масле 0.05, в огурцах и томатах не допускается	
136 Эндрин	Эндрекс		ДИП	"-"	20 - 25 мг/л	[84]	(Особо токсичен, ЛД ₅₀ для крыс 7.5-17 мг/кг)		
137 Этион	Байер С 1757, диэтион, метион, ниалат, тенатион		ПИА + ЭХД (на основе ИВА)	"-"	20 мкг/л	[128]	(Среднетоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 208 мг/кг)		
138 Этиримол	Мильго, милькарб, милькурб супер, мильстем		ВЭЖХ + ЭХД (ок-ие, + 1.3В)	"-"	5 - 25 мкг/л	[114]	(Малотоксичен, ЛД ₅₀ для крыс 4000-6300 мг/кг)		

Названия пестицидов, их синонимов и соответствующие им порядковые номера в таблице

Приложение к таблице

Названия пестицидов, их синонимов и соответствующие им порядковые номера в таблице

A-1114 90	Беномил 11	Гесамил 91
Аатрекс 8	Бенсултан 12	Ги-бон 98
Авадекс БВ 108	Бентазон 13	Гидразид малеиновой кислоты 21
Агермин 94	Бентокс-10 61	Гликофен 55
Аглюкон 3	Бетанал 114	Глин 129
Аграмон 111	Бетанекс 27	ГМК 21
Аграпон 24	Бетимал 63	Голтикс 68
Агризерт 61	Бизидин 131	Грамевин 24
Агроксон 81	Бианапакрил 14	Грамоксон N 84
Азидотион 67	Бифенокс 15	Грантокс 61
Азинфос 1	Бладекс 132	Гузатион M 1
Азинфос-метил 1	Блаттанекс 93	Гутион 1
Азолан 6	БМК 59	ГХЦГ 22
Азотокс 25	Бовестин 59	γ-ГХГЦ 61
Акарин 33	Болстар 99	2,4-Д 23
Аквалин 23	Бонат 38	Далапон 24
Акрекс 38	Ботран 44	Дальф 69
Акрицид 14	Броминаль 16	Дауко 139 66
Актрил 54	Броминил 16	Дауко 179 127
Алвиг 34	Бромоксирил 16	Даупон 24
Алгин 11	Бромфос 17	ДЦВФ 46
Алдикарб 2	Бромфеноксим 18	ДЦКП 134
Алкрон 85	Брюлекс 50	3,4-ДЦМ 41
Аллизан 44	Бурекс 124	ДЦТ 25
Альдрекс 3	Бутилфенол 39	Дезин 38
Альдрин 3	Бутоксон 49	Декаметрин 26
Амбекс 14	Бутофен 39	Делтаметрин 26
Амбич 2	Бутразин 77	Деналон 58
Аметрин 4	В-662 7	Дерозал 59
Амизол 6	Ванофос 85	Десмедифам 27
Аминоамитрол 6	Ванцид 56	Десметрин 28
Аминокарб 5	Вапона 46	Дессин 38
Аминотриазол 6	Варитокс 111	Децис 26
Амитрол 6	Вататион 113	Диазин 124
Анилазин 7	Весдекс 8	Диазинон 29
Аппекс 103	Веедол 65	Диалифос 30
Арезин 79	Велзикол 104 20	Диализил 72
Арелон 53	Вератокс 3	Дибар 117
Аретит 39	Вермит 3	Дивизол 25
Арилат 58	Видазол 6	Дикантон 31
Арозан 106	Видекс 97	Дикарбам 58
Арпрокарб 93	Винилфосфат 103	Дикафол 33
Аспор 133	Винклозолин 19	Дикват 32
Астоат 37	Винфос 103	Диклоран 44
Атразин 8	Вофатокс 69	Дикотекс 81
Афалон 62	Гаматокс 61	Дикотекс-80 81
Афамит 85	Гамафекс 61	Дикофол 33
Афекс 67	Гаммексан 61	Дикурап 130
Афнор 55	666-гаммексан 22	Дилдокс 112
Ацилид 92	Гардона 103	Дилон 112
Бавистин 59	ГГДН 3	Дильдрин 34
Базагран 13	Гебутокс 39	Диметиримол 36
Базаклор 20	Гедонал 23	Диметоат 37
Базатокс 111	Гедонал ЦП 45	Димилин 43
Базинекс 24	Гезагард 90	Динапакрил 14
Базудин 29	Гезалон 25	Динатион 113
Байгон 93	Гезамил 91	Динсорпропинат 24
Байер 23129 105	Гезапакс 4	Динитробутилфенол 39
Байер 44646 5	Гезаприм 8	Динитрокрезол 50
Байер С 1757 137	Гезарап 76	Динобутон 38
Байтекс 116	Гезатоп 97	ДИНОК 50
Банкол 12	Гексазин 91	Диносеб 39
Бантрол 54	Гексатокс 22	Диносебметакрилат 14
Барбан 9	Гексахлор 22	Динотерб 40
Басудин 29	Гексахлоран 22	Динофен 38
БАСФ-351 13	Генитион 85	Динтал 108
Басфапон 24	Гептазол 20	Диптам 108
Белгран 53	Гентакс 20	Динтерекс 112
Бендиокарб 10	Гептанал 20	Дирен 7
Бензолгексахлорид 22	Гептахлор 20	Диримал 83
γ-бензолгексахлорид 61	Гербазин 97	Дитан П-78 133
Бензофосфат 120	Гербанит 50	Дитранил 44
Бенлат 11	Гербатокс 41	Дитрам 37
Бенлейт 11	Гербицид 326 62	

Дитрол 50
 Диурекс 41
 Диурон 41
 Дифеноксурон 42
 Дифлубензурон 43
 Дифлурун 43
 Дифолатан 57
 Дифторбензурон 43
 Дихлоран 44
 Дихлорофос 46
 Дихлорпроп 45
 Дихлорфенидим 41
 Дихлорфос 46
 Дихлофоп 47
 Дихлофоп-метил 47
 Дихлофос 46
 Дицид 29
 Дициклин 95
 Дизитидитиокарбаминовой
 кислоты производные 48
 Дизтион 137
 ДКМУ 41
 2,4-ДМ 49
 ДМДТ 72
 2,4-Д-метил 35
 ДМУ 41
 ДНБФ 39
 ДНОК 50
 ДНТФ 85
 Додин 51
 Дозанекс 73
 Дозафло 73
 Долмикс 22
 2,4-ДП 45
 Дравинол 38
 ДРХМ-6316 104
 ДТТ 72
 Дуал 74
 Дурсбан 127
 ДХНА 44
 Зеапур 97
 Зектран 66
 Зенкор 77
 Золон 120
 Иверит 50
 Игран 101
 Идонал 23
 Изометиозин 52
 Изопротурон 53
 Изохлортион 31
 Иллоксан 47
 Инсекталак 34
 Интратион 105
 Иоксинил 54
 Ипродион 55
 ИФК 94
 Кайязинон 29
 Камилле 100
 Капарол 90
 Каптан 56
 Каптафол 57
 Карбагран 94
 Карбам 118
 Карбамат 58
 Карбарил 58
 Карбатокс 58
 Карбенацим 59
 Карбендадим 59
 Карбендазим 59
 Карбин 9
 Карбофос 63
 Карине 9
 Кармекс 41
 Кармекс В 80
 Кармекс Н 82
 Кармекс ФП 117
 Карокс 62
 Карпен 51

Карполин 58
 Картекс 41
 Картофин 3
 Каунтер 102
 Кельтан 33
 Кемат 7
 Кетан 33
 Килосеб 39
 Килфос 85
 Кипфос 63
 Классик 125
 Клобен 82
 Корозат 134
 Коромат 118
 Коротион 85
 Котион 32
 Котол 22
 Которан 119
 Котрин 26
 Коттонекс 119
 Крезонит Е 50
 Курон 115
 Ландрин 60
 Ланнат 75
 Ларгон 43
 Лаурилгуани-
 динацетат 51
 Лебайцид 116
 Легумекс Д 49
 Лейбацид 116
 Лейна М 81
 Лексон 77
 Лентагран 87
 Линдагам 61
 Линдан 61
 Линдатокс 61
 Линурон 62
 Лиронион 42
 Лицетан 93
 Лонакол 133
 Лорокс 62
 М-81 105
 Макотион 85
 Малатион 63
 Малатон 63
 Маликс 135
 Малоран 122
 Мамекс 135
 Марбам 64
 Марлат 72
 Матацил 5
 Мезурол 70
 Меккопроп 65
 Мексакарбат 66
 Мелипур 56
 Мелькеб 36
 Мельпрекс 51
 Меназон 67
 Меркаптодиметур 70
 Метазан 134
 Метаксон 81
 Метамитрон 68
 Метатион 113
 Метафос 69
 Метаклорфенпроп 131
 Метацид 69
 Метилнитрофос 113
 Метилпаратион 69
 Метилтриазотион 1
 Метилцимат 134
 Метнокарб 70
 Метион 137
 Метмеркаптурон 70
 Метобромурон 71
 Метоксид-ДДТ 72
 Метоксидиурон 62
 Метоксимонурон 79

Метоксурон 73
 Метолахлор 74
 Метомил 75
 Метопротрин 76
 Метотрин 76
 Метрибузин 77
 Метрибуцин 77
 Метсульфуронметил 78
 Метурун 62
 Мефанап 81
 Милкарб 36
 Милогард 91
 Мильбам 134
 Мильго 138
 Милькарб 138
 Милькурб супер 138
 Мильстем 138
 Модаун 15
 Монолинурун 79
 Монурун 80
 Мороцид 14
 МСРА 81
 Мукс 61
 Мурбетол 94
 2М-4Х 81
 2М-4ХП 65
 МХФП 65
 2МХФП 65
 МХФУ 81
 Накмат Ф-75 118
 Небурун 82
 Невугон 112
 Нексион 17
 Нексовал 128
 Неоцидол 29
 Ниагара 9102 89
 Ниалат 137
 Ниран 85
 Нитицид 92
 Нитран К 109
 Нитрокс 69
 Новатион 113
 Номерзан 106
 Номерсан 106
 Нуван 46
 Нудрин 75
 Овадекс 113
 Овадофос 113
 Окталин 3
 Окталокс 34
 Олгин 59
 Олитреф 109
 Омексан 17
 Опалат 134
 Органил 89
 Оризалин 83
 Ортоцид-406 56
 Пантрин 58
 Паракват 84
 Паракват-дихлорид 84
 Паратион 85
 Парафос 85
 Парцат 133
 Паторан 71
 Пахтарон 119
 Пентахлор 86
 Пентахлорфенол 86
 Пенхлорол 86
 Перозин 133
 Перфектион 37
 Пиразон 124
 Пирамин 124
 Пиридат 87
 Пиримикарб 88
 Пиримор 88
 Поликарбацин 89
 Полирам 89
 Помазол 106

Пребан 101
 Превенол 128
 Премерг 39
 Приматол А 8
 Приматол П 91
 Приматол С 97
 Принцеп 97
 Прометрин 90
 Пропазин 91
 Пропахлор 92
 Пропинат 24
 Пропоксилур 93
 Пропоксур 93
 Профам 94
 Процимидон 95
 Пуривелл 73
 Рабон 103
 Радапон 24
 Рамрод 92
 Ранкотекс 65
 Реглон 32
 Резидарен 41
 Ризелан 83
 Ровраль 55
 Родакс 61
 Рогор 37
 Роксион 37
 Ронилан 19
 Рубитокс 120
 Сайфос 67
 Сантар 57
 Сапрол 110
 Сапроль 110
 Саролекс 29
 Сафазон 67
 Сафизон 67
 Сафиол 67
 Себукарб 38
 Севин 58
 Севинокс 58
 Селинол 50
 Семерон 28
 Сенкор 77
 Сенкораль 77
 Сепимон 49
 Сепитер 20
 Сидурон 96
 Сильвекс 115
 Симазин 97
 Симетрин 98
 Синокс 50
 Солдрин 3
 Сполацид 121
 Сулпрофос 99
 Сульпрофос 99
 Сульфидофос 116
 Сумилекс 95
 Сумитион 113
 Сумитокс 63
 Суперметрин 26
 Суприлан 56
 2,4,5-Т 100
 Талан 38
 Тельвар-В 80
 Темик 2
 Тенатион 137
 Теноран 126
 Тербутрин 101
 Тербуфос 102
 Терзан 106
 Тетразин 97
 Тетрахлорвинфос 103
 Тиаметурамметил 104
 Тигуон 116
 Тизен 133
 Тимет 122
 Тимул 135
 Тиодан 135

Тиозин 133
 Тиометон 105
 Тиофал 121
 Тиофос 85
 Тиоцин 133
 Тирадин 106
 Тирам 106
 Тиурам 106
 ТМТД 106
 Токсион 37
 Толилфлуанид 107
 Топусин 28
 Торак 30
 Тормона 100
 Тотрил 54
 2,4,5-ТП 115
 Трефлан 109
 Триаол 6
 Триаллат 108
 Трикат 111
 Трикарнам 58
 Трифлоралин 109
 Трифлуралин 109
 Трифорин 110
 Трифторалин 109
 Трифторамин 109
 Трихлорацетат натрия 111
 Трихлорфон 112
 Тугон 112
 Туперсан 96
 ТХА 111
 ТХФ 100
 Узген-1 11
 Ундеп 93
 Фалоран 42
 Фалтан 121
 Фалтоцид 121
 Фанерон 18
 ФДМ 117
 Феназон 124
 Фенидим 117
 Фенитропион 113
 Фенимедифам 114
 Фенопроп 115
 Фентион 116
 Фенурон 117
 Фербам 118
 Ферберк 118
 Фермат 118
 Ферназан 106
 Фикам 10
 Фитоканс 56
 Флибол Е 112
 Флуометурон 119
 Фозалон 120
 Фолидол 85
 Фолидол-М 69
 Фолитион 113
 Фолнет 121
 Фольцид 57
 Форат 122
 Формитокс 112
 Фортрол 132
 Фоскил 85
 Фостион 63
 Фостион-ММ 37
 Фосфамид 37
 Фосфотокс 37
 Фосхлор 112
 Фталан 121
 Фторметурон 119
 Фуклазин 118
 Фунабен 59
 Фунгицид-406 56
 Фундазол 11
 Фундазол-хиноин 11
 Хармони 104
 Хедолит 50

Хедонал 81
 Хеклотокс 61
 Хелотион 99
 Хиноин 11
 ХИФК 128
 Хлоразон 124
 Хлорбромурон 123
 Хлорвинфос 46
 Хлоридазон 124
 Хлоримуронэтил 125
 Хлоринат 9
 Хлор-ИФК 128
 Хлороксурон 126
 Хлорофос 112
 Хлорпирфос 127
 Хлорпрофам 128
 Хлорсульфурон 129
 Хлортолурон 130
 Хлорэтанол 33
 Хлорфенидим 80
 Хлорфенокарб 126
 Хлорфенпроп-метил 131
 Хунгазин ДТ 97
 Хунгазин НК 8
 ХФДМ 80
 Цербек 134
 Церемал 63
 Цектран 66
 Цианазин 132
 Цигон 37
 Циклодан 135
 Циклурон 96
 Цимат 134
 Цимикс 133
 Цинсб 133
 Ципрекс 51
 Цирам 134
 Цирамин 134
 Цитразин 97
 Цитрекс 51
 Цитрол 6
 Шатсид 92
 Эвик 4
 Экавит 105
 Экатион 105
 Эковит 105
 Экотин 105
 Эксодин 29
 Элбанил 128
 Эмбутоп 49
 Эндосан 14
 Эндосульфам 135
 Эндосен 135
 Эндрекс 136
 Эндрин 136
 Энтекс 116
 Этилон 85
 Этион 137
 Этиримол 138
 Эупарен М 107

ЛИТЕРАТУРА

1. Пестициды в СССР и за рубежом / В.А. Каспаров, М.Я. Пушина, Е.В. Кукина и др. // Агрохимия. - 1990. - N 3. - С. 140 - 152.
2. Справочник по пестицидам: Гигиена применения и токсикология / Сост. Л.К. Седокур; Под ред. А.В. Павлова. - Киев: Урожай, 1986. - 432 с.
3. Юданова Л.А. Пестициды в окружающей среде : Аналит. обзор. - Новосибирск, 1989. - 140 с.
4. Калоянова-Симеонова Ф. Пестициды. Токсическое действие и профилактика. - М.: Медицина, 1980. - 304 с.
5. Соколов М.С. Контроль опасности пестицидов для здоровья человека в окружающей среде // Профилактическая токсикология. - М., 1984.- Т. 2, Ч. 1. - С. 163 - 173.
6. Каган Ю.С. Общая токсикология пестицидов. - Киев: Здоровья, 1981. - 176 с.
7. Шицкова А.П., Рязанова Р.А. Гигиена и токсикология пестицидов. - М.: Медицина, 1975. - 191 с.
8. Золотникова Г.П. Охрана здоровья детей и подростков в связи с применением пестицидов в народном хозяйстве // Гигиена и санитария. - 1990. - N 5. - С. 59 - 62.
9. Пестициды и здоровье / Кубан. мед. ин-т; Ред. С.Х. Николов. - Краснодар, 1989. - 141 с.
10. Антонович Е.А. Проблемы гигиены питания в связи с химизацией сельского хозяйства // Проблемы гигиены и токсикология пестицидов. - Киев, 1981. - Ч. 1. - С. 26 - 33.
11. Фоменко Т.Н. Бесконтрольный контроль? // Защита растений. - 1990. - N 4. - С. 7 - 8.
12. Унифицированная система / Ю.А. Кучак, Л.Н. Иванова, З.Л. Волощенко и др. // Там же. - 1990. - N 4. - С. 5 - 7.
13. Лысенко Н.Н. Нужна экологическая экспертиза // Там же. - 1990. - N 4. - С. 3 - 4.
14. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Ред. П. Кальвода и др. - М.: Химия, 1990. - 238 с.
15. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - М.: Госхимкомиссия при МСХ СССР, 1976. - Ч. 7. - 99 с.
16. То же. - Там же, 1977. - Ч. 8. - 192 с.
17. То же. - Там же, 1979. - Ч. 9. - 289 с.
18. То же. - Там же, 1980. - Ч. 10. - 117 с.
19. То же. - Там же, 1981. - Ч. 11. - 306 с.
20. То же. - Там же, 1982. - Ч. 12. - 301 с.
21. То же. - Там же, 1983. - Ч. 13. - 262 с.
22. То же. - Там же, 1984. - Ч. 14. - 349 с.
23. То же. - Там же, 1985. - Ч. 15. - 283 с.
24. То же. - Там же, 1987. - Ч. 16 (1). - 276 с.
25. То же. - Там же, 1987. - Ч. 16 (2). - С.277 - 579.
26. То же. - Там же, 1988. - Ч. 17. - 369 с.
27. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М.А. Клисенко. - М.: Колос, 1977. - 367 с.
28. То же. - М.: Медицина, 1984. - 256 с.
29. Клисенко М.А., Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов. - Киев: Здоровья, 1983. - 248 с.

30. Козлова Е.Ю., Кобрина В.Н. Методы определения остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и окружающей среде: Обзор // Изв. СО АН СССР. - 1990. - Вып. 3. - С. 11 - 19.
31. Mass Spectrometry and NMR Spectrometry in Pesticide Chemistry / Ed. R. Haque, F.J. Biros. - N.Y., London: Plenum Press, 1974. - 348 p.
32. Wayne R.S., Stockton G.W., Wilson L.A. Phosphorus-31 NMR : manufacturing control and product composition of phosphate pesticides. // Pestic. Chem.: Hum. Welfare Environ., Proc.Int. Congr.Pestic.Chem., 5th, 1982 / Ed. Miyamoto Junshi, Kearney Philip C. - Oxford: Pergamon, 1983. - Vol. 4. - P. 381 - 384.
33. Osterdak R., Kadaba P.K. Application of nuclear double resonance technique for detection of pesticide in water at low concentrations // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1982. - Vol. 28, N 5. - P. 513 - 518.
34. Жемчужин С.Г., Горобец Р.П. Иммунохимические методы анализа пестицидов и регуляторов роста растений // Агрохимия. - 1990. - N 1. - С. 149 - 155.
35. Жемчужин С.Г., Момотенко В.А. Люминесцентные методы анализа пестицидов и регуляторов роста растений // Агрохимия. - 1991. - N 1. - С. 139 - 151.
36. Takeda Mitsuhary. Current situation of pesticide instrumental analysis .2. High-perfomance liquid chromatography // Shokubutsu Boeki. - 1985. - Vol. 39, N 1. - P. 26 - 33.
37. Muszkat L., Aharonson N .High-perfomance liquid chromatography [of pesticides] // Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul. - 1986. - N 14. - P. 95 - 131.
38. HPLC in Food Analysis / Ed. R. Macrae. - N.Y.: Academic Press, 1986. - 502 p.
39. Hermann B.W., Seiber J.N. Glass capillary gas chromatography of pesticides // Chromatogr. Sci. - 1981. - Vol. 15. - P. 175 - 202.
40. Zweig G. Capillary column gas chromatography of pesticides // Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul. - 1986. - N 14. - P. 75 - 93.
41. Application of new mass spectrometry techniques in pesticide chemistry / Ed. J.D. Rosen. - John Wiley and Sons, Inc., 1987. - 264 p. - (Chemical Analysis, Vol.91).
42. Middleditch B.S., Missler S.R., Hines H.B. Mass spectrometry of priority pollutants. - N.Y., L.: Plenum Press.,1981. - 308 p.
43. Holland P.T. Mass spectrometry determination of pesticide residues // Pure and Appl. Chem. - 1990. - Vol. 62, N 2. - P. 317 - 336. - (IUPAC Reports on Pesticides (25)).
44. Супин С.Г., Систер Ю.Д., Козлова И.В. Полярографические методы анализа пестицидов // Проблемы аналитической химии. Т. 2. Методы анализа пестицидов. - М.: Наука, 1972. - С. 58 - 61.
45. Новые направления в полярографическом методе. - Кишинев: Штиинца, 1975. - С. 165 - 180.
46. Osteryoung J., Whittaker J.W., Smith M.R. The electroanalysis of economic poisons // Anal. Chem. Symp. Ser. - 1980. - Vol. 2. Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry. - Amsterdam, 1980. - P. 413 - 422.
47. Volke J., Slamnik M. Pesticide analysis. Polarography and related methods // Pesticide Analysis / Ed. K.G. Das. - N.Y.: Dekker, 1981. - P. 175 - 202.
48. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. - М.: Мир, 1987. - 429 с.
49. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справ. изд. - М.: Колос, 1983. - 304 с.
50. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1983. - 328 с.
51. А.с. 1343336 СССР, МКИ G 01 N 27/48. Способ полярографического определения инсектицидов / В.А. Чернова, В.В. Порталенко, В.Н. Майстренко. и др. - Оpubл. в Б.И., 1987. - N 37.

52. А.с. 1357821 СССР, МКИ G 01 N 27/48. Способ полярографического определения инсектицидов / В.А. Чернова, В.В. Порталенко, А.А. Поздеева и др. - Оpubл. в Б.И., 1987. - N 45.
53. Кавецкий Е.Н., Лесовая В.А. Полярографическое определение каунтера на вращающемся платиновом электроде // 4-я Всесоюз. конф. по аналит. химии орган. соед., Москва, 1980. - М., 1979. - С. 106.
54. Khan M.Sh. An electrolytic reduction method for the determination of fenitrothion and methyl parathion // Pakistan J. Sci. and Ind. Res. - 1988. - Vol. 31, N 1. - P. 20 - 22.
55. Карагеоргиев Д. Полярографическое определение остатков пестицидов в плодах. 2. Электрохимическое поведение этилентиокарбамида, диталимфоса и додина на капаящем ртутном электроде // Градин. и лозар. наука. - 1981. - Т. 18, N 4. - С. 3 - 8 (болг.).
56. Hernandez Mendez J., Carabias Martinez R., Rodriguez Gonzalo E. Electroanalytical study of the pesticide Guthion // J. Electroanal. Chem. - 1988. - Vol. 244, N 1 - 2. - P. 221 - 233.
57. Electroanalytical studies of the pesticide Menazon and its hydrolysis products / J. Hernandez Mendez, R. Carabias Martinez, Lopez M.E. Gonzalez et al. // Anal. Chim. Acta. - 1985. - Vol. 176. - P. 121 - 131.
58. Избирательное определение пестицидов фербам, марбам и цирам методом вольтамперометрии с быстрой разверткой потенциала: Деп. рукопись / Л.Г. Шайдарова, Абу Ун Умар, Н.А. Улахович и др.; Казан. ун-т. - Казань, 1990. - 8 с. - (Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 21.03.90 N 207-хп90).
59. Улахович Н.А., Будников Г.К., Фомина Л.Г. Экспрессное определение остаточных количеств фунгицидов на растениях методом анодной вольтамперометрии с графитовым электродом // 5-я Всесоюз. конф. по аналит. химии орган. соед., Москва, 1984: Тез. докл. - М.: Наука, 1984. - С. 238 - 239.
60. Кавецкий В.Н., Андриенко Г.Г. Вольтамперометрическое определение азотсодержащих гетероциклических пестицидов в растениях, почве и воде природных водоемов // Журн. аналит. химии. - 1986. - Т. 41, N 1. - С. 168 - 170.
61. Будников Г.К., Каргина О.Ю., Байрамова В.Р. Электроаналитическое применение процессов с гомогенным переносом электрона в системе комплекс металла - хлорорганический субстрат // Журн. аналит. химии. - 1987. - Т. 42, N 12. - С. 2146 - 2150.
62. Использование каталитических токов водорода комплексных соединений металлов с серосодержащими лигандами в экстракционной вольтамперометрии / Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, В.П. Фролова и др. // Журн. аналит. химии. - 1983. - Т. 38, N 11. - С. 1963 - 1968.
63. Экстракционно-вольтамперометрическое определение цинеба / Н.А. Улахович, Л.Г. Шайдарова, Абу Ун Умар и др. // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, N 7. - С. 1314 - 1318.
64. Поздеев Н.М. Разностный метод осциллографической полярографии. - Уфа: Изд. Башкир. фил. АН СССР, 1959. - 46 с.
65. Собина Н.А., Хейфец Л.Я., Романова Н.А. Применение разностной осциллополярографии для повышения чувствительности и точности определения органических соединений // 4-я Всесоюз. конф. по аналит. химии орган. соед. Москва, 1980: Тез. докл. - М., 1979. - С. 99.
66. Reddy S.J. Voltammetric analysis of some drugs, pesticides and semiconductor materials: Abstr. Plen. and Keynote Lect. and Posters ISM, Wiesbaden, 28 Aug.-1 Sept. 1989 // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 334, N 7. - P. 626.
67. Benadikova H., Popl M., Jakubickova V. Polarographic determination of some nitro group-containing pesticides // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1983. - Vol. 48, N 9. - P. 2636 - 2643.
68. Polak J. Determination of the pesticides dinoseb and DNOC in waters by differential pulse polarography // Chem. Listy. - 1983. - Vol. 77, N 3. - P. 306 - 310.

69. Differential pulse polarography of some herbicides derived from 2,4-D. 1. Nitration and polarographic behavior of the resulting nitro-derivatives / A. Lechien, P. Valenta, H.W. Nuernberg et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1981. - Vol. 306, N 1 - 2. - P. 150 - 155.
70. Differential pulse polarography of some herbicides derived from 2,4-D. 2. Determination of herbicide residues in irrigation waters / A. Lechien, P. Valenta, H.W. Nuernberg et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1981. - Vol. 306, N 2 - 3. - P. 156 - 160.
71. Voltammetric study with glassy carbon electrode of the pesticides fenthion and fenitrothion / Mendez J. Hernandez, Martinez R. Carabias, Dominguez F. Becerro et al // *Port. Electrochim. Acta.* - 1987. - N 5 (Sept). - P. 135 - 146.
72. Katagi Toshiyuki, Mikami Nobuyoshi, Matsuda Tadashi. Electrochemical simultaneous analysis of fenitrothion and its metabolites // *J. Pestic. Sci.* - 1989. - Vol. 14, N 1. - P. 79 - 83.
73. Determinacion de cloridazona por polarografia diferencial de impulsos / Altuna A. Goicolea, A.A. Arranz Garsia, R.J. Barrio Diez-Caballero et al. // *An. quim. Real. soc. esp. quim. B.* - 1987. - Vol. 83, N 2. - P. 197 - 202.
74. Hernandez Mendez J., Carabias Martinez R., Rodriguez Gonzalo E. Analytical and mechanistic aspects of the polarographic reduction of the herbicide pyrazon // *Electroanalysis (N.Y.)* - 1990. - Vol. 2, N 5. - P. 389 - 396.
75. Nangniot P., Berlemont-Frennet M., Zenon-Roland L. Determination of pyridate traces by pulse polarography // *Bull. Rech. Agron. Gembloux.* - 1981. - Vol. 16, N 4. - P. 335 - 341.
76. Study of the conditions for the determination of metamitron by differential pulse polarography / V.J.F. Arranz, A.A. Goicolea, D.-G.R.J. Barrio et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1989. - Vol. 333, N 3. - P. 218 - 220.
77. Determination of some s-triazine pesticides by differential pulse polarography / M. Stastny, H. Benadikova, J. Nepozitek et al. // *Sb. VSCHT Praz.* - 1982. - Vol. H17. - P. 69 - 85.
78. Lippolis M.T., Concialini V. Differential pulse polarographic determination of the herbicides atrazine, prometryne and simazine // *Talanta.* - 1988. - Vol. 35, N 3. - P. 235 - 236.
79. Batley G.E., Afgan B.K. Voltammetric analysis of some carbamate pesticides // *J. Electroanal. Chem.* - 1981. - Vol. 125, N 2. - P. 437 - 445.
80. Polarographic determination of pirimicarb / P. Yanez-Sedeno, J. Manuel de Villena, J.M. Pingarron et al. // *Anal. Chim. Acta.* - 1990. - Vol. 234. - P. 309 - 313.
81. Yanez-Sedeno P., Pingarron J.M., Polo Diez L.M. Determination of methylviologen (Paraquat) by differential pulse polarography // *Microchim. Acta.* - 1985. - Vol. 3, N 3 - 4. - P. 279 - 287.
82. Polak J., Volke J. Stanoveni bipyridylovych herbicidu metodou diferenčni pulsní polarografie // *Chem. Listy.* - 1983. - Vol. 77, N 11. - P. 1190 - 1195.
83. Polarographisches Verhalten von Pesticiden mit Organohalogenbindungen / H. Jehring, Chevallier-Haaf U.de la, A. Meyer et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1989. - Bd 332, N 8. - S. 890 - 897.
84. Fayyad M., Alawi M., Issa I. Differential pulse polarographic determination of organochlorine pesticides // *Anal. Lett.* - 1989. - Vol. 22, N 8. - P. 1939 - 1959.
85. Вольтамперометрия 2-диметиламино-1,3-бис(фенилсульфонилтио)пропана в водно-этанольных и диметилформамидных растворах / В.В. Порталенко, В.А. Чернова, А.А. Поздеева и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1987. - Т. 42, N 12. - С. 2236 - 2240.
86. Concialini V., Lippolis M.T., Galletti G.C. Preliminary studies for differential pulse polarographic determination of a new class of herbicides : sulfonylureas // *Analyst (London).* - 1989. - Vol. 114, N 12. - P. 1617 - 1619.
87. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Сов. энцикл., 1988. - Т.1. - С. 810.
88. Каплан Б.Я. Импульсная полярография. - М.: Химия, 1978. - 240 с.
89. CRC Handbook series in organic electrochemistry / Ed. L. Meites, P. Zuman. - O-Cleveland: CRC Press Ins. - Vol. 1-4.

90. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. - М.: Химия, 1974. - С. 322 - 350.
91. Bersier P.M., Bersier J. Applied polarography and voltammetry of organic compounds in practical day-to-day analysis. Part 2 // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 16, N 2. - P. 81 - 128.
92. Wong D.K.J., Eving A.G. Anodic stripping voltammetry at mercury films deposited on ultrasmall carbon-ring electrodes // Anal. Chem. - 1990. - Vol. 62. - P. 2697 - 2702.
93. Udisti R., Riccardi G. Determination of gallium traces by differential pulse anodic stripping voltammetry // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 331, N 1. - P. 35 - 38.
94. Нейман Е.Я., Драчева Л.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия // Журн. аналит. химии. - 1990. - Т. 45, N 2. - С. 222 - 236.
95. Bersier P.M., Bersier J. Applied polarography and voltammetry of organic compounds in practical day-to-day analysis. Part 1. Applied polarographic and voltammetric techniques // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 16, N1. - P. 15 - 79.
96. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир, 1980. - 278 с.
97. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия, 1988. - 239 с.
98. Peng T., Lu R. Study of cathodic stripping voltammetry for determination of some dithiodialkylphosphoric acid pesticides // Huanjing Kexue Xuebao. - 1981. - Vol. 1, N 4. - P. 285 - 292.
99. Stepnik-Swiatek B., Kublik Z. Determination of traces of dialkyldithiocarbamate pesticides in natural samples by cathodic stripping voltammetry: Abstr. Plen. and Keynote Lect. and Posters ISM, Wiesbaden, 28 Aug. - 1 Sept. 1989 // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 334, N 7. - P. 626.
100. Электроаналитическая химия серо- и фосфорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды / В.Н. Майстренко, В.В. Порталенко, В.А. Чернова и др. // 14-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Реф. докл. и сообщ. - М., 1989. - Т. 2. - С. 465.
101. Procopio J.R., Escribano M.T.S., Hernandez L.H. Determination of thiram in water and soils by cathodic stripping voltammetry based on adsorptive accumulation // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 331, N 1. - P. 27 - 29.
102. Benadikova H., Kalvoda R. Adsorptive stripping voltammetry of some triazine- and nitro group containing pesticides // Anal. Chem. - 1984. - Vol. A17, N 13. - P. 1519 - 1531.
103. Borque C.L., Duguay M.M., Gautreau Z.M. The determination of reducible pesticides by adsorptive stripping voltammetry // Int. J. Environ. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 37, N 3. - P. 187 - 197.
104. Hernandez P., Lorenzo E., Hernandez L. Determination of azinphos-methyl by adsorptive stripping voltammetry // Anal. Chim. Acta. - 1990. - Vol. 238, N 2. - P. 383 - 387.
105. Carabias Martinez R., Becerro Dominguez F., Hernandez Mendez J. Electrochemical determination of diazinon : differential pulse polarography and adsorptive stripping voltammetry // Port. Electrochim. Acta. - 1989. - N 7 (March). - P. 55 - 58.
106. Differential-pulse adsorptive stripping voltammetry of the herbicides metamitron and isometiozine / M.A. Goicolea, J.F. Arranz, R.J. Barrio et al. // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1991. - Vol. 339, N 3. - P. 166 - 168.
107. Определение бенсултапа в поверхностных водах и картофеле методом инверсионной вольтамперометрии / В.В. Порталенко, В.А. Чернова, В.Н. Майстренко и др. // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, N 6. - С. 1130 - 1133.
108. Экстракционно-инверсионно-вольтамперометрическое определение цирама в объектах окружающей среды и продуктах сельского хозяйства / Н.А. Улахович, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников и др. // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, N 2. - С. 346 - 350.
109. Voltammetric determination of linuron at a carbon-paste electrode modified with sepiolite / P. Hernandez, J. Vicente, M. Gonzalez et al. // Talanta. - 1990. - Vol. 37, N 8. - P. 789 - 794.

110. Stara V., Kopanica M. Some remarks concerning polarographic determination of sulphur-containing herbicides // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1984. - Vol. 49, N 5. - P. 1282 - 1288.
111. Миляев Ю.Ф., Григорьев В.И. Использование ЭВМ в инверсионной вольтамперометрии при выделении аналитического сигнала малой амплитуды // Журн. аналит. химии. - 1990. - Т. 45, N 11. - С. 2274 - 2276.
112. Anderson J.L., Chesney D.J. Liquid chromatographic determination of selected carbamate pesticides in water with electrochemical detection // Anal. Chem. - 1980. - Vol. 52, N 13. - P. 2156 - 2161.
113. Жданов С.И., Заринский В.А., Салихджанова Р.М.-Ф. Аналитические возможности современной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. - 1982. - Т. 37, N 9. - С. 1682 - 1702.
114. Meyer A., Henze G. Untersuchungen zur HPLC-Bestimmung von Pesticiden mit amperometrisch detektierbaren Hydroxylgruppen // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 332, N 8. - P. 898 - 903.
115. Yao S., Meyer A., Henze G. Comparison of amperometric and UV-spectrophotometric monitoring in the HPLC analysis of pesticides // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1991. - Vol. 339, N 4. - P. 207 - 211.
116. Albery W.J., Fleet B.B., Ana M.O. The determination of urea and carbamate herbicides using a wall jet electrode // J. Appl. Electrochem. - 1984. - Vol. 114, N 4. - P. 550 - 553.
117. Ubeda M.R., Escribano M.T.S., Hernandez L.H. Determination of Thiram by high-performance liquid chromatography with amperometric detection in river water and fungicide formulation // Microchem. J. - 1990. - Vol. 41, N 1. - P. 22 - 28.
118. Ternes W., Russel-Sinn H.A. Determination of 3-amino-1,2,4triazole (amitrole) in tissues with electrochemical detection by ion-pair high performance liquid chromatography // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1987. - Vol. 326, N 8. - P. 757 - 759.
119. Schussler W. Automatic measurement of some common herbicides by LC using simultaneous UV detection and electrochemical detection in series // Chromatographia. - 1989. - Vol. 27, N 9/10. - P. 431 - 435.
120. Chiavari G., Bergamini C. Determination of phenylurea herbicides by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromatogr. - 1985. - Vol. 346. - P. 369 - 375.
121. Electrochemical detection of phenylurea herbicides in liquid chromatography / M.W.F. Nielen, G. Koomen, R.W. Frei et al. // J. Liquid Chromatogr. - 1985. - Vol. 8, N 2. - P. 315 - 332.
122. Schussler W. Automatic measurement of bentazone and phenoxy acid herbicides by HPLC with three different detectors // Chromatographia. - 1990. - Vol. 29. - P. 24 - 30.
123. Mayer W.J., Greenberg M.S. Determination of some carbamate pesticides by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromatogr. - 1981. - Vol. 208, N 2. - P. 295 - 304.
124. Chesney D.J., Anderson J.L. Ultratrace high-performance liquid chromatographic determination of selected carbamate pesticides in water with electrochemical detection // 179th ACS Nat. Meet. Houston, Tex., 1980. Abstr. Pap. - Washington, D.C., s.a. - P. 299.
125. Microarray electrochemical flow detectors at high applied potentials and liquid chromatography with electrochemical detection of carbamate pesticides in river water / J.L. Anderson, K.K. Whiten, J.D. Brewster et al. // Anal. Chem. - 1985. - Vol. 57, N 7. - P. 1366 - 1373.
126. Von Nehring Q.G., Hightower J.W., Anderson J.L. Liquid chromatography with electrochemical detection and coulometric investigation of carbamate and urea pesticides // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 13. - P. 2777 - 2781.
127. Thomas M.B., Sturrock P.E. Determination of carbamates by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection using pulsed-potential cleaning // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 357, N 2. - P. 318 - 324.

128. Ngoviwatchai A., Johnson D. Pulsed amperometric detection of sulphur-containing pesticides in reversed-phase liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* - 1988. - Vol. 215, N 1 - 2. - P. 1 - 12.
129. Owens D.S., Sturrock P.E. Determination of triazine pesticides by high-performance liquid chromatography with swept-potential electrochemical detection // *Anal. Chim. Acta.* - 1986. - Vol. 188. - P. 269 - 274.
130. Krause R.T., Wang Yi. Oxidative detection of coulometrically reduced organo-nitro pesticides in reversed-phase high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr.* - 1988. - Vol. 459. - P. 151 - 162.
131. Smidt S., Mattuch J., Werner G. Electrochemical behavior of 2,4-diamino-1,3,5-triazines and their photolysis products // *Z. Chem.* - 1989. - Bd 29, N 7. - S. 239 - 242.
132. Ding Xiang Dong, Krull Ira S. Trace analysis for organothiophosphate agricultural chemicals by high-performance liquid chromatography - photolysis - electrochemical detection // *J. Agric. Food. Chem.* - 1984. - Vol. 32, N 3. - P. 622 - 628.
133. Fabrication and characterization of Kel-F-graphite composition electrode for general voltammetric applications / J.E. Anderson, D.E. Tallman, D.J. Chesney et al. // *Anal. Chem.* - 1978. - Vol. 50, N 8. - P. 1051 - 1056.
134. Hughes S., Johnson D.C. Triple-pulse amperometric detection of carbohydrates after chromatographic separation // *Anal. Chim. Acta.* - 1983. - Vol. 149. - P. 1 - 10.
135. Hughes S., Johnson D.C. Amperometric detection of simple carbohydrates at platinum electrodes in alkaline solutions by application of a triple-pulse potential waveform // *Anal. Chim. Acta.* - 1981. - Vol. 132. - P. 11 - 22.
136. Hughes S., Meschi P.L., Johnson D.C. Amperometric detection of simple alcohols in aqueous solutions by application of a triple-pulse potential waveform at platinum electrodes // *Anal. Chim. Acta.* - 1981. - Vol. 132. - P. 1 - 10.
137. Справочник по пестицидам / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан, К.В. Новожилов и др. - М.: Химия, 1976. - 328 с.
138. Шамшуринов А.А., Криммер М.З. Физико-химические свойства пестицидов: Справ. - 2-е изд. - М.: Химия, 1976. - 328 с.
139. Pesticide index : An index of chemical, common and trade names of pesticides and related crop-protection products / Ed. Hamish Kidd, Douglas Hartley. - Nottingham, Cambridge : The Roy. Soc. of Chemistry, 1989. - 1Y. - 258 p.
140. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1986 - 1990 годы. - М., 1987. - 204 с.
141. Экологические аспекты экспертизы изобретений (Справочник эксперта и изобретателя) / Н.Г. Рыбальский, О.Л. Жакетов, А.Е. Ульянова и др. - М.: ВНИИПИ, 1989. - Т. 1. - С. 389 - 399.
142. Химический энциклопедический словарь / Гл.ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Сов. энцикл., 1983. - 792 с.
143. Ternes W., Russel H.A. Bestimmung des Herbizids Amitrol mit elektrochemischer Detektion und Ionpaar-Hochdruckflüssigkeit chromatographie // *Lebensmittelchem. und gerichtl. Chem.* - 1986. - Bd 40, N 1. - S. 22
144. Ternes W. Beiträge zur Weiterentwicklung der elektrochemischen Detektion und der Gelchromatographie in wässrigen Systemen zur Anwendung bei der Spurenanalyse hydrophiler Wirkstoffe: Diss. Dokt. Naturwiss. Fachber / Chem. Univ. Hannover. - 1985. - 117 S.
145. Analysis of pesticide residues in foods. XXXY111. Surveillance of chlorinated phenoxy herbicides residues in imported agricultural crops in 1980 / Sekita Hiroshi, Sasaki Kumiko, Kawamura Youko et al. // *Eisei Shikensho Hokoku.* - 1982. - Vol. 100. - P. 193 - 194.
146. Polak J., Volke J. Polarografické stanovení triazinových herbicidů // *Cesk. Farm.* - 1983. - Vol. 32. - N 8. - P. 282 - 290.

147. Determination of parathion in the presence of paraoxon and p-nitrophenol by flow-injection analysis with amperometric detection / Mendez J. Hernandez, Martinez R. Carabias, Gonzalo E. Rodriguez et al. // Anal. Chim. Acta. - 1990. - Vol. 228, N 2. - P. 317 - 321.

148. Determination of the pesticides fenthion and fenitrothion by flow injection with amperometric detection / Mendez J. Hernandez, Martinez R. Carabias, Becerro Dominguez F. et al. // Anal. Chim. Acta. - 1988. - Vol. 209, N 1 - 2. - P. 205 - 212.

В.Н. Кобрина

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ
Путеводитель по литературным источникам

ВВЕДЕНИЕ

Для получения устойчивых урожаев необходимо применение интенсивных технологий возделывания сельскохозяйственных культур. Одной из мер интенсификации является использование химических средств защиты растений от сорняков, вредителей и болезней. В настоящее время невозможно обойтись без применения пестицидов, так как без них потери потенциального урожая достигают 50 %. Наибольшие потери наблюдаются в развивающихся странах, где не используются или недостаточно используются пестициды. В нашей стране ежегодные потери урожая от действия вредителей, болезней и сорняков составляют от 21 до 45 % [1].

Длительное использование пестицидов ведет к накоплению их в окружающей среде, что оказывает неблагоприятное воздействие на животных и человека, поэтому необходим постоянный контроль за содержанием пестицидов в пищевой продукции, кормах и объектах окружающей среды: в воде, почве, воздухе.

Мировой ассортимент пестицидов в настоящее время насчитывает около 1000 наименований. В нашей стране в 1990 г. Межведомственной государственной комиссией по химическим средствам защиты растений от вредителей, болезней и сорняков рекомендовано к использованию 667 пестицидов [2]. И этот ассортимент постоянно изменяется, так как одни пестициды запрещают использовать органы здравоохранения, к другим пестицидам появляются резистентные виды вредителей и сорняков, разрабатываются новые средства защиты растений.

Обязательным условием применения пестицидов является наличие методов, позволяющих контролировать их остаточные количества (ОК) в продукции, попадающей на наш стол. Во всех странах мира проводится нормирование ОК пестицидов в продовольствии и фураже. ОК не должны превышать регламентированных органами здравоохранения максимально допустимых уровней (МДУ). МДУ устанавливаются от нескольких долей миллиграммов до нескольких миллиграммов на килограмм продукта. В СССР были установлены наиболее жесткие по сравнению с другими странами нормативы по МДУ.

Для определения ОК пестицидов на уровне МДУ необходимо наличие достаточно точных и чувствительных аналитических методов. Собственно говоря, анализ ОК пестицидов является специфическим разделом аналитической химии. При определении ОК пестицидов в пищевых продуктах аналитик имеет дело со следовыми концентрациями органических веществ в матрице органической природы. Причем матрица может содержать как один, так и несколько пестицидов. Кроме того, от момента применения пестицида до сбора урожая происходят превращения исходного химического соединения, поэтому в пищевых продуктах наряду с исходными пестицидами могут присутствовать метаболиты, что еще больше усложняет задачу.

Используемые в настоящее время пестициды относятся к различным классам соединений: это галогенпроизводные алициклических и ароматических соединений, амины, нитросоединения, гетероциклические соединения, соединения фосфора, сульфиды, сульфоны, производные мочевины и карбаминовых кислот, металлорганические соединения, карбоновые

кислоты и др. По этой причине создать какую-либо общую схему анализа ОК пестицидов не представляется возможным.

Разнообразие определяемых пестицидов, сложный состав их смесей, мешающее влияние веществ, извлекающихся из матрицы одновременно с пестицидами, потребовали привлечения различных аналитических методов, комбинаций этих методов и самых разнообразных приемов из арсеналов инструментального анализа. Наряду с дорогостоящими инструментальными методами необходимы упрощенные дешевые методы анализа, позволяющие быстро определять качество продуктов в лабораториях, не имеющих сложных приборов и высококвалифицированного персонала.

Цель настоящего обзора - помочь исследователю, занимающемуся анализом пищевых продуктов на ОК пестицидов, разобраться во всей полноте литературы по этому вопросу, включая обзоры, методические указания, справочники по свойствам пестицидов и условиям их анализа и др.

1. СПРАВОЧНИКИ

Для разработки новых методов анализа, организации работ по определению ОК пестицидов необходимы справочники, в которых собрана информация о физико-химических и токсических свойствах, гигиенических нормативах, химических и торговых названиях и т.д.

Справочник физико-химических свойств пестицидов А.А. Шамшурина и М.З. Кримера [1.1] содержит таблицы, в которых пестициды расположены в алфавитном порядке по их химическим названиям, приведены синонимы, структурные и брутто-формулы действующих веществ пестицидов, молекулярные массы, температуры кипения и плавления, показатели преломления, плотность, растворимость, назначение и летальные дозы (ЛД₅₀). В справочнике собрана обширная коллекция пестицидов (1266) и приведено больше, чем где-либо, торговых названий и синонимов. К сожалению, в издании встречается значительное количество опечаток, особенно это касается величин молекулярных масс и брутто-формул.

В справочнике по пестицидам под ред. А.В. Павлова [1.2] для каждого пестицида написана небольшая статья, приведены токсикологические характеристики, гигиенические нормативы и некоторые другие сведения.

Справочник Н.Н. Мельникова с соавторами [1.3] построен так же, как и [1.2], но в нем приведены условия хранения, некоторые сведения о методах получения и определения ОК препаратов. Описано более 450 пестицидов, расположенных по группам в зависимости от их назначения, даны структурные формулы действующих веществ.

Регламенты безопасного применения пестицидов подробно изложены в справочнике А.А. Кравцова и Н.М. Голышина [1.4], указаны назначения препаратов, культуры, на которых они применяются, состав препаративных форм. Приведена таблица, где перечислены пестициды и все культуры для защиты которых они используются. Этой таблицей удобно пользоваться, когда анализируется пищевая продукция, не снабженная сертификатами. Подобная таблица опубликована и в книге Ю.А. Кучака с соавторами [1.5].

Следует упомянуть также справочники В.А. Санина и А.Ф. Грапова [1.6] и под ред. Л.И. Медведя [1.7]. Они построены так же, как [1.2, 1.3]: подробно описаны регламенты применения, токсикология, санитарно-гигиенические характеристики. В [1.7] в приложении помещена таблица с указанием отечественных литературных источников, описывающих методики определения ОК пестицидов.

Справочник "Пестициды" [1.8] включает наиболее новые сведения о средствах защиты растений, в том числе - раздел о перспективных пестицидах, описаны их свойства и области применения. В отличие от других справочников, он содержит раздел: "Требования, предъявляемые к пестицидам", и перечень всей нормативно-технической документации на пестици-

ды, разработанной в нашей стране (ГОСТы, технические условия), а также перечень заводов-изготовителей средств защиты растений.

Наиболее полные справочные данные по пестицидам представлены в английском издании The Agrochemicals Handbook [1.9]. В этом руководстве приведены сведения о 577 пестицидах (на отдельном листе для каждого пестицида информация представлена в следующем порядке:

Название

Химическая структура

Другие названия: общепринятые, торговые, систематические

Физические данные: t° пл., t° кип., растворимость и т.д.

Аналитические данные (с литературными ссылками): методы анализа выпускных форм и ОК в пище, воде, почве

Данные по применению

Данные о токсичности: различные гигиенические нормативы, информация о разложении пестицидов, специальные предупреждения, антидоты.

Справочник снабжен алфавитным указателем, включающим синонимы. В конце указателя помещен список и адреса фирм-изготовителей пестицидов.

Британский комитет защиты растений издает Руководство по пестицидам [1.10] с 1968 г. В 1987 г. опубликовано 8-е издание. Руководство представляет собой справочник, состоящий из двух частей. В ч. 1 описаны используемые в настоящее время пестициды, в ч. 2 - ранее использованные и отмененные в силу различных причин. Информация о каждом пестициде в 1-й части занимает 1 - 2 страницы. Структура информации следующая:

1. Номенклатура и сведения об открытии пестицида (литературные ссылки)

2. Свойства

3. Использование

4. Токсикология

5. Выпускные формы (очень подробно)

6. Анализ (ссылки на литературные источники, если методики опубликованы, фирменные материалы. Если таких данных нет, то указано, какой инструментальный метод может быть применен).

В ч. 1 приведены сведения о более чем 400 препаратах. В ч. 2 информация о пестицидах более краткая.

Обширный справочный материал по хроматографическим характеристикам удерживания представлен в руководстве J.M. Follweiler и J. Sherma [1.11]. Книга состоит из таблиц с хроматографическими характеристиками удерживания при использовании вариантов газовой и жидкостной колонной хроматографии и в тонких слоях сорбентов. Приведены неподвижные фазы, сорбенты, элюенты, способы детектирования и другие условия хроматографического анализа, даны ссылки на литературные источники и перечень необходимых для анализа хроматографических материалов, указаны фирмы-изготовители этих реактивов. Приложен каталог книг по хроматографии пестицидов.

Табулированные данные по газовой хроматографии пестицидов за 1970 - 1987 гг. приведены в книге W. Ebing [1.12]. В таблицах представлены рефераты 300 статей по определению ОК пестицидов в различных субстратах. Указаны литературные источники, названия веществ, интервалы определяемых концентраций, типы хроматографов, колонки, температурный режим, детекторы, специфические особенности методик. Имеются различные вспомогательные указатели.

В статье R. Sovljanski [1.13] описана классификация пестицидов по их токсичности при хранении и использовании, а также по анализу ОК в пищевых продуктах и воде.

Кроме рассмотренных изданий справочные сведения публикуются в сериале "Residue Review". В т. 10 [1.14] опубликована подборка физико-химических свойств гербицидов, в т. 20 [1.15] приведены таблицы растворимости 738 пестицидов в воде. В т. 103 [1.16] дан критический обзор констант Генри пестицидов, снабженный обширными таблицами.

К справочным можно также отнести шведское академическое издание под названием "Контроль за применением пестицидов и ОК пестицидов в пище" [1.17]. Книга представляет

собой каталог международных организаций, ассоциаций, программ и национальных органов, отвечающих за контроль пестицидов.

О каждой организации сообщается:

- | | |
|--|--|
| 1. Название организации (полное и сокращенное) | 4. Адреса региональных отделений |
| 2. Время основания | 5. Комитеты, эксперты, персонал, рабочие группы, члены |
| 3. Адрес штаб-квартиры | 6. Публикации |

Особо ценной информацией для аналитиков является перечень публикаций различных организаций.

Особо ценной информацией для аналитиков является перечень публикаций различных организаций.

2. МОНОГРАФИИ

Самой полной серией монографий по различным аспектам анализа пестицидов и их ОК являются издания "Academic Press" США "Методы анализа пестицидов и регуляторов роста растений". Редакторами этих монографий являются Г. Цвейг и И. Шерма [2.1]. Монографии издаются с 1963 г. до настоящего времени, всего вышло 16 томов.

В т. 1 включены обзорные статьи такие, как "Принципы анализа остатков пестицидов" (С.Н. van Middelem), "Лаборатория пестицидных остатков" (G. Zweig), "Спектрофотометрические методы" (H.F. Beckman, R.B. Bruce, D. MacDougal), "Газовая хроматография" (A. Bevenue), "Бумажная хроматография" (P. MacKinley), "Нейтронно-активационный анализ" (R.A. Schmitt), "Энзиматические методы" (T.E. Archer), "Анализ выпускных форм и остатков пестицидов в правительственных лабораториях" (R. Rollins), "Анализ ОК пестицидов в молочной и мясной продукции", "Статистическая оценка результатов и подготовка проб" (M.J. Garber), "Экстракция и очистка экстрактов" (W.W. Thornburg).

Т. 2 полностью посвящен методам определения ОК 46 инсектицидов, подробно описаны процедуры подготовки проб, методики анализа и обработка результатов.

В т. 3 включены методы определения 14 фунгицидов, нематоцидов, фумигантов.

В т. 4 помещены методы определения 28 гербицидов. По-видимому, в 1964 г., когда вышли 1 - 4 тома, они включали сведения о полном ассортименте применяемых в то время пестицидов. Эти 4 тома были частично переведены и вышли в 1967 г. на русском языке [2.2].

В т. 5 помещены статьи обзорного характера: "Тонкослойная хроматография" (J.J. Wise), "Полярографические методы" (P.T. Allen), "Принципы изучения метаболизма пестицидов" (J.J. Menn, R.P. Miskus) и другие, а также методики анализа 30 инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и регуляторов роста растений.

Т. 6 состоит из двух частей: ч. 1 часть посвящена газохроматографическому анализу, ч. 2 - методики анализа инсектицидов.

В т. 7 описано применение методов тонкослойной и жидкостной хроматографии.

В т. 8 - правительственный контроль за ОК пестицидов в пище и методы анализа ферромонов.

Т. 9 посвящен применению спектральных методов для анализа пестицидов: масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, флуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии. В этом томе помещена коллекция 480 ИК-спектров действующих веществ пестицидов.

Т. 10 содержит новые и дополнительные методики анализа 49 пестицидов.

В т. 11 описаны: автоматизированная лаборатория анализа пестицидов (D.A. Burns), применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (K.F. Ivie) и количест-

венной тонкослойной хроматографии. Во 2-й части тома даны методики анализа 13 новых пестицидов.

Т. 12 полностью посвящен применению ВЭЖХ и написан J.F. Lawrence.

Т. 13 включает синтетические пиретроиды.

В т. 14 описана современная аналитическая техника.

В т. 15 на современном уровне (1986 г.) рассмотрены принципы анализа ОК пестицидов, оценки результатов и официальных методов, правительственный контроль в США по пестицидам. Кроме того, опубликованы результаты исследований метаболизма пестицидов в животных и растениях (G.D. Paulson, J. Harvey).

Последний, т. 16 сериала вышел в 1988 г., он включает методы анализа новых инсектицидов, гербицидов, родентицидов, фумигантов, описаны последние достижения в анализе пиретроидов.

В 1980 г. Американское химическое общество выпустило монографию "Аналитическая методология пестицидов" под редакцией J. Harvey и G. Zweig [2.3]. Эта монография содержит оригинальный материал по таким вопросам, как электрохимическое детектирование остатков пестицидов, разделенных с помощью жидкостной хроматографии, флуоресцентное маркирование пестицидов для ВЭЖХ-анализа, количественная ТСХ пестицидов *in situ*, иммунохимическая технология анализа пестицидов, применение ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Обширный материал по применению жидкостной хроматографии содержат монографии под редакцией J.F. Lawrence [2.4 - 2.5].

Интересна монография "Анализ остатков пестицидов" из серии "Аналитическая химия и ее применения", т. 58, под ред. Н.А. Моисе [2.6]. В ней описаны методы определения различных групп пестицидов с применением ГЖХ, ТСХ и ВЭЖХ. Гл. 2 посвящена выбору детекторов для ГХ-анализа ОК пестицидов - этот чрезвычайно важный вопрос очень мало освещен в литературе. В гл. 10 рассмотрены вопросы правительственного контроля в области анализа ОК пестицидов и мониторинговых исследований.

Следует упомянуть также о монографиях под редакцией R.L. Grob [2.7, 2.8], в которых описано применение ГХ для анализа пестицидов: под ред. R.F. Gould [2.9] - идентификация пестицидов на уровне ОК; под ред. J.D. Rosen [2.10] - применение масс-спектрометрии в химии пестицидов и книгу S. Khan "Пестициды в окружающей среде" [2.11].

Ценные сведения можно найти в материалах IV Международного конгресса по химии пестицидов в Цюрихе в 1979 г. [2.12]. В гл. 5 рассмотрены процессы разложения пестицидов: окислительные и гидролитические механизмы, реакции конъюгации с сахарами и аминокислотами, влияние света, озона и почвенной среды. Гл. 6 "Остатки пестицидов" содержит много материалов по повышению точности, воспроизводимости и достоверности результатов определения ОК пестицидов, приведены примеры межлабораторных исследований, представлена Канадская программа проверки стандартов для анализа ОК пестицидов.

На русском языке наиболее полный справочный, обзорный и методический материал представлен в монографиях М.А. Клисенко и Л.Г. Александровой [2.13, 2.14].

В монографии [2.13] приведен справочный материал по физико-химическим свойствам пестицидов, количественные данные по растворимости в воде и 6 органических растворителях, описаны закономерности экстракции пестицидов из различных матриц, приведены коэффициенты распределения в различных растворителях, молярные коэффициенты поглощения пестицидов в УФ-области спектра. Описан отбор и подготовка проб, а также применение фотометрических и хроматографических методов. Данные об организации контроля, этапах и методах определения ОК пестицидов, а также большое количество методического материала содержит монография [2.14].

Электрохимическим методам определения пестицидов посвящена монография под ред. Р. Кальвода [2.15]. В ней описаны полярографические методы анализа и определение пестицидов с помощью электрохимических детекторов после хроматографического разделения.

Монографии [2.16 - 2.19] представляют скорее исторический интерес, так как приведенный в них материал уже устарел.

Некоторые частные вопросы можно найти в материалах 1 Всесоюзного семинара по газохроматографическому анализу остатков пестицидов, Минск, (1972 г.) и 2-го Всесоюзного совещания по исследованию остатков пестицидов, Таллинн (1971 г.) [2.20 - 2.21].

3. ОБЗОРЫ

Обзоры по методам определения ОК пестицидов регулярно публикуются в периодическом издании *Residue Reviews*. Этот сборник обзоров начал выходить в 1964 г. под ред. F.A. Gunther и выходил вплоть до 1986 г., за эти годы опубликовано 97 выпусков. После смерти первого редактора издание с 98-го выпуска было продолжено под названием *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* под ред. G.W. Ware. В настоящее время всего выпущено 115 томов этих обзоров.

В сборниках обзоров помещены статьи, касающиеся применения различных инструментальных методов для определения ОК пестицидов: полярографии [3.1, 3.2], тонкослойной хроматографии [3.3 - 3.5], масс-спектрометрии [3.6], флуориметрии [3.7 - 3.9], нейтронно-активационного анализа [3.10]. Методам подготовки проб для определения остатков пестицидов посвящены обзоры [3.11 - 3.13]. Большое внимание уделяется в обзорах анализу различных видов продовольствия [3.14 - 3.22].

Кроме того в сборниках опубликованы большие обзоры по отдельным пестицидам: методы получения, применения, метаболизм, токсикология и анализ. Так, т. 37 (1971 г.) полностью посвящен фосфамидону, т. 39 (1971 г.) - хлорбензилатам и хлорпропилатам, т. 41 (1972 г.) - бромфосу, т. 51 (1974 г.) - диазинону и азинфосметилу, т. 60 (1976 г.) - сумитиону, т. 77 (1981 г.) - линурону и монолинурону, т. 79 (1981 г.) - соединениям трифенилолова, т. 80 (1981 г.) - карбарилу, в т. 104 (1988 г.) помещены обзоры по 12 хлорорганическим пестицидам и нескольким карбаматам.

Направления исследований в аналитической химии определения остатков пестицидов, оценка и критерии выбора применяемых методов, выбор подтверждающих тестов, концепция образцовой лабораторной практики сформулированы в обзорах М.А. Клисенко [3.23] и T.R. Roberts [3.24] и сообщениях комиссии ИЮПАК по пестицидам [3.25 - 3.29].

Методы извлечения ОК пестицидов и подготовка проб освещены в обзорах Ф.П. Вайнтрауба и Г.Ф. Вылегжаниной [3.30], Т.М. Петровой [3.31], W. Specht и M. Tillkes [3.32]. В обзоре [3.32] описаны подробные схемы очистки экстрактов, приведены данные по элюции из форколонок более 400 пестицидов, метаболитов и других загрязнителей среды, указаны детекторы для последующего газохроматографического анализа.

Журнал "Analytical Chemistry" периодически публикует обзоры литературы по различным направлениям аналитической химии. Для определения ОК пестицидов особый интерес представляют статьи "Пища" [3.33] и "Пестициды" [3.34]. В последних дан обзор литературы за 5 лет (1984 - 1988 гг., 943 источника литературы)

Отмечено, что в мировой практике для определения ОК пестицидов, главным образом используются методы ГЖХ и ВЭЖХ, а для подтверждения результатов и идентификации - масс-спектрометрия. В газохроматографическом анализе продолжают оставаться основными набивные колонки, хотя и возрастает удельный вес капиллярных колонок. Наиболее широко применяются детекторы электронного захвата с источником Ni^{63} , азотно-фосфорный термоионный и пламенно-фотометрический детекторы. Появились сообщения и о новых типах детекторов: фотоионизационных, микроволновых плазменных и кондуктометрических.

Увеличивается объем применения методов ВЭЖХ. Большинство определений проводят на колонках с "обращенными фазами" и УФ-спектрофотометрическими детекторами. Одна-

ко все чаще появляются работы с использованием флуориметрических, электрохимических и кондуктометрических детекторов.

К указанным выше обзорам примыкают по тематике статьи D.H. Watson и B.G. Osborn, опубликованные в недавно начавшем выходить журнале "Food Science and Technology Today". Это обзоры по остаткам пестицидов и по анализу пестицидов в пищевых продуктах [3.35 - 3.36].

Успехам тонкослойной хроматографии в анализе многокомпонентных остатков пестицидов посвящен обзор J. Sherma [3.37], в котором рассмотрены способы нанесения проб, принципы выбора подвижных фаз, типы пластинок, способы проявления и идентификации, количественной оценки.

Достижения ВЭЖХ обобщены в обзорах М.А. Клисенко и Т.А. Макаrchук [3.38], D. Barcello [3.39] и Е.А. Hogendoorn [3.40].

В обзорах [3.41 - 3.42] изложена теория и практика иммунохимического анализа, приведены многочисленные примеры определения ОК пестицидов различных классов: хлорорганических, фосфорорганических, триазинов, карбаматов, пиретроидов. В работе [3.41] перечислены фирмы-производители тест-наборов для иммунохимического определения остатков пестицидов.

4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

Наряду с монографиями, обзорами, оригинальными статьями существуют издания, в которых собраны стандартизованные методики анализа, необходимые химикам-аналитикам для выполнения повседневных рутинных анализов. Эти издания отличаются подробным описанием подготовительных операций и аналитических процедур, включают перечни необходимых реактивов и оборудования.

В США таким настольным сборником методик является Руководство, издаваемое управлением по пищевым продуктам и лекарствам (Food and Drug Administration - FDA) [4.1], состоящее из двух томов.

В т. 1 даны таблицы с условиями анализа многокомпонентных смесей пестицидов различных классов и условиями их выделения из жиродержащих и не содержащих жиров продуктов. Описаны также тесты, подтверждающие результаты анализа. В т. 2 помещены методики определения отдельных пестицидов, расположенные в порядке предпочтения (если таких методик несколько).

Другим официальным руководством, включающим методики анализа ОК и выпускных форм пестицидов является издание ассоциации химиков-аналитиков, состоящих на государственной службе. Редактор этого издания S. Williams [4.2]. Последнее, 14-е издание этого Руководства вышло в 1984 г. Методики анализа различных веществ сгруппированы в разделах, в частности, раздел 6 включает анализ выпускных форм, раздел 29 определение ОК пестицидов и т.д. Все методики составлены по единому образцу:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Наименование пестицида и используемый метод | 5. Подготовка образца |
| 2. Статистическая информация | 6. Определение |
| 3. Приборы и реактивы | 7. Расчет |
| 4. Приготовление стандартов | 8. Литературная ссылка |

Подобные руководства были выпущены и в других странах: в Канаде [4.3 - 4.4], в Германии [4.5], в СССР [4.6 - 4.8].

Немецкое руководство состоит из четырех частей:

Отечественные руководства [4.6 - 4.8] выпускаются в виде отдельных сериальных изданий - сборников. Сборники издаются ротационным способом, малым тиражом и поэтому труднодоступны. Формат методик, помещенных в сборниках, схож с Руководством [4.2]. Дополнительно включен раздел: физико-химические свойства определяемых пестицидов, токсикологические характеристики и гигиенические нормативы (ПДК, МДУ, ДОК), если таковые существуют. Методические указания, включенные в сборники [4.6 - 4.8], апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками. Они предназначены для санэпидстанций и научно-исследовательских учреждений Минздрава, а также ветеринарных, агрохимических и контрольно-токсикологических лабораторий. Эти методики утверждаются Государственной санитарной службой и имеют такой же статус, как методы испытаний, включенные в Государственные стандарты.

К настоящему времени выпущено в свет 18 сборников методических указаний, в 1987 г. выпущен указатель методик, помещенных в этих сборниках [4.9]. Для разработчиков методов определения ОК пестицидов опубликованы "Единые требования к методикам..." [4.10].

5. ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Несмотря на большое количество монографий, обзоров, сборников методик, постоянно появляются публикации о разработках новых методов анализа, результатах исследований в области аналитической химии пестицидов. Это объясняется несколькими причинами: 1) вводятся в сельскохозяйственную практику новые пестициды, разработка методов анализа которых необходима; 2) предлагаются новые более совершенные методы анализа; 3) совершенствуется старая и разрабатывается новая аппаратура для инструментального химического анализа; 4) появляются новые реактивы и материалы, позволяющие усовершенствовать процедуры подготовки проб и анализа ОК пестицидов.

Рассмотрение всех текущих публикаций по методам определения ОК пестицидов в рамках одного обзора не представляется возможным, так как публикуются они во множестве различных журналов: аналитических, хроматографических, сельскохозяйственных, медицинских. По-видимому, в этом нет особой необходимости, так как монографии Г. Цвейга и И. Шерма [2.1] и обзоры [3.1 - 3.42] являются настоящими энциклопедиями, в которых собраны самые существенные и современные результаты исследований в области определения ОК пестицидов.

Ниже будут рассмотрены некоторые статьи, в которых освещены вопросы, нашедшие недостаточное отражение в литературе, описанной в предыдущих разделах.

В последние годы продолжено развитие иммуноферментных методов определения пестицидов [5.1 - 5.9]. Основы этого метода заложены еще в 60-х гг. [2.1, Т. 1]. Он чрезвычайно перспективен из-за его высокой чувствительности и уникальной избирательности. К сожалению, до настоящего времени метод слабо развивается из-за малой доступности реагентов для обнаружения пестицидов.

Подготовка образцов для определения ОК пестицидов является очень трудоемкой, может служить главным источником погрешности анализа, поэтому постоянно ведутся исследования, позволяющие оптимизировать этот процесс. Появление новых хроматографических материалов таких, как силикагели с привитыми алкильными радикалами C_{18} , гранулированные декстраны, позволило усовершенствовать методы очистки экстрактов пестицидов из про-

дуктов растительного и животного происхождения [5.11 - 5.15]. В работах [5.14 - 5.15] описано применение специальных одноразовых патронов (экстрелютов) с различными сорбентами для очистки экстрактов. Выпуск таких патронов в настоящее время налажен как за рубежом, так и в нашей стране.

Комиссия по пестицидам ИЮПАК рекомендует химикам-аналитикам при выборе методов анализа ОК пестицидов отдавать предпочтение тем методам, которые обеспечивают одновременное определение многокомпонентных остатков [3.26]. Это действительно важно, так как сельскохозяйственные растения в поле, как правило, обрабатываются композициями пестицидов различного назначения. Разработке таких методов посвящены статьи [5.16 - 5.23].

Совершенствуется аппаратура, применяемая для определения ОК пестицидов. В последние годы стали широко доступны колонки для капиллярной ГЖХ, применение капиллярных колонок позволяет повысить селективность и чувствительность при анализе ОК пестицидов [5.24 - 5.26].

Предлагаются нетрадиционные сочетания инструментальных методов для определения ОК пестицидов: жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [5.27], ВЭЖХ и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [5.28], жидкостной хроматографии с ГЖХ [5.29] и колориметрией [5.30]. Для повышения чувствительности определяют пестициды с помощью флуориметрического детектора, причем флуорогенная метка вводится непосредственно в процессе разделения в жидкостном хроматографе после колонки [5.31].

Разрабатываются новые типы детекторов и чувствительных элементов [5.32 - 5.35]. Эти последние работы представляют пока скорее познавательный, чем практический интерес.

Все чаще встречаются работы по использованию электрохимических детекторов [5.36 - 5.38].

В ряде случаев при необходимости определения ОК пестицидов следует отдавать предпочтение более дешевым методам, не требующим использования сложной аппаратуры, к таким методам, несомненно, относятся фотометрические и колориметрические. В последние годы, после некоторого перерыва, когда считалось, что эти методы устарели, вновь стали появляться публикации с описанием новых фотометрических методик определения пестицидов [5.39 - 5.48].

Мечтой потребителей сельскохозяйственной продукции, то есть всех нас, является приобретение индикаторной бумаги для определения пестицидов в пищевых продуктах непосредственно в торговых точках, в домашних условиях. Из-за большого разнообразия химических свойств применяемых пестицидов создание такой индикаторной бумаги представляется чрезвычайно трудным. Одним из первых шагов в направлении решения этой задачи можно считать работу [5.48]. Авторы этой работы для быстрого обнаружения и классификации пестицидов использовали бумажные ленты, пропитанные хромогенными реактивами: гидрохиноном, изатином, инулином и др. Растворы пестицидов после нанесения на ленты обрабатывали парами брома, растворами едкого кали и соляной кислоты и нагревали. В работе приведены таблицы окраски и даны пределы обнаружения 14 пестицидов.

Предложен также индикатор для полуколичественного определения карбарила в воде [5.49].

Следует отметить разработки автоматических систем анализа. В работе [5.50] описана автоматическая очистка экстрактов для анализа многокомпонентных остатков пестицидов в овощах. Автоматизированный процесс определения ОК пестицидов в овощах и фруктах, начиная с экстракции проб ацетоном, фильтрации, фракционирования фильтрата, концентрирования пробы, фракционирования концентрата и кончая газохроматографическим анализом, показан в работе [5.51].

Миникомпьютерная система обработки данных от 60 газовых и жидкостных хроматографов описана в работе [5.52]. Система осуществляет контроль функций приборов, хранение и анализ данных, построение графиков.

Фирмой "Carlo Erba" создана автоматическая газохроматографическая система для определения хлор-, фосфор- и азотсодержащих пестицидов [5.53]. Анализатор пестицидов для быстрых полевых испытаний на основе иммуноферментного обнаружения карбаматов, органофосфатов и тиофосфатов создала фирма "EnzyTec Inc.", США [5.54].

И наконец, следует отметить работы, в которых затрагиваются вопросы метрологического обеспечения определения остатков пестицидов [5.55 - 5.56].

ЛИТЕРАТУРА

Введение

1. Захаренко В.А. Экономическое обоснование уровня химизации земледелия // Химия в сел. хоз-ве. - 1980. - N 9. - С. 58 - 61.

2. Мартыненко В.И. Совершенствовать работу Госхимкомиссии // Защита растений. - 1991. - N 1. - С. 50.

Справочники

1.1. Шамшури А.А., Криммер М.З. Физико-химические свойства пестицидов: Справ. - М.: Химия, 1976. - 328 с.

1.2. Седокур Л.К. Справочник по пестицидам / Под ред. А.В. Павлова. - Киев: Урожай, 1986. - 432 с.

1.3. Справочник по пестицидам / Н.Н. Мельников и др. - М.: Химия, 1985. - 351 с.

1.4. Кравцов А.А., Голышин Н.М. Препараты для защиты растений. - М.: Колос, 1984. - 176 с.

1.5. Автоматическая система контроля за содержанием пестицидов в окружающей среде / Ю.А. Кучак и др. - Киев: Здоровья, 1985. - С. 50 - 51.

1.6. Санин В.А., Грапов А.Ф. Пестициды: Справ. - Киев: Техника, 1985. - 135 с.

1.7. Справочник по пестицидам / Под ред. Л.И. Медведя. - Киев: Урожай, 1977. - 375 с.

1.8. Пестициды: Справ. / В.И. Мартыненко и др. - М.: Агропромиздат, 1992. - 368 с.

1.9. The Agrochemicals Handbook. - Nottingham, England, 1987.

1.10. The Pesticide Manual / Ed. C.R. Worthing et al; The British Crop Protection Council. - 1987. - 8 Ed. - 1081 p.

1.11. Follweiler J.M., Sherma J. CRC Handbook of Chromatography Pesticides and Related Organic Chemicals. - Florida, USA: CRC Press, Inc., 1984. - V.1. - 360 p.

1.12. Ebing W. Gas-Chromatographie der Pflanzenschutzmittel 1-XV, 1970 - 1987. - Berlin, Hamburg: Paul Parey. - Реф.: РЖХим, 88, 190399.

1.13. Sovljanski R. Pesticidi, klasifikacije i propisi // Tehnika. - 1990. - T. 45, N 9. - 10. - S. 501 - 505.

1.14. Bailey G.W., White J.R. HERBICIDES: A compilation of their physical, chemical and biological properties // Residue Review. - 1965. - Vol. 10. - P. 97 - 122.

1.15. Reported solubilities of 738 chemicals in water / F.A. Gunter et al. // Residue Review. - 1968. - Vol. 20.

1.16. Suntio L.R. et al // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. - 1988. - Vol. 103. - P. 1 - 60.

1.17. Control of Pesticides Applications and Residues in Food. - Swedish Science Press, Uppsala, 1986. - 315 p.

Монографии

- 2.1. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators / Ed. G. Zweig, J. Sherma. - N.Y.: Academic Press. - 1963 - 1988. - Vol. 1-XV1.
- 2.2. Методы определения пестицидов / Под ред. Г. Цвейга. - М.: Химия, 1967. - 558 с.
- 2.3. Pesticide Analytical Methodology / Eds. J. Harvey, G. Zweig // ASC Symposium. Series 136. - Washington DC, 1980. - 406 p.
- 2.4. High-Performance Liquid Chromatography of Pesticides / Ed. J.F. Lawrence. - N.Y., 1982. - 246 p.
- 2.5. Liquid Chromatography in Environmental Analysis / Ed. J.F. Lawrence. - Clifton, USA, Humana Press, 1984. - 374 p.
- 2.6. Analysis of Pesticide Residues / Ed. H.A. Moyer. - A Wiley-Interscience Publication, USA, 1981. - 467 p.
- 2.7. Modern Practice of Gas Chromatography / Ed. R.L. Grob. - N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1985. - 302 p.
- 2.8. Chromatographic analysis of the Environment / Ed. R.L. Grob. - N.Y., 1975. - 734 p.
- 2.9. Pesticide identification at the residue level // Adv. in Chem. Series. - Washington DC, 1978. - P. 1 - 205.
- 2.10. Applications of New Mass Spectrometry Techniques in Pesticide Chemistry / Ed. J.D. Rosen. - N. Y.: Wiley-Interscience, 1987. - 264 p.
- 2.11. Khan S. Pesticides in the Environment. - Oxford: Elsevier, Amsterdam, 1980. - 240 p.
- 2.12. Advances in Pesticide Science / Ed. H. Geissbuehler. - Oxford, N.-Y., Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1979. - P. 3. - 835 p.
- 2.13. Клисенко М.А., Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов. - Киев: Здоров'я, 1983. - 248 с.
- 2.14. Методы определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М.А. Клисенко. - М.: Медицина, 1984. - 255 с.
- 2.15. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Под. ред. Р. Кальвода. - М.: Химия, 1990. - 238 с.
- 2.16. Майер-Бодэ Г. Остатки пестицидов. - М.: Мир, 1966. - 351 с.
- 2.17. Майер-Бодэ Г. Гербициды и их остатки. - М.: Мир, 1972. - 289 с.
- 2.18. Бевеню А. Методы анализа пестицидов. - М.: Химия, 1967. - 158 с.
- 2.19. Крамаренко В.Ф., Туркевич Б.М. Анализ ядохимикатов. - М.: Химия, 1978. - 260 с.
- 2.20. Материалы 1 Всесоюзного семинара по газохроматографическому анализу остатков пестицидов. - Минск, 1972.
- 2.21. Труды 2 Всесоюзного совещания по исследованию остатков пестицидов. Методы анализа. - Таллинн, 1971.

Обзоры

- 3.1. Gajan R.J. Applications of polarography for the detection and determination pesticides and their residues // Res. Rev. - 1964. - Vol. 5. - P. 91 - 118.
- 3.2. Gajan R.J. Recent developments in the detection and determination of pesticides and their residues by oscillographic polarography // Res. Rev. - 1964. - Vol. 6. - P. 136 - 161.
- 3.3. Conkin R.A. Thin-layer chromatography in the determination of pesticide residues // Res. Rev. - 1964. - Vol. 6. - P. 136 - 161.
- 3.4. Abbot D.C., Thomson J. The application of thin-layer chromatographic techniques to the analysis of pesticide residues // Res. Rev. - 1965. - Vol. 11. - P. 1 - 58.
- 3.5. Mendoza C.E. Analysis of pesticides by the thin-layer chromatographic-enzyme inhibition technique // Res. Rev. - 1972. - Vol. 43. - P. 105 - 144; Ibid. - 1974. - Vol. 50. - P. 43 - 72.

- 3.6. Biros F.J. Recent application of mass spectrometry and combined gas chromatography - mass spectrometry to pesticide residue analysis // Res. Rev. - 1971. - Vol. 40. - P. 1 - 64.
- 3.7. MacDougall D. The potential of fluorescence for pesticide residue analyses // Res. Rev. - 1964. - Vol. 5. - P. 119 - 129.
- 3.8. Bowman M., Beroza M. Spectrophotofluorescent and spectrophotophosphorescent data on insecticidal carbamates and analysis five carbamates in milk // Res. Rev. - 1967. - Vol. 17. - P. 23 - 33.
- 3.9. In situ fluorescence spectroscopy of pesticides and other organic pollutants / V.N. Mallet et al // Res. Rev. - 1975. - Vol. 59. - P. 21 - 50.
- 3.10. Guinn P., Shmitt R.A. Determination of pesticide residues by neutron-activation analysis // Res. Rev. - 1964. - Vol. 5. - P. 148 - 176.
- 3.11. Morley H.V. Adsorbents and their application to column cleanup of pesticide residues // Res. Rev. - 1966. - Vol. 16. - P. 1 - 28.
- 3.12. Wheeler W.B., Frear D.E.H. Extraction of chlorinated hydrocarbon pesticides from plant materials // Res. Rev. - 1966. - Vol. 16. - P. 86 - 102.
- 3.13. Khan S.U. Chemical derivatization of herbicide residues for gas liquid chromatographic analysis // Res. Rev. - 1975. - Vol. 59. - P. 21 - 50.
- 3.14. Frehse H. Special feature in the analysis of pesticide residues: Residue analysis and food control // Res. Rev. - 1964. - Vol. 5. - P. 1 - 20.
- 3.15. Henderson J.L. Insecticide residues in milk and dairy products // Res. Rev. - 1965. - Vol. 8. - P. 74 - 115.
- 3.16. Hilton H.W. Pesticides and food additives in sugar cane and sugar products // Res. Rev. - 1966. - Vol. 15. - P. 1 - 30.
- 3.17. Cummings J.G. Pesticides in total diet // Res. Rev. - 1966. - Vol. 16. - P. 30 - 45.
- 3.18. Gunter F.A. Insecticide residues in California citrus fruits and products // Res. Rev. - 1969. - Vol. 28. - P. 1 - 20.
- 3.19. Moore J.B. Terminal residues of pyrethrin-type insecticides and their synergists in food-stuffs // Res. Rev. - 1970. - Vol. 33. - P. 87 - 100.
- 3.20. Kaemmerer K., Buntenhotter S. The problem of residues in meat of edible domestic animals after application or intake of organophosphate esters // Res. Rev. - 1973. - Vol. 46. - P. 1 - 240.
- 3.21. Engst R., Schnaak W. Residues of dithiocarbamate fungicides and their metabolites on plant foods // Res. Rev. - 1974. - Vol. 52. - P. 45 - 68.
- 3.22. Jensen A.A. Chemical contaminants in human milk // Res. Rev. - 1983. - Vol. 89. - P. 1 - 128.
- 3.23. Клисенко М.А. Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды (главные направления развития) // Журн. анал. химии. - 1979. - Т. 34, N 7. - С. 1382 - 1401.
- 3.24. Roberts T.R. Current trends in pesticide residue analysis // Trends Anal. Chem. - 1985. - Vol. 4, N 1. - РЖХим, 86, 50375.
- 3.25. Development and evaluation of simplified approaches to residue analysis / V. Batora et al. // Pure and Appl. Chem. - 1981. - Vol. 53. - P. 1039 - 1049.
- 3.26. Bates J.A.R., Gorbach S. Production and evaluation of data on pesticide residues // Pure and Appl. Chem. - 1982. - Vol. 54. - P. 1361 - 1450.
- 3.27. Improved cost-effective approaches to pesticide residues analysis // Pure and Appl. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 8. - P. 1131 - 1152.
- 3.28. Ambrus A., Thier H.P. Application of multiresidue procedures in pesticide residues analysis // Pure and Appl. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 7. - P. 1035 - 1062.
- 3.29. Holland P.T. Mass spectrometric determination of pesticide residues // Pure and Appl. Chem. - 1990. - Vol. 62, N 2. - P. 317 - 336.

- 3.30. Вайнтрауб Ф.П., Вылегжанина Г.Ф. Извлечение пестицидов из растительных объектов и очистка экстрактов (обзор) // Материалы 1 Всесоюз. семинара по ГХ анализу остатков пестицидов. - Минск, 1972.
- 3.31. Петрова Т.М. Экстракция пестицидов из различных растений и почв // Агрохимия. - 1985. - N 6. - С. 107 - 111.
- 3.32. Specht W., Tillkes M. Gas-chromatographische Bestimmung von Ruckstanden an Pflanzenbehandlungsmitteln nach cleanup uber Gel-Chromatography and Mini-Kieselgel-Saulen-Chromatographie // Z. Anal. Chem. - 1985. Vol. 322, N 5. - P. 443 - 455.
- 3.33. Food / J.A. Jeransian et al. // Analyt. Chem. - 1985. - Vol. 57. - P. 223R.
- 3.34. Sherma J. Pesticides // Analyt. Chem. - 1987. - Vol. 59. - P. 18R - 31R; Ibid. - 1989. - Vol. 61. - P. 153R - 165R.
- 3.35. Watson D.H. Surveys for pesticide residues // Food Sci. and Technol. Today. - 1987. - Vol. 1, N 1. - P. 15 - 16. - Реф.: РЖХим, 88, 11p37.
- 3.36. Osborn B.G. Analysis of pesticides in food // Food Sci. and Technol. Today. - 1987. - Vol. 1, N 1. - P. 16 - 18. - Реф.: РЖХим, 88, 11p38.
- 3.37. Sherma J. Thin layer chromatography of pesticides // J. Planar Chromatogr. - 1991. - Vol. 4, N 1. - P. 7 - 14.
- 3.38. Клисенко М.А., Макаrchук Т.Л. Высокоэффективная жидкостная хроматография - перспективный метод определения остаточных количеств пестицидов // Агрохимия. - 1992. - N 1. - P. 139 - 158.
- 3.39. Barcello D. Review of liquid chromatography in environmental pesticide analysis // Chromatographia. - 1988. - N 10. - P. 928 - 935.
- 3.40. Application of HPLC column-switching in pesticide residue analysis / E.A. Hogendoorn et al. // Fres. J. Anal. Chem. - 1991. - Vol. 339, N 6. - P. 348 - 356.
- 3.41. Kaufmann B.M., Clower M. Immunoassay of pesticides // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1991, Vol. 74, N 2. - P. 239 - 247. - Реф.: РЖХим, 92, 10o394.
- 3.42. Van Emon J.M., Lopez-Avila V. Immunochemical methods for environmental analysis // Anal. Chem. - 1992. - Vol. 64, N 2. - P. 79A - 88A.

Методические указания

- 4.1. Food and Drug Administration (US). Pesticide Analytical Manual. - Washington, DC, 1985. - Vol. 1, 2.
- 4.2. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists / Ed. S. Williams. - Arlington, USA. - 14th ed. - 1984.
- 4.3. Canadian Manual on Analytical Methods for Pesticide Residues in Foods. - Ottawa, 1973.
- 4.4. Laboratory Manual for Pesticide Residue Analysis in Agricultural Products / Comp. R.B. Maybury. - Ottawa, 1980.
- 4.5. Manual of Pesticide Residue Analysis / DFG; Dt. Forschungsgemeinschaft, Pesticides Commiss; Eds. H.-P. Tier, H. Zeumer. - Weinheim a.o., VCH, 1987.
- 4.6. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - М.: Колос, 1971. - Ч. 5.
- 4.7. Методические указания по определению микроколичеств регуляторов роста в растительной продукции и объектах окружающей среды. - М.: Агропромиздат, 1986. - Ч. 1.
- 4.8. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - М.: Госхимкомиссия при МСХ СССР, 1976. - Ч. 7; 1977. - Ч. 8; 1979. - Ч. 9; 1980. - Ч. 10; 1981. - Ч. 11; 1982. - Ч. 12; 1983. - Ч. 13 и 14; 1984. - Ч. 15; 1985. - Ч. 16; 1986. - Ч. 17; 1987. - Ч. 18.
- 4.9. Указатель методик определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - М.: Госхимкомиссия при Госагропроме СССР, 1987.

4.10. Единые требования к методикам определения содержания остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. - М., 1979.

Оригинальные статьи

5.1. Newsome W.H. An enzyme-linked immunosorbent assay for metalaxyl in foods // J. Agr. and Food Chem. - 1985. - Vol. 33, N 3. - P. 528 - 530.

5.2. Fluorescence immunoassay in pesticide analysis / N.J. Seare et al // Anal. Proc. - 1986. - Vol. 23, N6. - P. 220.

5.3. Development of a sensitive enzyme-linked immunosorbent assay for the fungicide fenpropimorph / F. Jung et al // J. Agr. and Food Chem. - 1989. - Vol. 37, N 4. - P. 1183 - 1187.

5.4. Maslowska J., Owezarek A. Wykorzystanie enzymow z grupy hydrolaz w analizie chromatograficznej pestyzydow // Przem. Chem. - 1990. - Vol. 69, N 2. - P. 74 - 76.

5.5. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of the herbicide clomazone / F.K. Koppatschek et al // J. Agr. and Food Chem. - 1990. - Vol. 38, N 7. - P. 1519 - 1522.

5.6. Определение хлорсульфурина методом иммуноферментного анализа / А.В.Чигрин и др. // Химизация сел. хоз-ва. - 1990. - N 3. - P. 62 - 64.

5.7. Hinton D.M. Immunochemistry // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1989. - Vol. 72, N 1. - Реф.: 69. РЖХим, 90, 240418.

5.8. Экспресс-определение 2,4-Д методом поляризационного флюориммуноанализа / С.А. Еремин и др. // Вопр. мед. химии. - 1991. - Т. 37, N 6. - С. 90 - 95. - Реф.: РЖХим, 92, 70417.

5.9. Development of enzyme immunoassay for the detection of triazine herbicides / B. Dunbor et al. // J. Agr. and Food Chem. - 1990. - Vol. 38, N 2. - P. 433 - 437. - Реф.: РЖХим, 91, 20409.

5.10. Walters S.M. Clean-up techniques for pesticides in fatty foods // Anal. Chim. Acta. - 1990. - Vol. 236, N 1. - P. 77 - 82.

5.11. Goewie C.E., Hogendoorn E.A. Pre-column clean-up and liquid chromatographic determination of residues of N-methylcarbamate pesticides in extracts of total diet // J. Chromatogr. - 1987. - Vol. 404, N 2. - P. 352 - 358.

5.12. Luke B.C., Richards J.C. Recent advances in cleanup of fats by sweep co-distillation. Part 2. Organophosphorus residue // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1984. - Vol. 67, N 5. - P. 902 - 904.

5.13. Universal extraction/clean-up procedure for screening of pesticides by extraction ethyl acetate and size exclusion chromatography / A.H. Roos et al // Anal. Chim. Acta. - 1987. - Vol. 196. - P. 95 - 102.

5.14. Az extrelut kromatografias oszloptoltet alkalmazasa novenyvedoszer- maradokok / G. Karoly et al // Magy. Kem. Lapja. - 1985. - Vol. 40, N 11. - P. 484 - 487. - Реф.: РЖХим 86, 100380.

5.15. Use of prepacked cartridges in the clean-up of plant material in residual pesticide analysis // C. Bicchi et al // Chromatographia. - 1985. - Vol. 20, N 4. - P. 219 - 222.

5.16. High-performance liquid chromatography of s-triazines and their degradation products using ultraviolet photometric and amperometric detection / V. Pacakova et al. // J. Chromatogr. - 1988. - Vol. 442. - P. 147 - 155.

5.17. Chaput D. Simplified multiresidue method for liquid chromatographic determination of N-methyl carbamate insecticides in fruits and vegetables // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 71, N 3. - P. 542 - 546.

5.18. Agneesens R. Analysis of pesticide residues by high resolution gas chromatography // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. - 1984. - Vol. 7, N 9. - P. 533 - 536.

5.19. Prinsloo S.M., De Beer P.R. Gas chromatographic relative data for pesticides on nine packed columns // J Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 68, N 6. - P. 1100 - 1108.

- 5.20. Organophosphorus sulphides, sulfoxides and sulphones. Part 1. Determination of residues in fruit and vegetables by GLC / A.R.C. Hill et al. // *Analyst*. - 1984. - Vol. 109. - P. 483 - 487.
- 5.21. Simultaneous determination of insecticides, acaricides and fungicides by TLC / A. Neicheva et al. // *J. Chromatogr.* - 1990. - Vol. 509, N 1. - P. 263 - 269.
- 5.22. Sawyer L.D. Multiresidue methods (Interlaboratory studies) // *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 68, N 1. - P. 64 - 71.
- 5.23. Blaha J.J., Jacson P.J. Multiresidue method for quantitative determination of organophosphorus pesticides in foods // *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* - 1986. - Vol. 68, N 6. - P. 1095 - 1099.
- 5.24. Analysis of pesticide residues by high resolution gas chromatography / L. Zenon-Roland et al. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* - 1984. - Vol. 7, N 8. - P. 480 - 484.
- 5.25. Vargo C.R., Mosesman N.H. Optimizing pesticide analysis with capillary columns // *Pittsburgh. Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* - N. Y., 1990. - Реф.: РЖХИМ, 90, 24r357.
- 5.26. Tandem capillary gas chromatography in pesticide residue analysis / L.G.M.Th. Tuinstra et al. // *J. Chromatogr.* - 1987. - Vol. 395. - P. 307.
- 5.27. Combined LC/MS and its application in food science / D.E. Games et al. // *Chromatogr. and Mass Spectrom. Nutr. Scireux.* - Amsterdam, 1984. - P. 263 - 280. - Реф.: РЖХИМ, 85, 3p31.
- 5.28. Anwendung der HPLC/FTIR on-line-Kopplung zur Analyse von Carbamat-Pesticiden / S. Wachholz et al // *Fres. Z. Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 329, N 7. - P. 768 - 772.
- 5.29. Barcarolo R. Coupled LC-GC: A new method for the one-line analysis of organochlorine pesticide residues in fat // *J. High Resolut. Chromatogr.* - 1990. - Vol. 13, N 7. - P. 465 - 469.
- 5.30. Demchak R.J., Macconnell J.G. Normal-phase chromatography and post-column colorimetric detection of abameetin-8,9-oxide // *J. Chromatogr.* - 1990. - Vol. 511. - P. 353 - 358.
- 5.31. Wigfield Y.Y., Lanquette M. Simplified liquid chromatographic determination of glyphosate and metabolite residues in environmental water using post-column fluorogenic labelling // *Anal. Chim. Acta.* - 1990. - Vol. 233, N 2. - P. 311 - 314.
- 5.32. Wylie F.L. Pesticide residue analysis using gas chromatography with a new atomic emission detector // *JCP Inf. Newslett.* - 1989. - Vol. 15, N 7. - P. 404. - Реф.: РЖХИМ, 90, 14r361.
- 5.33. Driscoll J.N. Comparison of a new electrochemical detector for gas chromatographic analysis of pesticides with the electrolytic conductivity detector // *J. Chromatogr.* - 1984. - Vol. 302. - P. 269 - 276.
- 5.34. Лазерный оптико-акустический детектор для определения гербицидов методом газовой хроматографии / В.С. Дорофеев и др. // *Агрохимия*. - 1984. - N 8. - С. 116 - 121.
- 5.35. Paration antibodies on piezoelectric crystals / J. Ngeh-Ngwainbi et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1986. - Vol. 108. - P. 5444 - 5447.
- 5.36. Application de la detection electrochimique au dosage des residus de quelques insecticides carbamates par chromatographie liquide haute performance / M. Olek et al // *J. Chromatogr.* - 1985. - Vol. 325, N 1. - P. 239 - 247.
- 5.37. Chiavari G., Bergamini C. HPLC of carbonyl compounds as 2,4-dinitrophenylhydrazones with electrochemical detection // *J. Chromatogr.* - 1985. Vol. 346. - P. 369.
- 5.38. D.S. Owens, P.E. Sturrock. Determination of triazine pesticides by liquid chromatography with swept-potential electrochemical detection // *Anal. Chim. Acta*, 1986, Vol. 188. - P. 269 - 274.
- 5.39. Vaidya U.M., Banerjee S.C. Colorimetric determination of carbendazim // *Pesticides*. - 1984. - Vol. 18, N 3. - P. 17 - 18.
- 5.40. A new technique for measurement of carbon disulphide evolved in acid hydrolysis method for dithiocarbamate fungicides in formulations and residues / B.C. Verma et al // *Proc. Indian Nat. Sci Acad.* - 1986. - Vol. 52, N 6. - P. 1420 - 1427. - Реф.: РЖХИМ, 88, 3r405.
- 5.41. Determination of malation residues in eggs by the modified colorimetric method / P.V.V. Prasada Rao et al // *Pesticides*. - 1987. - Vol. 21, N 8. - P. 37 - 38.

- 5.42. Sunita S., Gupta V.K. Simple analytical method for organophosphorus pesticide determination and its application in plants // J. Indian Chem. Soc. - 1987. - Vol. 64, N 2. - P. 114 - 115.
- 5.43. Жемчужин С.Г., Кононова Л.Л. Фотометрическое определение флуазифоп-бутила ферригидроксаминатным методом // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, N 1. - С. 151 - 153.
- 5.44. Garcia S.F. Spectrofluorimetric determination of pesticide residue mixtures by isodifferential derivative spectroscopy // Analyst. Chem. - 1988. - Vol. 60, N 4. - P. 323 - 328.
- 5.45. Гантверг А.Н. Определение фенолов и некоторых пестицидов в рыбе колориметрическим методом // Гигиена и санитария. - 1988. - N 9. - С. 36 - 37.
- 5.46. Raju J., Gupta V.K. A new spectrophotometric determination of O,O-diethyo-p-nitrophenyl thiophosphate in plant material and soil // J. Indian Chem. Soc. - 1989. - Vol. 66, N 5. - P. 358 - 359. - Реф.: РЖХим, 1989, 23г467.
- 5.47. Spectrophotometric determination of isoproturon or metoxuron using p-dimethylaminobenzaldehyde / K.R. Raju et al // Analyst. - 1990. - Т. 115, N 4. - С. 455 - 457.
- 5.48. Qualitative tests for the identification of pesticides / K.L. Kanakalaksmi et al // Chem. Ind. News. - 1986. - Vol. 30, N 10. - P. 757 - 764.
- 5.49. Rathore H.S., Saxena S.H. The semi-quantitative determination of carbaryl in trace in water // Analyst. Lett. - 1990. - Vol. 23, N 1. - P. 93 - 118.
- 5.50. Gretch F.M., Rosen J.D. Automated sample cleanup for pesticide multiresidue analysis // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1987. - Vol. 70, N1. - P. 109 - 111.
- 5.51. Grady M.D., Lento H.G. Application of laboratory robotics to the Luke procedure residue screening in fruit and vegetable tissues // Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. - New Orleans, 1988. - Реф.: РЖХим, 88, 24г532.
- 5.52. Lebogne L.D. Use of chromatographic data handling system within a Pesticide research laboratory // Anal. Proc. - 1985. - Vol. 22, N 1. - P. 21 - 22.
- 5.53. Automatic GC system for evaluating pesticides // Prep. Foods. - 1989. - Vol. 158, N 12. - P. 126. - Реф.: РЖХим, 90, 19и260.
- 5.54. Pesticide analyzer: your ticket to fast field testing // Prep. Foods. - 1989. - Vol. 158, N 11. - P. 118.
- 5.55. Першикова М.В. Внутрिलाбораторный контроль качества определений остаточных количеств пестицидов // Метрология и стандартизация аналитических измерений: Тез. 2-й Сиб. конф. по метрологическому обеспечению аналит. методов в сел. хоз-ве, Новосибирск, 18 - 20 апреля 1990 г. - Новосибирск, 1990. - С. 165 - 166. - Реф.: РЖХим, 90, 23о388.
- 5.56. Пономарева О.Б., Пильников В.И. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержания пестицидов в объектах окружающей среды // Там же. - С. 169 - 172. - Реф.: РЖХим, 90, 24и922.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты (соли азотной кислоты) широко распространены в природе. Они содержатся в почве, воде, входят в состав растений, являются продуктами обмена веществ организма человека и животных. Естественное содержание метаболитов нитратов - нитритов в объектах окружающей среды невелико [1 - 3].

Химизация сельского хозяйства, связанная с применением минеральных азотсодержащих удобрений, привела к увеличению содержания нитратов в питьевой воде и растительных пищевых продуктах и, как следствие, к росту их нагрузки на организм человека с возникновением угрозы неблагоприятного воздействия на здоровье населения [3, 4].

Токсическое действие нитратов состоит, прежде всего, в развитии метгемоглобинемии за счет их метаболитов - нитритов, которая приводит к нарушению транспорта кислорода кровью, а также угнетению активности некоторых ферментных систем, принимающих участие в процессах тканевого дыхания. Кроме того, нитриты - предшественники высококанцерогенных веществ - нитрозосоединений [2 - 5].

Хотя количество острых отравлений нитратами невелико, однако интоксикация ими может характеризоваться тяжелым течением и заканчиваться смертью пострадавшего. При остром отравлении нитратами наблюдается цианоз (синюшность) губ, слизистых оболочек, ногтей, лица, боль в области живота, диспептические расстройства, головная боль, малоподвижность, одышка, в тяжелых случаях - потеря сознания, коматозное состояние. По своим клиническим проявлениям острая нитратная интоксикация напоминает токсическую форму пневмонии.

При хроническом воздействии субтоксических доз нитритов процент перехода гемоглобина в метгемоглобин возрастает в десятки раз, не достигая все-таки высокого уровня. В ответ на такое действие усиливается активность метгемоглобинредуктазы, которая катализирует восстановление метгемоглобина в гемоглобин. Устанавливается определенное равновесие. Содержание метгемоглобина поддерживается на уровне нескольких процентов от общего содержания гемоглобина, одновременно сохраняется напряженная функция детоксицирующей системы организма. При этом снижается стойкость организма к другим патогенным факторам - инфекционным, токсическим и пр. Гипоксическое состояние, которое возникает во всех тканях, обуславливает соответствующие изменения, наиболее выраженные в тех тканях, где происходит интенсивное деление клеток. Очевидно, именно этим и объясняется эмбриотоксическое и тератогенное действие нитратов [1 - 4].

Основные источники поступления нитратов в организм человека - растительные сельхозпродукты, прежде всего, свекла столовая, капуста белокочанная, картофель, морковь и листовые овощи. Уровни нитритов в неповрежденных растительных продуктах невелики, однако в поврежденных под воздействием микрофлоры последние могут накапливаться в больших количествах. Кроме того, нитриты вносят в мясные пищевые продукты в качестве пищевой добавки для формирования их цвета. При этом необходимо учитывать, что нитриты токсичнее нитратов в 10-20 раз [3, 4, 6].

Допустимое содержание нитратов в пищевых продуктах в СССР регламентируется согласно методическим указаниям "Принципы гигиенической регламентации допустимого содержания нитратов в пищевых продуктах" [7]. В данном случае речь идет о нитратах как за-

грязнителях продуктов питания. Нитраты и нитриты, применяемые как пищевые добавки, должны регламентироваться согласно санитарным правилам использования пищевых добавок [8]. У нас в стране регламентировано допустимое содержание в продуктах питания только нитритов, добавляемых в пищевые продукты. Основным гигиеническим показателем, используемым для обоснования допустимого содержания нитратов в пищевых продуктах, является допустимая суточная доза этих веществ. Согласно рекомендациям комитета экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, допустимая суточная доза нитрата натрия как пищевой добавки составляет 5 мг/кг массы тела [9]. Рабочая группа экспертов по регламентации нитратов Комитета по канцерогенным веществам при Минздраве СССР определила, что допустимая суточная доза нитратов по нитрат-иону для человека составляет 5 мг/кг массы тела или 300 мг (при стандартной массе тела человека 60 кг). Указанное количество нитратов допустимо при их поступлении в организм с продуктами питания и питьевой водой [7].

Регламентация допустимых концентраций нитратов в отдельных пищевых продуктах осуществляется с учетом структуры фактического питания населения в конкретных климатогеографических и экономических районах. Первоочередной регламентации подлежат продукты, вносящие наибольший вклад в общую нитратную нагрузку на организм человека. В регламентах учтены также такие показатели, как допустимая суточная доза нитратов, среднедушевое суточное потребление продуктов, выделенных для регламентации допустимого содержания нитратов, фоновый уровень их в продуктах питания. Регламенты допустимого содержания нитратов могут быть общие - межреспубликанские и региональные (республиканские). Общие регламенты распространяются на продукты, которые поставляются в межгосударственный фонд СНГ, региональные - на продукты, используемые преимущественно в республике или регионе [7]. В СНГ регламентированы на содержание нитратов свекла столовая, капуста, морковь, картофель, огурцы, томаты, лук, кабачки, баклажаны, листовые овощи, дыни, арбузы, яблоки, груши, виноград столовых сортов [10]. Примерно тот же перечень плодоовощной продукции регламентируется на нитраты в некоторых странах Европы (Болгарии, Венгрии, Чехии и Словакии). В Германии, Франции, Австрии, Швейцарии и Нидерландах содержание нитратов регламентировано в основном в листовых овощах и корнеплодах (морковь, свекла столовая) [3] (**табл. 1**).

Как видно из представленных данных, отечественные регламенты допустимого содержания нитратов в растительных сельхозпродуктах в целом более жесткие и детализированные по сравнению с таковыми в других странах.

Необходимость контроля за содержанием в продуктах питания нитратов и нитритов с соответствующим метрологическим обеспечением стимулировала разработку методов определения этих токсикантов в пищевых продуктах, а также поиск методов, наиболее адекватных задачам практики, предполагающий их унификацию и метрологическую оценку.

Среди методов определения нитратов и нитритов в продуктах питания главенствующее положение занимают физико-химические: спектрофотометрия, хроматография, электрохимия и хемилюминесценция. В обзоре рассмотрены данные отечественной и мировой литературы по этому вопросу в основном за последние 10 лет, в том числе обобщенные в виде обзоров [11, 12] и монографий [13].

1. ВЫДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКТОВ

Нитраты и нитриты - это хорошо растворимые в воде соли, поэтому их можно выделить из продуктов питания водной экстракцией. Обычно экстракция проводится горячей водой (60-70°C) в течение 10-120 мин [14, 15].

Т а б л и ц а 1

Допустимые уровни содержания нитратов в продуктах растительного происхождения,
мг/кг сырой массы продуктов (по нитрат-иону) [3]

Культура	С С С Р		Болгария	Венгрия	Чехословакия	Германия	Франция	Австрия	Швейцария	Нидерланды
	открытый грунт	закрытый грунт								
Картофель	250	-	250	250	250	-	-	-	-	-
Овощи листовые	2000	3000	1200	1200	1200	3000	4000	3500	3500	3500
Капуста белокочанная	-	-	500	600	1000	-	-	1500	875	-
ранняя	900	-	-	-	-	-	-	-	-	-
поздняя	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Морковь	-	-	400	400	1000	-	300	1500	-	300
ранняя	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
поздняя	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Лук-перо	600	800	500	600	600	-	-	-	-	-
Томаты	150	300	150	150	200	-	-	-	1500	-
Перец сладкий	200	400	-	-	-	-	-	-	-	-
Огурцы	150	400	500	400	-	-	-	-	-	-
Кабачки	400	-	400	-	-	-	-	-	-	-
Баклажаны	300	-	300	-	-	-	-	-	-	-
Дыни	90	-	150	-	700	-	-	-	-	-
Арбузы	60	-	100	-	-	-	-	-	-	-
Свекла столовая	1400	-	-	-	3500	-	300	-	-	-
Лук репчатый	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечания. В странах Западной Европы с 1 октября по 30 апреля регламенты увеличиваются на 1000 мг/кг.

Знак (-) означает отсутствие регламентов.

В работах [16 - 18] показано, что при выделении нитратов и нитритов в кислой среде отделяются мешающие определению примеси, в частности, белки. Для экстракции использовали 0,1-0,2 н. раствор соляной или 1-2 %-й раствор уксусной кислоты. Вместе с тем обнаружено, что, если экстракцию проводить в кислой среде, то, наряду с повышением выхода нитратов, может снижаться выход нитритов [19]. По-видимому, снижение извлечения нитритов в кислой среде связано с их взаимодействием с различными химическими веществами, входящими в состав анализируемого образца, что в свою очередь может привести к ложноотрицательным результатам [20, 21]. Для мясных продуктов щелочная обработка их водной суспензии с добавлением солей тяжелых металлов позволяет за счет разрушения нитрозо-тиолов определять как свободные, так и связанные нитриты [22]. В связи с этим выделение нитритов и нитратов из пищевых продуктов в большинстве случаев проводят в слабощелочной среде [14 - 16, 22, 23].

Наряду с традиционными методами экстракции в работах [24, 25] описан метод ускоренной экстракции нитритов из растений специально приготовленным раствором поливинилпирролидона (ПВП) с последующим добавлением метиленхлорида. Внесение ПВП и метиленхлорида увеличивает выход нитритов из растительной массы, возможно за счет снижения взаимодействия нитритов с таннином, содержащимся во фруктах, чае и цитрусовых.

Следует отметить, что наличие в исследуемом экстракте таких окислителей, как перманганат, бихромат, гипохлорит калия и восстановителей - азида, сульфида, тиосульфата калия заметно влияет на определение содержания нитратов, занижая результаты вследствие, соответственно, их окисления или восстановления. В то же время такие окислители, как перекись водорода, бромат, персульфат, иодат калия и восстановители - одновалентная медь и двухвалентное железо - практически не влияют на определение нитратов [14].

Кроме перечисленных, в состав пищевых продуктов входят и природные восстановители, прежде всего аскорбиновая кислота. По данным [14], в присутствии аскорбата натрия количество выявляемого нитрита уменьшается на 30%. Для предупреждения мешающего влияния аскорбиновой кислоты предложено использовать активированный уголь. Однако положительный эффект от его введения не был подтвержден [26]. Эффективным средством, снижающим влияние аскорбиновой кислоты на выявляемость нитритов, оказалась щелочная экстракция [27 - 30].

При производстве некоторых пищевых продуктов в качестве консервантов используют сульфиты, которые, взаимодействуя с нитритами, могут снижать выход последних на 20-70%. Ингибирование влияния сульфитов достигается формальдегидом [31].

При количественном определении нитритов необходимо учитывать неустойчивость их в водных растворах. Для стабилизации нитритов рекомендуется добавлять гидроокись натрия и хлороформ или фенолмеркурийацетат [32].

После экстракции следующий этап анализа пищевых продуктов на нитраты и нитриты - очистка их водных гомогенизатов (экстрактов). Для этой цели используют различные приемы: осаждение белков и жиров солями тяжелых металлов, из которых наиболее распространены реагенты Карреза (ацетат цинка - Каррез I и феррицианид калия - Каррез II) [14, 33]. Используют также смесь сульфата цинка и буры, гидроокись цинка [32], смесь сульфата цинка и щелочи [34, 35], хлорид ртути [36], смесь реактива Карреза и щелочи [37].

Отделение примесей, мешающих определению, проводят с помощью распределительной, сорбционной, ионообменной и тонкослойной хроматографии, гель-фильтрации. Однако эти методы не получили широкого распространения из-за своей трудоемкости. Для очистки экстракта от высокомолекулярных примесей в некоторых случаях применяют диализ [24, 35]. Более подробно процедура очистки экстрактов описана в последующих разделах применительно к конкретным методам.

2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектрофотометрические методы определения нитратов можно разделить на 4 группы [13], основанные:

- 1) на нитровании ароматических органических соединений (особенно фенолов);
- 2) окислении органических соединений;
- 3) восстановлении нитрат-ионов до нитритионов;
- 4) поглощении нитратов в УФ-области спектра.

Наиболее распространены методы первой группы. Например, в присутствии нитрат-иона в сильноокислой среде происходит нитрование салициловой [38 - 40], хромотроповой кислоты [40], фенола [41], ксиленола [13, 42], фенолдисульфокислоты [13, 43], ксилола [40, 44], толуола [45] и их производных, а также 1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислоты [46], N-(m-толил)-n-метоксибензогидроксамовой кислоты [47]. Как правило, эти соединения имеют максимум светопоглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Интенсивность светопоглощения пропорциональна содержанию нитратов в анализируемой пробе, что позволяет использовать для их определения фотометрическое, а иногда и визуальное детектирование.

Основные характеристики некоторых спектрофотометрических методов даны в **табл. 2**.

Указанные методы довольно широко применяют при анализе нитратов в пищевых продуктах. Так, метод, основанный на нитровании ксилола, успешно используют для определения нитратов в мясе и продуктах его переработки [44]. В Словакии с января 1984 г. этот метод рекомендован в качестве официального для определения нитратов в растительном сырье, продуктах детского питания и напитках [40].

Фотометрический метод с дисульфобензиловой кислотой применен для анализа на нитраты продукции растениеводства, а способ определения нитратов, основанный на нитровании салициловой кислоты, - для определения нитратов в мясных продуктах [38], но воспроизводимость результатов при этом была недостаточно удовлетворительной, что, видимо, обусловлено мешающим влиянием свободных аминокислот. Тем не менее, салицилатный метод рекомендован и для анализа плодов. Для повышения точности определения в экстракт

Т а б л и ц а 2

Характеристики спектрофотометрических методов определения нитратов

Р е а г е н т	Кажущийся молярный коэффициент поглощения	Длина волны λ , нм	Мешающие ионы или вещества	Литература
Фенолдисульфокислота	10000	410	Cl^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , Br^- , I^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , органические соединения	13, 40
Салициловая кислота	-	420	Аминокислоты	38
Хромотроповая кислота	18000	357	$\text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{Fe}^{3+}$, BrO_3^- , Br^- , Ti^{4+} , HCHO	13, 40
2,4-ксиленол	3300	432	Cl^- , NO_2^- , Fe^{3+} , Cu^{2+}	13
2,6-ксиленол	7900	324	Cl^- , NO_2^-	13
Фенол	-	302	Cl^- , NO_2^-	41
Толуол	4200	281	Br^- , I^- , NO_2^- , SCN^- , SO_3^{2-} , Hg^{2+}	41
N-(m-толил)-n-метоксибензогидроксамовая кислота	80000	360	NO_2^- , H_3BO_3	47

салициловой и серной кислот добавляют раствор гидроокиси натрия в этиленгликоле (до pH 12) [39]. В отличие от других методов данной группы (см. табл. 2) этот метод (реагент - салициловая кислота) может быть использован при повышенном содержании в экстрактах хлоридов и углеводов [40]. К числу недостатков метода следует отнести низкую чувствительность.

Разработан спектрофотометрический метод определения нитратов по реакции нитрования толуола [45]. Продукт реакции экстрагируется толуолом в виде молекулярного комплекса, поглощающего при 284 нм. Метод пригоден для анализа продуктов как растительного, так и животного происхождения.

В практике анализа пищевых продуктов широкое распространение получил простой и достаточно чувствительный ксиленоловый метод. Предел обнаружения нитратов этим методом 50 мкг/л [48]. Однако необходимо учитывать, что в присутствии больших количеств углеводов он дает завышенные результаты. Так, результаты определения нитратов в ряде продуктов, полученные этим методом, многократно (до 40 раз) превышают результаты анализа этих же продуктов газовой и тонкослойной хроматографией. Это связано с образованием при действии концентрированной серной кислоты на углеводы продуктов разложения, сходных по окраске с нитроксиленолом [42]. Мешающее влияние оказывают также нитриты и хлориды, но его можно устранить введением сульфаминовой кислоты и соли ртути.

Чувствительность определения нитратов в продуктах растительного происхождения можно повысить еще в 3 - 8 раз, используя для анализа 2-фтор-бутилфенол [25]. Отмечено, что данный метод в меньшей степени зависит от наличия в пробе органических кислот, однако мешающее влияние на определение нитратов оказывают нитриты.

Метод определения нитратов путем нитрования органических соединений имеет ряд недостатков: образование нитропроизводных различных органических соединений, входящих в состав пищевых продуктов, образование в присутствии серной кислоты окрашенных продуктов разложения углеводов. Во многих случаях мешающее влияние оказывают хлориды.

Таким образом, основанные на нитровании ароматических соединений методы несложны в выполнении, экспрессны, но недостаточно избирательны.

Менее распространены методы второй группы, к числу которых следует отнести спектрофотометрическое определение нитратов по окислению алкалоида бруцина, дифениламина, а также метод, основанный на измерении светопоглощения соединения, образующегося при взаимодействии нитрата, а-фурилдиоксима и рения в присутствии хлорида олова.

Нитраты взаимодействуют с бруцином в кислой среде (H_2SO_4) с образованием вначале красных, а затем быстро окрашивающихся в желтый цвет продуктов реакции с поглощением в области $\lambda_{max} = 400-410$ нм. Линейность градуировочного графика соблюдается в узком концентрационном интервале (от 0,05 до 2,5 мг/кг NO_3^-). При высокой кислотности определяют сумму нитратов и нитритов, при низкой - только нитриты.

Кроме нитритов определению нитратов мешают также хлориды. К числу недостатков метода следует отнести и высокую токсичность основного реактива - бруцина. Тем не менее, его используют для определения нитратов в экстрактах из растительного материала, предварительно очищая их активированным углем [13, 40]. Пределы определения нитрат-иона 0,2 - 20 мг/кг.

Известно, что дифениламин в присутствии нитратов дает быстро исчезающее интенсивно-синее окрашивание. Однако низкая устойчивость окрашенного соединения исключает возможность его количественного определения, поэтому реакцию используют для обнаружения и полуколичественного определения при серийных анализах продукции растениеводства [49]. Более подробно этот вопрос изложен в соответствующей главе.

Представляет интерес метод, основывающийся на влиянии нитрата на восстановление рениевокислого комплекса хлоридом олова (II) и, соответственно, на интенсивность красной окраски ($\lambda_{max} = 530$ нм; $\varepsilon = 4,310^4$) продукта реакции указанного комплекса с α -фурилдиоксимом. Метод чувствителен (предел определения нитрат-иона 2 мг/кг), достаточ-

но точен (S_r колеблется от 0,01 до 0,20). Степень открытия добавки нитрата - 85 - 100% [50]. Он рекомендован для анализа нитратов в почвах, воде, кормах и растениях [51]. Но следует учесть, что, как и любой кинетический метод, данный требует строгой стандартизации условий анализа и применяется в основном в автоматизированных аналитических системах при строгом соблюдении дозировки проб, а также стабилизации температурных и временных режимов. В противном случае заданная воспроизводимость и точность результатов определений не достигаются [51].

Наиболее широко для определения нитратов в пищевых продуктах применяют методы, основанные на восстановлении их до нитритов с дальнейшим определением последних, например, по реакции Грисса. Из многих предложенных восстановителей наилучшими являются цинк и кадмий [13].

Способ восстановления нитратов цинковой пылью - доступным и нетоксичным реагентом - известен более 30 лет [52], но и в настоящее время не потерял своего значения. Часто цинковую пыль используют в смеси с сернистым марганцем, катализирующим процесс восстановления [53 - 55]. К сожалению, при этом не всегда удается достичь полноты восстановления и стандартизации условий реакции, что ведет к недостаточной воспроизводимости результатов.

Более распространен и надежен способ восстановления нитратов до нитритов металлическим кадмием. Наилучшие результаты получены при использовании амальгамированного кадмия [56]. Применяют также омедненный кадмий [40]. Восстановление идет на $91 \pm 2\%$. В анализе пищевых продуктов для этих целей наиболее часто используют свежеприготовленный губчатый (порошкообразный) кадмий, обладающий большой активной поверхностью и высокой восстановительной способностью [57 - 66]. Восстановление можно проводить путем внесения небольшого количества губчатого кадмия в подготовленную пробу и энергичного встряхивания смеси в течение 2 - 5 мин либо турбулентного перемешивания пробы электрической мешалкой [57]. В этом случае на анализ затрачивается меньше времени, но нет гарантии полного восстановления нитратов и расходуется большое количество трудно-регенерируемого высокотоксичного кадмия. В работе [67] показано, что полнота восстановления нитратов зависит от площади поверхности металлического кадмия и времени контакта. Наиболее полное восстановление достигается при интенсивном перемешивании раствора в течение 15 мин. Открываемость нитратов при этом - в пределах 96 - 104 %.

Для стандартизации стадии восстановления и многократного использования кадмия его помещают в стеклянную колонку. Этот прием позволяет регенерировать кадмий после пропускания через колонку растворов, содержащих нитраты, а также проверять и корректировать его восстановительную способность. Условием эффективного восстановления является щелочная среда с pH 9,6 (аммиачно-хлоридный буфер достаточно высокой ионной силы) [23].

При анализе молока [60] для обеспечения полного восстановления нитратов предложено элюировать подготовленную пробу через систему трех колонок, соединенных последовательно.

Восстановление нитратов элюированием пробы через кадмиевую колонку - процесс довольно длительный. Сокращения времени при рутинных анализах можно достичь путем использования серии колонок. Скорость элюирования пробы через колонку, заполненную губчатым кадмием, зависит от размера его частиц.

Установлено, что при получении губчатого кадмия из его сернистой соли частицы кадмия крупнее, чем при использовании для этих целей иодида кадмия [63]. Для вытеснения кадмия из раствора его соли следует использовать крупные гранулы цинка, что предотвращает слипание цинковой пыли [67].

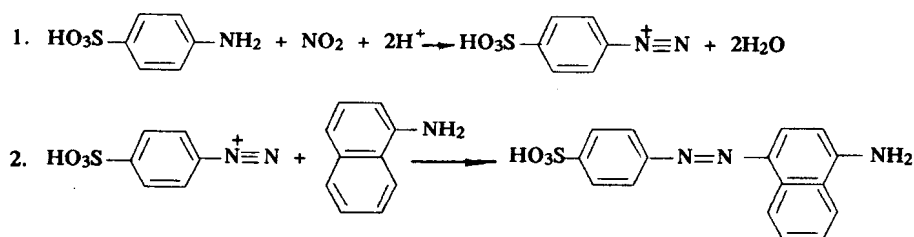
Нитриты легко вступают в различные реакции, поэтому есть много способов их спектрофотометрического определения. Сравнение методик определения продуктов реакции нитрования этим методом представлена в **табл. 3**. Большая часть их получается в процессе

Основные характеристики спектрофотометрических методов определения нитритов

Реагент	Кажущийся молярный коэффициент поглощения	Длина волны λ макс, нм	Мешающие ионы или вещества	Литература
Сульфаниламид + N-(1-нафтил)-этилендиамин (НЭДА)	-	542		23, 26, 36, 58, 60-62, 64-66, 68-70
Сульфаниловая кислота + НЭДА	-	541		26
Сульфаниловая кислота + 1-нафтиламин	-			52, 53, 55, 63, 67, 68, 71
1-нитроанилин + НЭДА	-	542		26
4-амино-1-нафталин-сульфокислота + 1-нафтол	2500	550		72
4-нитроанилин + 1-нафтол	52000	610	Щел.-зем. металлы, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	73
8-амино-1-нафтол-5-сульфокислота	2500	560	Не мешает 1000-кратный избыток Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^-	74
Аминобензойная кислота + 8-оксихинолин	-	499	Не мешает Cl^- , SO_4^{2-} и т.п.	75
1-амино-4-нафталин-сульфоновая кислота	10932	485	Мешает Fe^{2+} , SO_4^{2-}	76
1-аминонафталин-8-сульфокислота + 1-нафтиламин			Мешает Fe^{3+}	77
4-аминобензотрифторид + 1-нафтол	39000	510		78
Меркаптоэтанол		520		79
Солбутамол	1800	410		80
5,7-дигидрокси-4-имино-2-оксохро-мат	23000	361		81
Индол		530		82

синтеза с участием азокрасителей. Реакция протекает в две стадии: взаимодействие нитрит-иона с первичными ароматическими аминами с образованием диазониевой соли, затем азосочетание ее с ароматическими веществами, имеющими amino- или оксигруппу ("парный реагент").

В качестве примера можно привести реакцию диазотирования с сульфаниловой кислотой и азосочетание диазосоединения с 1-нафтиламином (реакция Грисса):



Реакции диазотирования и азосочетания протекают в кислой среде. Скорость обеих стадий увеличивается при понижении pH. Однако при pH ниже 3 выход диазопроизводного уменьшается. Оптимальным при диазотировании является pH $3,0 \pm 0,2$. Реакция проводится обычно в водном растворе уксусной кислоты [32].

В работе [70] на образцах различных пищевых продуктов изучена зависимость светопоглощения азокрасителя, образующегося при реакции нитрит-иона с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамином (НЭДА), от pH. Максимальное светопоглощение наблюдали при

значениях pH, равных 1,2-1,3. Реакцию целесообразно проводить в темноте при 20 – 25°C в течение 20 - 25 мин. Интенсивность окраски сохраняется до 12 ч.

Изучено влияние на реакцию Грисса солей щелочных металлов, окислителей, восстановителей, осадкообразующих (Ag^+ , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) и окрашенных (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) катионов, а также ряда анионов: карбоната, гидрокарбоната, фосфата, тетрабората и оксалата [26]. Установлено мешающее влияние окрашенных катионов, которое необходимо учитывать в "контрольной пробе". Анионы влияют на кислотность испытуемого раствора и его буферные свойства, поэтому в некоторых случаях при получении азопроизводных рекомендуют перед прибавлением реагентов доводить pH анализируемого раствора до 7 [26].

При одновременном действии диазотирующего и азосочетаемого ("парного") реагентов оптимальные условия определения не соблюдаются, что ухудшает воспроизводимость и точность метода. Но иногда этот способ определения нитритов более удобен.

Данный фотометрический метод определения нитритов и нитратов (после их восстановления до нитритов) достаточно изучен, экспериментально отработан и считается классическим [11]. Сравнение 52 методов определения нитрит-иона показало, что большинство из них не имеют перед рассматриваемым методом существенного преимущества [83]. Наиболее широко этот метод применяют в рутинном анализе. Он универсален и используется для анализа как продукции растениеводства (свежей и консервированной) [23, 50, 56, 61, 62, 68], так и продукции животноводства [23, 55, 58, 60, 64, 65].

Существует несколько модификаций метода Грисса. По одной из них к водному экстракту из испытуемого продукта добавляют порошкообразную смесь, содержащую восстанавливающие агенты: цинковую пыль и сернистый марганец, цветообразующий компонент - реактив Грисса (α -нафтиламин и сульфаниловая кислота) и лимонную или винную кислоты, служащие для маскирования ионов железа (III), мешающих определению, а также наполнитель - сульфат бария [52, 53]. Смесь перемешивают в течение 1 мин, центрифугируют и измеряют величину светопоглощения надосадочной жидкости. При анализе свеклы столовой и молока требуется дополнительная очистка экстрактов гидроокисью алюминия или активированным углем. При таком ходе анализа устанавливается суммарное содержание нитратов и нитритов. Нитриты в присутствии нитратов определяют при помощи аналогичной смеси сухих реактивов, не имеющей восстанавливающих агентов. Содержание нитратов рассчитывают по разности.

Этот вариант спектрофотометрического определения нитритов по реакции Грисса, получивший название метода "сухого восстановителя", положен в основу методики определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах, утвержденной Министерством здравоохранения СССР в 1982 г. и внедренной в систему санитарно-эпидемиологической службы. Предел обнаружения нитратов - 15 мг/кг. Коэффициент вариации и степень открытия добавки колеблются в широких пределах (от 3 до 45% и от 38 до 198%, соответственно), что свидетельствует о недостаточно удовлетворительной воспроизводимости результатов. Время, затрачиваемое на одно определение, равно 50 мин.

Указанный способ определения нитратов подвержен также мешающему влиянию окислителей и восстановителей, находящихся в экстрактах пищевых продуктов, в особенности продукции растительного происхождения. Для его устранения предложено строить градуировочный график определения нитратов и нитритов не на дистиллированной воде, а на экстрактах анализируемых продуктов [84]. Предел обнаружения нитрат-ионов составляет 10 мг/кг, относительное стандартное отклонение $\pm 2,87$. Время проведения одного анализа 1,5 ч, при готовом экстракте ~15 мин.

При раздельном прибавлении к подготовленной аналогичным образом пробе сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина чувствительность определения нитритов возрастает почти в 2 раза. Предел обнаружения 0,08 мг/кг NO_2^- [45].

Общепризнан второй вариант спектрофотометрического определения нитритов по реакции Грисса (при котором окраскообразующие реагенты прибавляются к пробе раздельно;

нитраты при этом восстанавливаются до нитритов на "кадмиевой колонке") [58, 61]. Он признан международным эталонным методом [37, 69] и лежит в основе международного стандарта - ISO № 6635 [84], стандартного метода определения нитратов и нитритов в мясных продуктах стран - членов СЭВ - СТ СЭВ 3151-82 [59], ГОСТа 8558-68 для определения нитратов в мясопродуктах [85], стандарта ММФ "Сухое молоко" 95-1980 и 95А-1984 [66], зарегистрирован под № 3091-1975 как арбитражный метод определения нитратов в мясе и мясных продуктах. С 1989 г. этот метод признан официальным методом определения нитратов и нитритов в продукции растениеводства [68] и консервированной продукции [86, 87].

В качестве диазотирующих реагентов наиболее часто применяют сульфаниловую кислоту и 1-нафтиламин, а также сульфаниламид и N-(1-нафтил)этилендиаминдигидрохлорид (НЭДА). Проведено сравнительное определение нитратов (после восстановления их на кадмиевой колонке) и нитритов в молоке и молочных продуктах двумя данными парами реагентов [64]. Установлено, что время развития окраски для первой пары реагентов достигается через 2 ч, а для второй - через 15 мин. Процент обнаружения добавок нитритов в первом случае составил 55-100, а во втором - 91 - 99. Чувствительность определения нитритов с сульфаниламидом и НЭДА была выше. Показана возможность более точного определения низких концентраций нитритов (< 1 мкг/мл) при использовании в качестве реагентов НЭДА и сульфаниламида, а более высоких концентраций нитритов (20 мкг/мл) - с применением классического реактива Грисса [61].

Помимо того, известно [23], что 1-нафтиламин канцерогенен, а его аналог - НЭДА значительно менее токсичен.

Таким образом, более перспективным бинарным реагентом для спектрофотометрического определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах является сульфаниламид и НЭДА.

Значительно меньшее значение для аналитической практики имеет метод, основанный на измерении светопоглощения самих нитрат- и нитрит-ионов в ультрафиолетовой области спектра при длинах волн 302 нм и 355 нм, соответственно.

Молярные коэффициенты светопоглощения этих ионов сравнительно низкие, поэтому данный метод можно использовать для объектов с высоким содержанием нитратов и нитритов. Например, так определяют нитраты в растительном материале [40]. Их переводят в раствор насыщенным раствором сернокислого кальция и измеряют оптическую плотность полученных экстрактов при указанных длинах волн с учетом фона дистиллированной воды. Предел определения нитрата данным методом - 20 мг/кг.

3. АВТОМАТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

Выполнение методики спектрофотометрического определения нитритов и нитратов по реакции с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлоридом можно осуществить как обычным "пробирочным" способом (на одно определение требуется 50 мл пробы, а продолжительность анализа составляет не менее 30 мин), так и в варианте проточно-инжекционного анализа (ПИА) (на одно определение расходуется 30 мкл пробы и затрачивается 20 с) [87].

Для осуществления второго варианта растворы указанных реагентов непрерывно подают насосом с постоянной скоростью в потокораспределительное устройство. Дискретные микрообъемы анализируемого раствора вводят с помощью инжектора в поток воды, который также постоянно прокачивается через потокораспределительное устройство, где сначала сливается с потоком раствора сульфаниламида, смешивается с ним, а потом - с потоком цветообразующего реагента. Суммарный поток поступает в проточную кювету детектора, который непрерывно регистрирует величину светопоглощения раствора. При движении анализи-

руемого раствора в потоке носителя образец частично разбавляется, и в потоке создается градиент в виде пика, параметры которого (высота, ширина и площадь) являются функцией концентрации определяемого вещества [87].

Восстановление нитратов до нитритов (например, в автоматическом анализаторе "Техникон") осуществляется в колонке, заполненной омедненным кадмием [88, 89].

Концентрацию нитрат- и нитрит-ионов оценивают по высоте пиков оптической плотности при 540 нм с использованием градуировочных графиков.

Метод использован для анализа на нитраты и нитриты объектов окружающей среды, в том числе продуктов растительного происхождения [90, 91]. Пределы определения нитрат-ионов - 0,01 - 15,0 мг/л; нитрит-ионов 0,01-3,2 мг/л; производительность системы - 30-40 и 180 определений в час соответственно [87, 89].

Описана автоматическая методика спектрофотометрического определения микроколичеств нитрит-ионов по реакции НЭДА в водных экстрактах из табака, полученных извлечением нитрит-ионов раствором, содержащим 1% HCl, 0,5% сульфаниламида и 0,1% Тритона X-100 с использованием системы Technicon auto-analyzer II. Для обесцвечивания экстракт обрабатывают активированным углем. Пределы определения нитрит-иона 20 - 100 мкг/л, относительное стандартное отклонение 0,02 [92].

Для определения нитрат-ионов предложена методика спектрофотометрического определения в варианте ПИА, основанная на реакции нитрит-ионов с N, N-бис(2-гидроксипропил)-анилином, при которой образуются нитрозосоединения, окрашенные в красный цвет. Нитраты восстанавливают до нитритов на колонке с омедненным кадмием. Раствором-носителем является $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор ЭДТА с pH 8. Реакционную зону трубки термостатируют при 80°C. Зону охлаждения помещают в водяную баню. Градуировочный график линейен до $2 \cdot 10^{-3}$ NO₃⁻; относительное стандартное отклонение < 0,004.

Таким образом, автоматизированный вариант спектрофотометрических определений нитратов и нитритов, осуществляемый проточно-инжекционным способом, является чувствительным и точным, отличается высокой скоростью анализа и малым расходом проб. Вследствие высокой производительности метод перспективен для осуществления текущего контроля за содержанием нитратов и нитритов в пищевых продуктах.

4. МЕТОД ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сущность метода определения нитратов заключается в нитровании органических соединений ароматического ряда: бензола и его производных, ксиленолов, диметилфенола и т.п. в присутствии серной кислоты, разделении их с помощью колонки, заполненной специальными сорбентами, испарении и количественном определении нитро-производных ПИД или детекторами электронного захвата [93 - 96].

Описан газохроматографический метод [93] определения нитратов, в котором нитруемым веществом служит толуол. Экстракты освещают реактивами Карреза. Мешающее действие хлоридов устраняют серноокислым серебром, вводя его суспензию в концентрированную H₂SO₄.

Эмульсию толуола в серной кислоте вводят в газовый хроматограф. Температура колонки 130°C, температура детектора и испарителя 200°C. Сорбент - Хромосорб GAW 0,20 - 0,25 ммк. Градуировочный график линейен в пределах 1-200 мкг NO₃⁻ в 15 мл. Рассчитывают сумму высот пиков орто- и паранитротолуола. Чувствительность определения с ПИД - 10 мг/кг NO₃⁻, детектором электронного захвата - 0,2 мг/кг NO₃⁻. Относительная погрешность метода ниже 10%. Процент открытия добавки - 92 - 102. Метод апробирован на огур-

цах, томатах, а также детских консервах: соке с мякотью из красной смородины, морковном, супе-пюре овощном и пюре из тыквы с манкой.

Разработан эффективный газохроматографический метод определения нитратов в пищевых продуктах, основанный на нитровании бензона в присутствии серной кислоты [95]. Выход нитробензона 85 - 90%. Использовали газовый хроматограф "Цвет-104" с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Оптимальные условия хроматографирования: температура термостата колонок 130°C; детектора и испарителя - 200°C. Расход газа-носителя (азота) - 40 мл/мин; расход газа на продувку детектора - 150 мл/мин. Для разделения использовали колонки диаметром 0,3 см и длиной 2 м, заполненные 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS (0,16 - 0,25 ммк). Время удерживания составляет 6 мин 40 с.

Установлено, что при использовании более короткой колонки определению нитробензола мешают сопутствующие органические соединения. Прямолинейность градуировочного графика соблюдается в пределах 0,1 - 10 мкг/мл NO_3^- , погрешность определения не превышает 8 %. Предел обнаружения нитрат-ионов - 0,1 нг в пробе или 0,001 мг/кг продукта, что значительно ниже предела обнаружения этих веществ спектрофотометрическими методами [89].

Дополнительно понизить предел обнаружения нитрат-ионов удастся при использовании в качестве агентов нитрозирования фторсодержащих производных бензола - трифтортолуола и тетрафторанизола, экстрагирования образуемых соединений циклогексаном и применении детектора электронного захвата GC-ЕСД [96]. Для этой же цели рекомендуют использовать тетрафторфенол [15, 97]. Эти методы применены для определения нитратов в мясных и рыбных продуктах, сыре, ветчине, кетовой и лососевой икре.

Необходимо отметить, что при нитровании определяющим является выбор оптимального соотношения нитратов, серной кислоты и нитрозируемого органического вещества. Так, при уменьшении в растворе концентрации серной кислоты наблюдается снижение выхода нитрозосоединения, при более высокой концентрации - разрушение нитропроизводного и появление побочных соединений. В некоторых случаях имело место восстановление в присутствии серной кислоты нитратов органической матрицы продукта [32, 96]. Мешающее влияние на газохроматографическое определение нитратов оказывает присутствие галогенид-ионов, которые в среде серной кислоты взаимодействуют с нитратами, образуя нитрозилгалогениды [96]*. Так, 100-кратный избыток хлорид-ионов вызывает 50%-е занижение результатов, а всего лишь 4-кратный избыток бромид-иона снижает результаты на 90 %.

Для осаждения галогенидов применяют соли серебра (сульфаты, ацетаты, перхлораты) [15, 96]. Однако здесь есть свои сложности. Большое значение имеет соотношение нитрата, галогенида и соли серебра. При различных соотношениях этих компонентов степень обнаружения нитратов в растворе колеблется от 5,5 до 126%. Количество ионов серебра должно быть близко к эквимолекулярному по отношению к галогенид-ионам. В этом случае газохроматографически находят до 90% нитратов от их количества, определенного спектрофотометрическим методом [96].

Следует также учитывать возможность завышения результатов, полученных данным методом, вследствие мешающего влияния загрязнения реактивов нитратами. Особенно это касается серной кислоты, уровень нитратов в которой может превышать их содержание в анализируемом образце. Необходим тщательный контроль за чистотой реактивов [95]. Предпринимались попытки очистить серную кислоту от нитрат-ионов добавлением нитрующихся ароматических соединений (бензола, толуола, анизола), но это было мало эффективно. Другие варианты очистки (например, перегонка) сложны.

Предложен метод определения следовых количеств нитритов в яйцах, яичном белке и желтке, основывающийся на образовании тетразолфалазина. В яйцо добавляют смесь тио-

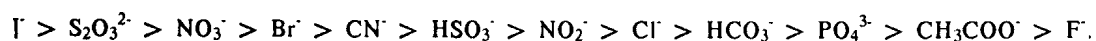
* По данным [Kamiura T., Tanaka M. Anal. Chem. 1979. - Vol. 110. - P. 117 - 122] уровень обнаружения нитратов в присутствии галогенид-ионов снижается в 5-10 раз (примеч. рецензента).

цианата аммония, хлорида ртути (II), ацетата цинка, перемешивают и центрифугируют. Далее проводят реакцию с гидролазином в растворе кислоты и исследуют с помощью газожидкостной хроматографии. Для определения NO_3^- измеряют высоту пика. Градуировочный график линеен при концентрации нитрит-иона от 5 до 50 нг/мл. Предел обнаружения – 3 нг/мл экстракта или 0,01 мг/кг продукта. Извлечение нитрит-иона из указанных продуктов варьирует от 92 до 98% [17].

Все вышеприведенное позволяет сделать вывод: газохроматографический метод определения нитратов, выгодно отличаясь от рассмотренных нами ранее высокой чувствительностью и достаточной точностью, не лишен недостатков, основной из которых - влияние на результаты анализа сопутствующих веществ. Наличие галогенидов приводит к занижению результатов анализа, а загрязненность серной кислоты нитратами - к их завышению, причем оба влияния значимы и не поддаются оценке [11].

5. МЕТОД ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В последнее время за рубежом для анализа объектов окружающей среды широко применяют относительно новый метод ионной хроматографии. Это - вариант ионообменной хроматографии, включающий ионообменное разделение ионов и определение их концентрации [98 - 100]. Ему присущи такие особенности как применение колонок с очень малым диаметром (3 - 6 мм), использование для разделения ионов поверхностно-слойных сорбентов с небольшим диаметром частиц (20 - 50 мкм), повышение скорости потока жидкости через колонку с помощью насоса, использование высокочувствительных детекторов с автоматической записью сигнала, пропорционального концентрации разделенных ионов. В качестве сорбентов используют макропористые ионообменные смолы, созданные путем химического введения в структуру функциональных групп. В анионообменные смолы вводят четвертичную аммониевую функциональную группу $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$, в которой подвижен хлор-ион. Анионы, имеющие различное сродство к смоле, используемой в качестве сорбента, по времени выхода из колонки анализируемого соединения располагаются следующим образом:



Уже созданы колонки с высоким сродством к нитрат-иону, например, латекс, используемый для приготовления разделяющей смолы, идентичен общепринятым, но функциональная группа (тоже четвертичная аммониевая) отличается по структуре и запатентована.

Для детектирования разделенных ионов применяют кондуктометрический детектор, измеряющий электропроводность раствора. Но более популярен спектрофотометрический способ детектирования: спектрофотометрические детекторы выпускают 50 фирм, кондуктометрические - 10. Первый - более универсален, второй - отличается значительно большей избирательностью по отношению к нитрат- и нитрит-ионам, и поэтому более приемлем для их определения по линии поглощения в УФ-области $\lambda = 210 - 214 \text{ нм}$ [101 - 103].

Для элюирования ионов из колонки используют сильные электролиты. Но поскольку высокочувствительное кондуктометрическое определение ионов возможно только при невысокой фоновой электропроводности растворов, электролит, содержащийся в элюенте, компенсируют с помощью второй ионообменной колонки, помещенной между детектором и разделительной колонкой (двухколоночный вариант ионной хроматографии). Второй вариант ионной хроматографии (одноколоночный) предусматривает использование элюентов с невысокой электропроводностью. При сравнении результатов анализа нитратов двумя вариан-

тами ионной хроматографии установлено, что двухколоночный вариант метода имеет высокую чувствительность, широкий линейный диапазон, хорошую воспроизводимость и точность. Недостаток двухколоночного варианта - необходимость регенерации компенсационной колонки.

Преимущества одноколоночной системы - выигрыш во времени, более простая и дешевая аппаратура, что предпочтительно для серийных анализов. Достижимый при двухколоночной ионной хроматографии предел обнаружения нитрата - 20 мкг/л [98]. Время разделения ~12 мин. Одноколоночная ионная хроматография уступает двухколоночной по чувствительности, однако в этом случае возможно использование детекторов, применяемых в жидкостной хроматографии. За рубежом этот метод получил быстрое признание [98, 99]. С разработкой отечественных ионных хроматографов и анионообменных сорбентов стало возможным его внедрение в аналитическую практику лабораторий [101, 102]. Ионная хроматография идеально подходит для анализа вод [103 - 104], но при анализе пищевых продуктов появляются осложняющие факторы. Так, органические и неорганические примеси, присутствующие в образце и экстракте, могут привести к ухудшению характеристик разделительной колонки. Для ее защиты эти примеси рекомендуют тщательно отделять фильтрацией анализируемых проб и растворов через мембранные фильтры; очисткой экстрактов катионитами и активированным углем; обезбелочиванием их реактивами Карреза [105 - 109] или устанавливать небольшую предколонку, заполненную либо той же смолой, что и разделительная колонка, либо материалом, избирательно сорбирующим мешающие примеси.

Развитие ионной хроматографии создает возможность прямого определения нитрат-ионов в водных вытяжках растительных объектов. Проведено ионохроматографическое определение нитратов в овощах и картофеле [109]. Пробы гомогенизировали, экстрагировали горячей водой, фильтровали через мембранный фильтр и разделяли на ионном хроматографе IVK-II СКБ АН ЭССР с кондуктометрическим детектором. Разделительную колонку заполняли сорбентом на основе сополимера оксиэтиленметакрилата с этиленметакрилатом; компенсационная колонка содержала катионит КУ-2 в Су-форме (что способствует устранению мешающего действия малат- и фосфат-ионов). В качестве элюента применяли смесь 1,5 мМ Na_2CO_3 и 1,0 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ для картофеля и 2 мМ раствор фталата калия - для капусты. Определение проводили как в одноколоночном, так и в двухколоночном варианте (табл. 4).

В работе [110] при использовании ионного хроматографа, не снабженного подавительной колонкой, очистку водных вытяжек (40 мл) овощей проводят фильтрованием через двойной слой фильтровальной бумаги, проложенной цеолитом. Фильтрат разбавляют до 1 дм³; 2 мл полученного раствора смешивают с равным объемом 8,8 · 10⁻³ М раствора бифталата калия и фильтруют через мембранный фильтр. При определении низких концентраций анионов рекомендовано анализируемый раствор термостатировать при 25°С перед вводом в колонку. Время разделения ионов NO_2^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-} и PO_4^{3-} составляет 30 мин. График линейен от 20 до 30 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение - 0,002 - 0,006.

Т а б л и ц а 4

Сравнительные характеристики анализа содержания нитратов в экстрактах овощей и картофеля методом ионной хроматографии (ИХ) [109]

Показатель	Двухколоночная ИХ	Одноколоночная ИХ
Предел обнаружения, мг/л	0,2	1,0
Линейный диапазон, мг/л	0,2-60	1-30
Время анализа, мин	25	20
Воспроизводимость, Sr	0,04	0,07

Для определения нитратов и нитритов в сыре и растительных продуктах применен метод одноколоночной ионной хроматографии [107]. Жидкостный хроматограф, используемый для этой цели, снабжен УФ-детектором Union LCD 725, стальной колонкой, заполненной Li-Chromosorb NH₂, 10 мкм (Merck 9331) или Bondapak NH₂ (Water Assoc). Пробу гомогенизируют, фильтруют через фильтр (Schleicher Schull № 595,5), добавляют по 2 мл растворов Карреза I и II, через 30 мин центрифугируют и фильтруют на Millex фильтре. Подвижной фазой является KН₂РO₄ (10 г/л). При этих условиях нитраты хорошо отделяются от других примесей. Предел обнаружения их в сыре - 2 - 6 мг/кг. Нитриты не разрушаются, а выходят из хроматографической колонки совместно с другими примесями [105].

При определении нитратов и нитритов в растительных продуктах авторы работы [107] применили для очистки экстракта активированный уголь SX Ultra или CN-S в сочетании с фильтрованием через мембранный фильтр 0,45 мкм. Использование этих углей позволило отделить 98% мешающих примесей. Определяемые ионы при этом практически не теряются. Разделение ионов вели на ионном хроматографе Kontron модель SF 769 с УФ-детектором. Колонку заполняли анионообменником Partisil SAX с Whatman. Элюент представляет собой водный раствор 0,045 М KН₂РO₄, доведенный до pH 3 ортофосфорной кислотой.

Для очистки экстрактов можно также использовать фильтровальную бумагу, импрегнированную углем, которую перед обработкой промывают элюентом [111], но этот способ очистки экстрактов менее эффективен.

В работах [106, 108] описано ионохроматографическое определение нитратов и нитритов в консервированных мясных продуктах. Извлекали эти анионы из навески горячей водой. По данным [106], для очистки экстрактов добавляли активированный уголь, нагревали 15 мин при 100°C, охлаждали, затем прибавляли растворы Карреза I и II и буру и фильтровали вначале через фильтровальную бумагу Whatman № 44, промытую 0,1 н. HCl, затем через мембранный фильтр 0,45 мкм. В работе [108] обезбелочивание экстракта заменено центрифугированием гомогенизата навески продукта.

Для количественного определения нитратов и нитритов, как и в предыдущих случаях, использовали спектрофотометрические детекторы Pay Unicam модель PU 4020 и Spectra Physics SP-8440, а также рефрактометр Micromeritics 771. Разделительные колонки были заполнены высокеемкими анионообменниками на основе полиметакрилатного геля (IC Pac) Water Assos. и Ionosphere tmA Chrompack. Наряду с раствором KН₂РO₄ использовали новые элюенты: растворы перхлората и метасульфата натрия с концентрацией от 30 мМ до 200 мМ (повышение концентрации элюента может вызвать деструкцию полимера). Указанные элюенты способствуют хорошему разделению нитратов и нитритов, но определению последних мешают яблочная и винная кислоты [108].

Для определения этих анионов в соленом мясе, овощах и сыре разработан ионохроматографический метод с использованием анионообменной колонки низкой емкости с применением УФ-детектора и хлорметансульфоната в качестве элюента [112]. Показано, что предложенный метод является быстрым, чувствительным и точным. Открываемость добавок удовлетворительная. Сравнение данного метода с существующими спектрофотометрическими выявило плохое соответствие между ними, объясняемое несовершенством спектрофотометрического метода.

Метод ионной хроматографии, предназначенный для определения нитратов и нитритов в молоке, молочных продуктах и детском питании, основан на прямой фотометрической детекции ионов в элюенте при 200-210 нм [113]. Для определения использован жидкостный хроматограф Microtechna с УФ-детектором Knauer FRG тип 87,00. В качестве стационарной фазы взят органический полимер с привитой диэтиламиноэтильной группой Spheron DEAE 1000 Lachema чешского производства. Подвижная фаза представляла собой смесь растворов 0,04 М NaClO₄ и 0,005 М Н₃РO₄. Молоко перед определением разбавляли горячей водой, осаждали белки реактивами Карреза и фильтровали. Хроматографическое разделение вели при pH 2,2, так как при этом подавлялась диссоциация слабых органических кислот, ме-

шающих определению. Метод достаточно чувствителен и достоверен, экспрессен, дает сопоставимые результаты с фотометрическим методом определения нитратов.

Для разделения анионов NO_3^- и NO_2^- и их определения в пищевых продуктах предложен новый вариант ионной хроматографии, названной хроматографией с обращением ионов [114 - 116], при котором в качестве сорбента применяют неполярный сополимер полистирола и дивинилбензола (PRP-1), а в качестве противоиона - один из катионов четвертичных аммониевых оснований $-\text{R}_4\text{N}^+$ (тетраалкиламмониевых солей). Для этих целей может быть взят, например, тетрапентиламмоний бромид в водном растворе ацетонитрила (1:3), который превращают в другие анионные формы путем анионного обмена. Опыты проводили на жидкостном хроматографе Watus (модель 202) при использовании СФ-детектора Spectra Physics (модель 770) с переменной длиной волны или кондуктометрического детектора Welsan (модель 212).

Исследована возможность использования других ион-парных реагентов, отличающихся длиной алкильной цепи. При изучении влияния соотношения ацетонитрил-вода на разделение анализируемых анионов установлено, что эффективность разделения уменьшалась с увеличением содержания ацетонитрила. Повышение ионной силы элюента посредством введения NaF вызывало снижение разрешающей способности.

Подготовка проб заключается в их гомогенизации и фильтровании через мембранный фильтр. Последовательность выхода в этих условиях: $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$, легко достигается разделение анионов, расположенных близко друг от друга в ряду. Чувствительность метода - 10 нг, время разделения анионов - 15 мин, погрешность - 0,5-7%. Можно разделять смеси NO_2^- и NO_3^- в соотношении 1:200 до 300:1. Линейность графика соблюдается от 5 до 75 мг NO_3^- или NO_2^- . Определение на "чистых солях" хорошо согласуется с результатами, полученными спектрофотометрическим методом. Метод использован для анализа яблочного пюре, мороженого, бекона и пива [116].

Аналогичный вариант ион-парной хроматографии на нейтральном сорбенте стирол-дивинил-бензол (PRP-1) с УФ-детектированием использован при анализе мясных продуктов. Установлено, что аскорбиновая и никотиновая кислоты хорошо отделяются на сорбенте от интересующих нас анионов и не мешают их определению. Степень открытия нитратов и нитритов составила 92 - 112 % [117].

Анализ зарубежной литературы позволяет заключить, что метод ионной хроматографии достаточно чувствительный, точный и быстрый. Несомненно он перспективен для определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах. Однако для него требуется сложное и дорогостоящее аппаратное оснащение. Качество подобного оборудования, производимого в нашей стране, не соответствует мировым стандартам, что тормозит развитие отечественной ионной хроматографии.

6. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Предпринята попытка применения для определения нитратов в продукции растениеводства метода тонкослойной хроматографии [118]. Сущность метода состоит в визуальной полуколичественной оценке содержания нитрат-ионов в растительных соках на основании сравнения образующихся на тонкослойной хроматограмме окрашенных дифениламином зон NO_3^- -ионов со шкалой растворов сравнения, полученных в идентичных условиях.

Хроматографирование проводят восходящим методом в камерах, насыщенных смесью (10:1) ацетона и воды (подвижная фаза). Вначале разгоняют пробу. После высушивания хроматограммы наносят в те же точки стандартные растворы и процедуру повторяют. Проявление ионов NO_3^- и NO_2^- проводят 0,5 %-м раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. Метод может быть использован для всех продуктов растениеводства, в том

числе тех, сок которых окрашен, так как окрашивающие вещества отделяются от зоны сорбции нитрат-ионов в процессе хроматографирования. Нижний предел определения нитрат-ионов в пробе - 0,1 мкг NO_3^- в зоне, что соответствует 10 мг $\text{NO}_3^-/\text{дмз}$ сока. На определение 6 проб (все они наносятся на одну пластину) требуется примерно 30 мин. Отмечено, что результаты определения хорошо совпадают с результатами, полученными методом ионной хроматографии.

7. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Наибольшее распространение для анализа вод и водных экстрактов пищевых продуктов получил потенциометрический (ионометрический) метод определения нитратов и нитритов, основанный на измерении потенциала, возникающего на мембране ионоселективного электрода при погружении последнего в раствор, содержащий нитрат (нитрит)-ионы [119, 120]. Метод привлекает простотой, быстротой выполнения, возможностью вести определение в мутных и окрашенных средах. Он достаточно хорошо изучен, экспериментально отработан и обеспечен аппаратурой. Чувствительность и избирательность метода зависят от свойств нитрат-селективного электрода, точнее обусловлены свойствами его мембраны.

В последнее время как за рубежом, так и в нашей стране выпускают нитрат-селективные электроды различного типа. Наиболее известен электрод с жидкой мембраной, представляющей собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носителем может быть инертный полимер, в частности поливинилхлорид. Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определенный ион. Из жидкостных электродов наиболее часто используют электроды на основе ионных ассоциатов и нейтральных переносчиков. Электродно-активными веществами обычно служат нитраты четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), красителей, четвертичных фосфониевых оснований [121, 122]. Некоторые из этих электродов и их характеристики приведены в табл. 5.

Наиболее перспективны электроды на основе стеарата железа (II и III), так как стеарат железа "работает" в наиболее широком концентрационном интервале и наименее подвержен мешающему влиянию хлорид-ионов (до 1000-кратных избытков).

Существуют также пленочные электроды, в которых роль растворителя выполняют пластификаторы, чаще всего эфиры фталиевой кислоты [123]. К таким электродам относятся нитрат-селективные электроды, разработанные в ЛГУ и серийно выпускаемые в нашей стране (ЭО- NO_3 -01 и ЭИМ-11). Мембрана электродов представляет собой пластифицированную поливинилхлоридную пленку, содержащую соль тетрадециламмония. Концентрационный интервал их ($1,0 \cdot 10^{-4}$ - 2,0 М. Коэффициент селективности $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ - $7 \cdot 10^{-4}$; $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ [125].

Т а б л и ц а 5

Нитрат-селективные электроды и их характеристика

Электродно-активное вещество	Растворитель	Матрица	Концентрационный предел сохранения электродной функции, моль/л	Коэффициент селективности	Литература
Ассоциат-1,4-дифенил-3,5(эфирил)-дигидро-1,2,4-триазола с NO_2^- ионом (нитрон-нитрат)		Эпоксидная смола	10^{-1} - 10^{-4}	Cl^- меш. опред.	122
22,5-67,5 % стеарата железа (II) и 67,5-22,5 % стеарата железа (III)	Нитробензол		$5 \cdot 10^{-5}$	До 10^3	123
Нитрат бис-(трифенилфосфиниминия)	Нитробензол	Поливинилхлорид	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-3}$	124
Нитрат кристаллического фиолетового	Нитробензол		10^{-5}	Cl^- меш. опред.	121

За рубежом серийно выпускают более трех типов нитратных электродов, основанных на применении жидких анионитов. В электроде Орион 93-07 (США) использован в качестве ионообменника раствор трис-замещенных о-фенантролинов никеля (II) в органическом растворителе, в электроде Корнинг 476134 - раствор нитрата тридодecilгексадециламмония в н-октил-о-нитрофениловом эфире [40].

В работе [126] приведены данные о селективности электродов Орион 93-07 и установлен их концентрационный интервал, равный 10^{-4} - 10^{-2} М NO_3^- .

В работе [123] проведено сравнительное исследование пленочного и жидкостного (на основе нитрата кристаллического фиолетового) электродов. Установлено, что оба типа электродов близки по свойствам и могут быть использованы для анализа продукции растениеводства.

Предложен новый тип нитрат-селективных электродов, с мембраной, основой которой служит инертный полимер с привитыми электродно-активными группами, содержащими четвертичный азот [127]. Однако они не имеют преимуществ перед вышеприведенными.

Созданы твердоконтактные графитовые нитрат-селективные электроды, содержащие в качестве активного вещества нитрат тетрадециламмония, а в качестве редокс-системы - электроноинообменную смолу ЭИ 21. Эти электроды удобны в работе, имеют более стабильный потенциал, но в остальном их характеристики не отличаются от таковых для пленочных электродов [128]. Разработан также нитрит-селективный электрод с жидкостной мембраной на основе липофильных производных витаминов группы В. Селективность этих электродов определяется известным экстракционным рядом для солей ИАО в различных растворителях: $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- \geq \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HSO}_4^- > \text{F}^-$ [129].

Более подробно ряд констант селективности анионов применительно к растениеводческой продукции дан в обзоре [11].

Мембранные электроды не обладают идеальной селективностью. Если в анализируемой смеси посторонние ионы содержатся в концентрациях, превышающих предел селективности электрода, появляется систематическая ошибка определения. Устранить ее можно введением поправки, учитывающей коэффициент селективности ионов, вычисляемых по методу ИФАК [130] или по методу добавок [131].

Известно, что в продуктах питания, в частности в овощах, содержится ряд веществ, способных изменить потенциал мембраноселективного электрода и привести к искажению результатов [129]. Их мешающее влияние обусловливается либо низкой селективностью мембраны, либо способностью взаимодействовать с электродно-активным материалом мембраны, меняя ее химический состав.

Так, хлорид-ион мешает определению нитратов уже в 10-25-кратном избытке по отношению к ним [132]. В то же время известно, что во многих зеленых и овощных культурах содержание его колеблется в широких пределах, во многих случаях выходя за границы селективности электрода. Мешающее влияние хлоридов необходимо устранить либо химическим путем - осаждением сернокислым серебром, либо учитывать его влияние (как было указано выше) коэффициентом селективности при вычислении результатов анализа [133]. При этом необходимо помнить, что добавление избыточного количества сернокислого серебра по отношению к хлорид-иону может оказывать влияние на каломельный электрод, что приводит к занижению результатов [134].

Капуста, брюква и лук содержат особые примеси, нарушающие работу электродной системы, а повторные анализы одной и той же пробы имеют четко выраженную тенденцию к завышению результатов. Это явление может быть вызвано ионами, имеющими большие коэффициенты селективности, например, ионами некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) [135]. Авторы работы [132] испытывали для очистки экстрактов анализируемых овощей несколько разных приемов и сделал вывод, что самые лучшие результаты дает очистка экстрактов катионитом КРФ-2п или КУ в Cu-форме. Активированный уголь малоэффективен и, кроме того, он адсорбирует из анализируемого раствора около 40% нитратов.

Кроме ПАВ растениеводческая продукция семейства крестоцветных содержит в своем составе серасодержащие соединения ионного характера, которые, по-видимому, также обладают высоким коэффициентом селективности [11]. Удаление этих примесей успешно осуществляется окислением названных соединений перманганатом калия. Избыток перманганата, влияющий на потенциал измеряемого электрода, разрушают перекисью водорода [136].

Ионоселективный метод широко применяется для анализа на нитраты продуктов питания. Рекомендован для определения нитрат-ионов в различных растительных продуктах: свежих и высушенных овощах, плодах, экстрактах сухих растений, мясных и молочных продуктах, продуктах детского питания [59, 68, 137 - 149].

Для извлечения нитратов из растительного материала используют раствор алюмокалиевых квасцов в соотношении 1:4 [150]. Экстрагент имеет высокую ионную силу, и это позволяет построить методику градуировки измерительного прибора и определение нитрат-ионов по их концентрации. Кроме того, потенциал электрода в растворе квасцов быстро устанавливается и хорошо воспроизводится.

При определении нитратов в продуктах детского питания с помощью электрода Орион 92-07 в качестве экстрагента используют 0,01 М раствор дигидрофосфата калия и натрия [143, 149]. При определении нитратов в сахаре предложено испытываемые и стандартные растворы буферировать 0,1 М KCl.

Для определения нитратов в мясных продуктах с нитрат-селективным электродом Орион 92-07 предварительно проводят экстракцию жиров в приборе Сокслета боратым буфером (рН 9) [147]. В большинстве случаев определение выполняют прямой потенциометрией, но более предпочтителен метод стандартных добавок.

Указано, что широкое использование ионометрических методов при анализе нитратов в пищевых продуктах возможно при устранении мешающего влияния хлоридов и нитритов при помощи раствора сульфата серебра и сульфаминовой кислоты, соответственно. В этом случае результаты ионометрического определения хорошо согласуются с результатами, полученными спектрофотометрическим методом. Погрешность определения не превышает 5 % [147, 149].

В нашей стране для контроля нитратов в свежей продукции растениеводства используют упрощенный вариант ионометрического метода [68]. Сущность его состоит в извлечении нитратов из анализируемого материала 8 %-м раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке на иономере ЭВ-74 (И-130, И-135, И-150 и т.п.). Для анализа растений семейства крестоцветных применяют последовательную обработку пробы перманганатом и перекисью водорода. Хлориды и нитриты не отделяют. Предел надежного определения нитратов этим методом - 30 мг/кг. Погрешность - 12 %. Время, затрачиваемое на одно определение, не превышает 15 мин.

Разработан экспрессный метод ионометрического определения нитратов в овощах и плодах с помощью игольчатого электрода НПО "Квант" [138]. Метод предусматривает непосредственное введение предварительно градуированного электрода в форме иглы и электрода сравнения в мякоть плода с прямым отсчетом по измерительному прибору. Результаты измерений, усредненные по шести замерам, хорошо согласуются с данными ионометрического анализа проб мезги этих же плодов.

Существующие ионометрические методики определения нитратов пригодны для определения лишь миллиграммовых количеств нитрата. Более широкие возможности представляет разработанный потенциометрический метод, который заключается в потенциометрическом титровании нитрат-ионов в сернокислой среде растворами сульфатов марганца (II) и железа (II), отличающийся избирательностью и чувствительностью [151]. Возможно определение от 0,08 мкг до 3,1 мг нитрат-ионов в 35 мл анализируемого раствора.

Разработаны нитрит-селективные электроды: один - на основе раствора органической соли NO_2^- в смеси *n*-октилфенола и октадеканолола [152]; второй - с жидкостной мембраной на основе липофильных производных витамина B_{12} [153]. Потенциометрическая селективность

указанных мембранных систем существенно отличается от свойств обычного анионообменника и уменьшается в ряду анионов $\text{NO}_2^- > \text{SCN}^- \gg \text{ClO}_4^- \gg \text{Cl}^- \sim \text{NO}_3^-$. Предел обнаружения нитрит-ионов 10^{-5} М.

В нашей стране нитрит-селективные электроды еще не выпускаются.

8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Возможно полярографическое определение нитратов, в основе которого лежит процесс нитрования ксилола. Продукт нитрования 6-нитро-3,4-ксилол-1-ол в щелочной среде дает полярографическую волну при потенциале полуволны - 0,68 В [154]. В процессе нитрования образуются также продукты, проявляющие себя на полярограмме при $E_{1/2} = -1,10$ В и -1,5 В. Поэтому в некоторых случаях рекомендуют при полярографическом определении нитратов исходить из суммы высот полярографической волны -0,68 и -1,0 В [155].

Описан метод, основанный на полярографическом восстановлении 4-нитро-2,6-ксиленола, которое происходит обратимо, быстро и почти количественно. Предельный ток пропорционален концентрации нитрата в интервале $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ М. Хлориды мешают определению. Влияние кислорода существенно только при низких концентрациях нитрата [156].

Разработан косвенный полярографический метод определения микроколичеств нитритов, пригодный для анализа пищевых продуктов [157]. Он основан на нитрозировании в среде разбавленной соляной кислоты нового реагента - монобензилсульфаниловой кислоты (МБСК). Образующееся нитрозосоединение восстанавливается на ртутном каплюющем электроде и дает хорошо выраженную волну с $E_{1/2} = -0,63$ В. Высота волны пропорциональна концентрации нитритов в интервале $10^{-6} - 10^{-4}$ М и не зависит от избытка реагента. Предел обнаружения нитрит-иона 0,1 мг/кг.

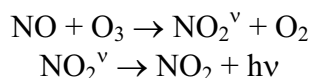
Предложена простая экспрессная и чувствительная методика определения нитрит-ионов в растворах, предполагающая получение N-нитрозодифениламина в растворе уксусной кислоты, метанола и воды, смешанных в соотношении 1:1:2 (рН 1,8) и последующую регистрацию дифференциальной импульсной полярограммы на том же фоне. На полярограмме наблюдается четкий пик при -0,7 В, высота которого линейно зависит от концентрации нитритов в интервале 0,05 - 1,00 мг/л NO_2^- . Предел обнаружения нитрит-ионов 0,001 мг/л. Нитраты не мешают определению. Метод пригоден для определения нитритов в напитках [158, 159] и мясном фарше [160].

Описан метод вольтамперометрического определения нитрит-иона, основанный на регистрации его анодной волны для стеклоугольного электрода на фоне 0,1 М раствора HCl. Оптимальные условия определения $E = +0,4 - +1,0$ В; рН 4,5 - 8,5. Высота пика полярограммы зависит от концентрации NO_2^- в интервале 4 - 2000 мкМ/л. Предел обнаружения 0,133 мкг/мл NO_2^- . Метод пригоден для анализа растений, а также других объектов окружающей среды [161]. Проточно-инжекционный вариант этого метода использован для определения нитритов в мясе. Для устранения мешающего влияния аскорбата натрия предложено использовать в качестве предварительной стадии ионную хроматографию [162].

В работе [163] проведено амперометрическое определение нитритов и нитратов после восстановления их гидрохиноном до оксида азота (NO), который потоком азота или воздуха переносят в амперометрическую ячейку с покрытым платиной мембранным электродом Nafion-117. При определении нитритов восстановление ведут в присутствии H_3PO_4 , при определении суммы NO_3^- и NO_2^- - в присутствии $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Содержание нитрат-ионов вычисляют по разности. Предел обнаружения NO_2^- и NO_3^- 27 мкг/л и 62 мкг/л, соответственно.

9. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

Среди методов определения нитратов и нитритов, разрабатываемых в последнее десятилетие, обращает на себя внимание хемилюминесцентный метод. Он основан на восстановлении в слабокислой среде нитрат- и нитрит-ионов до оксида азота, введение последнего в экзотермическую реакцию с озоном сопровождается свечением:



Интенсивность хемилюминесценции регистрируют при длине волны 600 нм [164 - 167]. Установлено, что нитриты восстанавливаются до оксида азота в процессе обработки анализируемых продуктов уксусной кислотой или HBr в уксусной кислоте в среде кипящего этилацетата или хлористого метилена. Восстановление нитратов проводят хлоридом титана в HBr. Ввиду мешающего влияния воды метод пригоден только для анализа сухих образцов пищевых продуктов, например, сухого молока [164].

Описаны методы, в которых эти ионы восстанавливаются до оксида азота термическим путем [164]. Однако в большинстве работ его проводят при помощи химических веществ в водной среде. Восстановителями могут служить соли железа (II), молибдена (VI), титана (III), иодиды, бромиды. Несмотря на близость потенциалов восстановления нитратов и нитритов в определенных условиях возможно определение этих ионов при совместном присутствии. Так, нитриты избирательно восстанавливаются в мягких условиях. Суммарное содержание нитритов и нитратов определяется при действии более жестких восстановителей: солей железа (II), молибдена (VI), титана (III) в среде HCl [160, 165, 167]. После смешения реагентов в реакционной емкости образующийся оксид азота с потоком газа-носителя поступает в хемилюминесцентный анализатор [165, 166]. Концентрацию анионов определяют по площади пика хемилюминесценции. Градуировочный график линейен от 0,05 до 0,75 нг NO_2^- . Мутность и цветность экстрактов пробы не мешают определению. Предел обнаружения нитритов - 0,05 мкг/кг, что в 600 раз ниже, чем обычными спектрофотометрическими методами (с бруцином, хромотроповой кислотой, НЭДА). Предел обнаружения нитратов - 5 мкг/кг, что в 100 раз ниже, чем для бруцинового метода, и в 10 раз ниже, чем для лучших спектрофотометрических методов. Относительная погрешность составляет 2% для нитрит-ионов при их концентрации на уровне 10 мкг и 5% для нитрат-ионов при уровне их 100 мкг. Время, затрачиваемое на анализ подготовленной пробы, равно для нитратов 5 - 15 мин, для нитритов - 5 мин. Определению нитратов мешают только нитриты, алкилнитриты и алкилнитраты, нитрит-ионов - N-нитрозодифениламин и алкилнитриты [165].

Понизить предел хемилюминесцентного метода позволяет его модификация, заключающаяся в использовании инъекционной системы ввода реагентов и нагреве реакционной емкости для восстановления нитратов до 100°C [167]. Этот же принцип был использован в работе чешских авторов [168] для анализа овощей, ветчины, молока и сухих молочных смесей. Навески овощей и ветчины измельчали и перемешивали с водой, навеску сухих молочных смесей растворяли в воде в соотношении 1:20 и обрабатывали реактивом Карреза. Восстановление нитратов достигалось прибавлением солей железа (II) и титана (III) в 50 - 70 %-й серной кислоте. Предел обнаружения нитратов в этом случае понижался до 0,1 мкг/кг продукта. Коэффициент вариации 3-5 %. Метод отличается высокой производительностью; за смену можно проанализировать 200 образцов.

Эффективность хемилюминесцентного метода определения нитритов оценивалась в работе [160] сравнением с методом Грисса и дифференциальной импульсной полярографией. Исследование проводили на образцах мясного фарша, содержащего либо аскорбат натрия, либо цистеин, снижающих уровень нитритов в мясе. Показано, что эти вещества занижают

результаты определения нитрит-ионов всеми методами, но менее всего их мешающее влияние сказывается на результатах, полученных хемилюминесцентным методом. В присутствии 2 мг/кг аскорбата добавка нитрита открывалась на 80 %, а уменьшение количества аскорбата натрия до 1 мг/кг повышает открываемость добавки нитрита до 91 %.

Следовательно, хемилюминесценция - один из наиболее чувствительных и избирательных методов определения нитратов и нитритов. Наряду с этим он отличается высокой точностью и воспроизводимостью результатов. К достоинствам метода следует также отнести экспрессность и невысокую трудоемкость; к недостаткам - высокую стоимость и ограниченную доступность хемилюминесцентного детектора.

10. БИОЛОГИЧЕСКИЙ (ЭНЗИМНЫЙ) МЕТОД

Представляет интерес новый метод определения нитратов в продуктах растительного и животного происхождения, основанный на восстановлении их в нитриты при помощи фермента нитрат-редуктазы, продуцируемой бактерией *Escherichia*, с последующим фотометрическим определением нитрита с помощью реактива Грисса [40, 169].

Экстракция нитратов из растительного материала производится насыщенным раствором CaSO_4 [40]. К экстракту прибавляют фосфатный буферный раствор (pH 7), краситель метилфиолетовый и свежеприготовленный раствор фермента. Раствор термостатируют, добавляют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и NaHCO_3 , выдерживают в течение часа, перемешивают до исчезновения окраски, добавляют реактив Грисса и фотометрируют при 540 нм. Метод пригоден для определения нитратов в концентрации от 0,25 до 2,5 мг/кг. Этот же метод предложен фирмой Merck под названием Bioquant Nitrate Test [172]. Для его осуществления фирма выпускает стандартные наборы реагентов.

Подготовка проб растениеводческой продукции сводится к ее измельчению, прессованию и центрифугированию сока. При анализе молока экстракты очищают 50%-й трихлоруксусной кислотой (ТХУ) с последующим центрифугированием или фильтрованием. При анализе мяса и мясных продуктов гомогенизированный образец либо обрабатывают 50%-м раствором ТХУ и обезжиривают петролейным эфиром, либо депротеинизируют реактивами Карре-за. Аликвоту прозрачных экстрактов испытуемых образцов добавляют к раствору реагентов, содержащему FAD, буфер, NaOH и нитратредуктазу, выдерживают 20 мин, добавляют цветообразующие реагенты и через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора при 540 или 525 нм. Пределы определения нитратов - 0,5 - 100 мг/кг. Открываемость добавки 96-102 %. Мешающее влияние, обусловленное ингибирующим действием на энзиматическую активность, оказывают нитриты (10 ммоль/л NO_2^- снижает ее на 50%), а также ионы Mn, Zn, Hg, цианиды и азиды [169].

11. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ

Несмотря на большое количество методов определения нитратов в пищевых продуктах, все больше возрастает потребность в разработке быстрых полуколичественных тест-методов, которые позволяют с достаточной точностью определять содержание нитрат-иона в большом количестве проб без применения сложного оборудования.

Описан способ быстрого полуколичественного определения нитратов с хлоридом нитрона и кобальтроданидным индикатором [170]. Этот способ достаточно избирателен, но недостаточно чувствителен и, кроме того, требует знания примерного содержания нитратов в

анализируемом образце. Более приемлема для этих целей тест-бумага для определения содержания нитратов, в состав которой входят кристаллический фиолетовый, гидрохинон, сульфат калия, гидрохлорид нитрона и родамин 6Ж [171]. В работе [172] описан простой способ измерения концентрации нитратов. При его использовании в раствор, содержащий нитраты, добавляют смесь, состоящую из тиомочевины и органической кислоты, в этот раствор погружают индикаторную бумагу, пропитанную раствором солей железа (II). О содержании нитратов судят по степени окрашивания индикаторной бумаги. Разработан метод качественной оценки содержания нитратов в продукции растениеводства с помощью дифениламина [49]. Сущность его состоит в визуальной оценке окрашенных соединений, образующихся при взаимодействии нитратов с дифениламином. Нижний предел обнаружения нитратов в анализируемой пробе - 100 мг/кг.

Наиболее универсальны и надежны методы с использованием индикаторных смесей, состоящих из реактива Грисса, металла в дисперсном состоянии и органических кислот.

Для полуколичественного определения нитратов в растениях предложен состав из 2 - 7 ч. соли марганца, 0,5 - 1,5 ч. порошкообразного цинка, 1 - 3 ч. сульфаниловой кислоты и ее производного, 30 - 50 ч. твердой органической кислоты (лимонной или винной) и 50 - 130 частей наполнителя (сульфаты бария, кальция) [173]. Разработаны методы определения суммы нитратов и нитритов с помощью тест-бумаги [174], в состав индикаторной смеси входят сульфаниловая, лимонная, щавелевая кислоты, α -нафтиламин, магниевая пыль, 2,4-полиэтиленгликоль и метод, использующий многослойную тест-бумагу [175], первый лист которой пропитывают раствором лимонной кислоты, а второй - импрегнируют смесью, содержащей гуммиарабик, цинковую пыль, α -нафтил-амингидрохлорид, сульфат марганца и воду. Оба метода имеют тот же недостаток - невозможность определить нитраты в количестве менее 250 мг/кг по нитрат-иону. Более низкий предел обнаружения при определении суммы нитрат- и нитрит-ионов может быть достигнут при использовании состава, включающего цинковую пыль, сульфат марганца, сульфаниловую, лимонную или винную кислоту, α -нафтиламин, а также наполнитель: сульфат бария или кальция. Он разработан в НПО "Селекция" Республики Молдова. Авторы предлагают применять его в сухом виде, растирая до пастообразного состояния с соком растений [175], или же в виде пасты с глицерином [176]. На основании этого состава была изготовлена бумага "Индам" [177]. Недостаток данного способа - низкая чувствительность, не позволяющая анализировать на содержание нитратов продукты животного происхождения и плодово-ягодную продукцию. На экспрессности этого способа отрицательно сказывается тот факт, что полное развитие окраски при контакте испытуемых растворов с "Индамом" наблюдается только через 1,5 - 2 мин. Известно, что α -нафтиламин канцерогенен, что создает опасность при работе по получению реагентного состава.

Проведенное на 8 видах сельхозпродукции исследование индикаторных бумаг "Индам", "Дон", "Нитран", "ИРЭА", "Спектр" показало, что они дают большую вариабельность результатов и завышение величин содержания нитратов по сравнению с ионоселективным методом [178]. Исследование [179] плодово-овощной продукции, реализуемой на рынке, с применением тест-бумаги "Дон", "Индам" и ионоселективного метода, показало занижение результатов при использовании полуколичественных экспрессных методов, а также невозможность определить нитраты в продуктах при низком их содержании. Полученные данные позволили авторам утверждать о недопустимости применения таких методов в качестве основного оценочного при решении вопроса об использовании исследуемой продукции для пищевых целей. Однако в работе [180] указано о целесообразности применения тест-бумаги "Индам" для контроля уровня нитратов в мелких партиях продукции в условиях рынка. Дальнейшие исследования показали, что снизить предел обнаружения нитратов и повысить экспрессность анализа можно, несколько изменив состав индикаторной смеси, прежде всего за счет замены α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты на N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорид и белый стрептоцид. Это было реализовано при получении нитрат-индикатора фирмы Merck с

фирменным названием Merckoquant 10020 Nitrat-Test. Цветная шкала отмечает значения 10, 30, 100, 250 и 500 мг/кг NO_3^- . Точность данного теста можно повысить, если интенсивность окраски определять при помощи рефлектметра "Nitrochem" [40, 181, 182].

Подобный тест определения нитратов в овощах описан и в работе [183]. Тест имеет торговое название Sharpy Sap Test. Для определения используется не тест-бумага, как при предыдущем способе, а индикаторная пластинка, на которую отжимают сок из анализируемого материала. Пластинка изменяет окраску в зависимости от содержания нитратов. Окраску индикаторной пластинки сравнивают с прилагаемой шкалой. Указанный тест позволяет определять содержание нитратов при концентрации более 500 мг/кг, т. е. только в нитрофильных культурах овощей. В Чехословакии индикаторные бумаги на нитраты Ana-La-Test-Nitrat и Ana-La-Test-Nitro выпускает фирма Lachema Brno [183].

Оценка тест-полосок Merckoquant 10020 Nitrat-Test в сравнении с рутинно применяемыми методами определения нитратов в продукции растительного и животного происхождения показала хорошее совпадение результатов [183, 184].

Аналогичная бумага выпускается у нас под названием "Нитрат-индикатор". С ее помощью можно определить нитраты в концентрации 45 - 1000 мг/кг; время определения составляет 15 с [3].

Более чувствителен полуколичественный метод определения суммы нитратов и нитритов капельной реакцией. Его используют для определения нитратов в молоке [185]. Сущность метода состоит в визуальной оценке интенсивности окраски соединения, образующегося при взаимодействии нитратов и нитритов с жидкофазным индикаторным составом, действующим с начала которого N-нафтилэтилендиамин (НЭДА), сульфаниламид и порошкообразный цинк. Нижний предел обнаружения нитратов в анализируемой пробе - 2,5 мг/дм³.

12. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УНИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

С расширением арсенала методов определения нитратов и нитритов все больше исследований посвящается их сравнительному анализу. В первую очередь следует отметить работы, в которых проводилось определение этих веществ в одном и том же образце несколькими методами. Так, в работе [186] описано сравнительное определение нитратов в детском питании ионометрическим и ксиленоловым методами. Корреляция между ними составила 0,91. При помощи этих же методов, а также спектрофотометрического с использованием кадмиевой колонки на содержание нитритов и нитратов были проанализированы 36 образцов итальянского пива [187]. Все методы признаны удовлетворительными. Однако сравнительное исследование методов определения нитратов в продуктах питания ксиленоловым, потенциометрическими методами, а также методами газовой и тонкослойной хроматографии показало, что первый из них дает завышенные результаты [42]. Причиной ошибок считают образование соединений, сходных по окраске с нитроксиленолом. Нитраты и нитриты в мясе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и двумя фотометрическими методами: с ксиленолом и реактивом Грисса [188]. Авторы утверждают, что фотометрические методы дают занижение результатов, в то время как хроматографический метод позволяет открыть все имеющиеся в пробе нитраты. В то же время метод газожидкостной хроматографии открывает только до 90 % нитратов от найденных фотометрическими методами [96].

Сопоставительный анализ фотометрических методов определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах проведен в работах [53, 189]. Сравнение метрологических характеристик ксиленолового и салицилатного методов, а также методов "сухого восстановителя" и "кадмиевой колонки" позволило рекомендовать в качестве основного метод "кадмиевой ко-

лонки" как наиболее универсальный, чувствительный и точный. Метод "сухого восстановителя" признан достаточно точным, быстрым и удобным для массовых анализов [53], но он может давать большую положительную погрешность при определении нитритов, а также характеризуется низкой воспроизводимостью определения нитратов [189].

Сравнительная характеристика нескольких методов определения нитратов: "сухого восстановителя", автоматизированного фотометрического метода с использованием афурилдиоксима, ионометрического и газохроматографического методов установила, что для метода "сухого восстановителя" коэффициент вариации колеблется от 3 до 45 %, степень открытия добавки - от 38 до 195%. Более точные и воспроизводимые результаты получены автоматизированным фотометрическим и ионометрическим методами. В последнем случае использовали метод добавок с предварительной обработкой пробы катионитом в Cu-форме. Газохроматографический метод дает завышенные результаты и, подобно методу "сухого восстановителя", плохо открывает добавки.

Более высокой ступенью сравнительного анализа методов является их метрологическая оценка, проведенная на основе межлабораторной апробации. Такие исследования проводят за рубежом [190]. В нашей стране подобная работа была осуществлена в НИР по унификации методов определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах, которая проводилась в соответствии с программой ГКНТ СССР по приказу Минздрава СССР при координации Институтом питания АМН СССР. Произведена межлабораторная апробация наиболее широко распространенных методов определения нитратов в продуктах растениеводства: ионометрического и двух вариантов фотометрического - "сухого восстановителя" и "кадмиевой колонки" [191]. Исследовали образцы картофеля, свеклы столовой, дыни и арбуза с тремя уровнями концентрации нитратов в каждом продукте. Планирование межлабораторного эксперимента и обработку его результатов проводили на основе международного стандарта [192].

Исследователи установили, что по точности и воспроизводимости результатов ионометрический и фотометрический методы примерно равны. Они не дают систематического смещения результатов по сравнению с истинными концентрациями. При низких (< 50 мг/кг) концентрациях нитратов лучше метод "кадмиевой колонки", а при средних и высоких (100 – 2000 мг/кг) концентрациях, представляющих наибольший интерес для контроля, эффективен ионометрический метод. Фотометрический метод с применением "сухого восстановителя" охарактеризован только для бахчевых культур, тем не менее видно, что воспроизводимость результатов, полученных при его помощи, примерно вдвое ниже, чем для рассмотренных выше методов.

Результатом исследования явилась разработка и внедрение в систему контроля за содержанием нитратов в пищевых продуктах следующих унифицированных методов: ионометрического метода определения нитратов в свежей продукции растениеводства [68] и фотометрического метода (с применением кадмиевой колонки) определения нитратов и нитритов в свежей и консервированной растениеводческой продукции, а также в молоке и молочных продуктах [68, 87, 185]. Проведена их метрологическая оценка [193].

ВЫВОДЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ

В настоящее время остро стоит вопрос о контроле нитратов и нитритов в продуктах питания, к тому же аналитическая практика располагает обширным арсеналом разнообразных методов их определения в указанных объектах. Это - спектрофотометрические методы, наиболее распространенные, ставшие традиционными, применяемые как за рубежом, так и в нашей стране в качестве официальных, и не потерявшие актуальность благодаря возможности их автоматизации (проточно-инжекционный вариант); группа электрохимических методов, среди которых главенствующее положение занимает потенциометрия с использованием

нитрат-селективных электродов - ионометрический метод - в последнее время значительно потеснивший фотометрические методы анализа; давно известные методы газожидкостной и тонкослойной хроматографии, а также сравнительно новый и, несомненно, перспективный метод ионной хроматографии; недавно разработанный хемилюминесцентный метод; ферментный метод, возникший на стыке химии и биологии, и, наконец, группа ориентировочных экспрессных тест-методов. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Методы, отличающиеся высокой чувствительностью и точностью, требуют соответствующего аппаратурного оформления. Экспрессные, простые и не требующие сложного оборудования методы не всегда дают правильную аналитическую информацию. В связи с этим сообразно задачам практики необходим дифференцированный подход к выбору методов определения нитратов и нитритов.

Проводившаяся с нашей стране унификация методов определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах позволила выбрать для целей их лабораторного контроля ионометрический метод и фотометрический метод с использованием кадмиевой колонки. Ионометрический метод предназначается для серийных (массовых) анализов свежей растениеводческой продукции, фотометрический - для консервированной продукции растениеводства, а также молока и молочных продуктов. Этот же метод рекомендован для арбитражных исследований на нитраты свежей плодоовощной продукции.

Необходимо отметить, что проблема выбора арбитражного метода определения содержания нитратов и нитритов в пищевых продуктах окончательно не решена. В этом плане наибольший интерес могут представлять методы, отличающиеся высокой избирательностью: ионная хроматография и хемилюминесцентный метод. Несомненно перспективен биологический метод. По чувствительности и точности он равен фотометрическому с использованием кадмиевой колонки, но несколько быстрее последнего и не требует работы с токсичным губчатым кадмием.

Для анализа мелких партий овощей в условиях рынка целесообразно использовать полуколичественные экспрессные методы определения нитратов при их соответствующей доработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дискаленко А.П. Водно-нитратная метгемоглобинемия и ее профилактика. - Кишинев: Штиинца, 1969. - 67 с.
2. Нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения. Гигиенические критерии окружающей среды. - Женева: ВОЗ, 1983. - 118 с.
3. Цыганенко О.И. Нитраты в пищевых продуктах. - Киев: Здоровья, 1990. - 56 с.
4. Новиков Ю.В., Окладников И.И., Сайфутдинов Н.М. и др. Влияние нитритов и нитратов на состояние здоровья населения // Гигиена и санитария. - 1985. - N 8. - С. 58 - 62.
5. Рубенчик Б.Л., Костюковский В.Л., Меламед Д.В. Профилактика загрязнения пищевых продуктов канцерогенными веществами. - Киев: Здоровья, 1983. - 160 с.
6. Нитриты. - М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1983. - N 22. - 36 с. - (Сер. Научные обзоры советской литературы по токсикологии и опасности химических веществ).
7. Принципы гигиенической регламентации допустимого содержания нитратов в пищевых продуктах: Метод. указания. - М.: Минздрав СССР, 1988. - 15 с.
8. Санитарные правила по применению пищевых добавок: Метод. указания. - М.: Минздрав СССР, 1979. - 26 с.
9. WHO Techn. Pap. Ser. N 539-1974.
10. Допустимые уровни содержания нитратов в продуктах растительного происхождения и методы их определения: СанПиН 42-123-4619-88.

11. Жукова Г.Ф. Методы определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах: Обз. инф. - М.: Всесоюз. НИИ информ. и технико-экон. исслед. агропромышленного комплекса, 1989. - 34 с.
12. Fox J. B. // CRC Crit Rev. Analyt. Chem. - 1985. - Vol. 15, N 3. - P. 283 - 313.
13. Уильям У.Д. Определение анионов. - М.: Химия, 1982. - 624 с.
14. Fox J.B., Doerr R.C., Lakrtz Z. // J. Ass. Off Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65. - P. 690 - 695.
15. Tanaka A., Nose N., Iwasaki H. // J. Chrom. - 1982. - Vol. 235. - P. 173 - 185.
16. Elliott R.T., Porter A.C. // Analyst. - 1971. - Vol. 96. - 260 - 263.
17. Tanaka A. et al. // J. Ass. Off Anal. Chem. - 1983. - Vol. 66. - P. 260 - 263.
18. Роома М.Я., Яковлева Е.С., Лутсоа Х.М. Модификация экспресс-метода определения нитритов // Тез. Респ. симпоз. "Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов". - Таллинн, 1980. - С. 154 - 160.
19. Fidler W. et al. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1984. - Vol. 67. - P. 525 - 528.
20. Cassens R.G. et al. Proc. 2nd Int. Symp. on Nitrite in Meat Products // Zeist. The Netherlands. - 1976. - P. 95 - 98.
21. Olsman W.J. Proc. 2nd Int. Symp. on Nitrate in Meat Products // Zeist. The Netherlands. - 1976. - P. 101 - 106.
22. Nicholas R.A., Fox J.B. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1973. - Vol. 56. - P. 922 - 925.
23. Sen N.P., Donaldson B. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1978. - Vol. 61. - P. 1389 - 1394.
24. Klepper Lowell A. // J. Arg. and Food Chem. - 1979. - Vol. 27, N 2. - P. 438 - 441.
25. Tanaka A., Nose N., Iwasaki H. Spectrophotometric determination of nitrate in vegetable products using 2-sec-burylphenol // Analyst. - 1982. - Vol. 107. - P. 190 - 194.
26. Norwitz G., Keliher P.N. Study of interferences in the spectrophotometric determinator of nitrite using composite diazotisation-coupling reagents // Analyst. - 1985. - Vol. 110. - P. 689 - 694.
27. Лутсоа Х.И., Роома М.Я. О содержании нитритов и нитратов в овощах при их хранении и обработке // Вопр. питания. - 1971. - N 4. - С. 580.
28. Опополь Н.И., Добрянская Е.В. Нитраты. Гигиенические аспекты проблемы. - Кишинев: Штиинца, 1986. - 114 с.
29. Sen N.P., Lee J.C. McPherson M. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1979. - Vol. 62. - P. 186 - 1189.
30. Sen N. P., McPhersen M.A. // J. Food Safety. - 1978. - Vol. 1. - P. 247 - 249.
31. Lew R.B. Elimination of sulphite interference in the spectrophotometric determination of nitrite // Analyst. - 1977. - Vol. 102. - P. 476 - 479.
32. Tesch J.W., Rehg W.R., Sievers R.E. Microdetermination of nitrates and nitrites in saliva, blood, water, and suspended particules in air by gas chromatography // J. Chrom. - 1976. - Vol. 126. - P. 743 - 755.
33. Official Methods of Analysis of Association of official Analytical Chemists. - 1984. - 14th AOAC, 24.044-24.045. - P. 266.
34. Gran R., Mirma A. // Z. Anal. Chem. - 1969. - Vol. 152. - P. 1361 - 1367.
35. Milham B.R., Awad A.S., Paull R.E. Aanlysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode // Analyst. - 1970. - Vol. 95. - P. 751 - 757.
36. Методические указания по диагностике, профилактике и лечению отравлений сельскохозяйственных животных. - М.: Госагропром СССР, 1986. - 41 с.
37. Schuller P.L., Veen E.J. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1967. - Vol. 50. - P. 1127 - 1130.
38. Jezane C.J., Jyorgyne M., Zaszlo K. // Elelmiszervirsg. Kozl. - 1982. - Vol. 28. - P. 17 - 24.
39. А.с. N 1160302 СССР, МКИ G 01 N 31/04. Способ определения количества нитратов в плодах / М.В. Котова, Г.П. Селезнева // Бюл. изобрет. - 1985. - N 21.
40. Пругар Я., Пругарова А. Избыточный азот в овощах. - М.: Агропромиздат, 1990. - 126 с.
41. Пат. 273686, МКИ А 1. Verfahren zur schnellen Bestimmung des Vitratstickstoff - Jhaltes ist Salzen und waprigen salzlossungen / W. Trapp, M. Dutz., Johl W.

42. Muller H., Siepe V. // Dtsch. Lebensmittel - Rundschau. - 1974. - Vol. 75, N 6. - P. 175 - 183.
43. Давтян Н.Г. и др. // Биол. журн. Армении. - 1984. - Т. 37, N 8. - С. 653 - 658.
44. Raranova M. et al. // Veterinarstoi. - 1987. - Vol. 37, N 7. - P. 301 - 302.
45. Методические рекомендации по санитарному контролю за использованием в питании сельскохозяйственных культур, выращенных при орошении стоками животноводческих комплексов. - Киев: Минздрав УССР, 1981. - 35 с.
46. А.с. N 1068809 СССР, МКИ G 01 N 31/22. Способ определения нитрата натрия / С.Г. Соломонова, Л.Н. Цебренько, Н.Г. Рыбалко // Бюл. изобрет. - 1984. - N 3.
47. Shlse S.B., Deshmukh B.K. // J. Indian Chem. Soc. - 1984. - Vol. 61, N 5. - P. 467 - 468.
48. Tan Y.L. // Analytica Chim. Acta. - 1977. - Vol. 91. - P. 373.
49. Методические указания по определению нитратов в продукции растениеводства. - М.: Минздрав СССР, 1986. - N 4228. - 16 с.
50. Сравнительная характеристика методов определения NO_3 в продукции растениеводства / С.Г. Самохвалов и др. // Тез. VI Всесоюз. симпоз. "Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники - образование и определение в окружающей среде". - Таллинн, 1987. - С. 206 - 208.
51. Методические указания по определению азота нитратов и нитритов в почвах, природных водах, кормах и растениях. - М.: МСХ СССР, 1982. - 32 с.
52. Nelson J.L., Kurtz L.T., Brag R.U. // Anal. Chem. - 1954. - Vol. 26. - P. 1081 - 1082.
53. Роома М.Я., Митченков В.Т., Лутсоа Х.М. Сравнительное изучение методов определения нитратов // Материалы I Всесоюз. конф. "Чужеродные вещества в пищевых продуктах". - Алма-Ата, 1979. - С. 81 - 82.
54. Роома М.Я., Калашникова Н.С. Модификация метода определения нитратов в пищевых продуктах // Гигиена и санитария. - 1986. - N 1. - С. 57 - 58.
55. Методика определения нитратов и нитритов в пищевых продуктах: Временные методические рекомендации. - М.: Минздрав СССР, 1982. - 17 с.
56. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. - М.: Химия, 1974. - 360 с.
57. Remminger J., Strauss J. // Fleisch. - 1983. - Bd 37, N 6. - S. 116 - 119.
58. FJL-JDF; Dreid milk. Determination of nitrate and nitrite contents, method by cadmium reduction and photometry. - 1980. - E 95, 1.
59. СТ СЭВ 3151-82: Консервы мясные и мясо-растительные // Методы определения содержания нитритов и нитратов. - М.: Изд-во стандартов, 1982. - 5 с.
60. Przybylowska P., Kiszka J., Nowicka B. // Rocsn. Panst. Zakl. Hig. - 1983. - N 5 - 6. - S. 487 - 499.
61. Lox F., Okabe A. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 1. - P. 157 - 161.
62. Kaya Sezai // Ankara Univ. Vet. Fac. Derg. - 1984. - Vol. 31, N 1. - P. 15 - 17.
63. Роома М.Я. Метод определения нитратов, основанный на восстановлении их при помощи кадмиевой колонки // Тез. Респ. симпоз. "Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов". - Таллинн, 1980. - С. 121 - 129.
64. Маслаков А.Г., Моисеева Н.Ф., Фролова Л.А. // Молоч. и мясн. пром-сть. - 1990. - N 3. - С. 38 - 40.
65. Шидловская В.П. Содержание NO_3 и NO_2 в молоке и сухих молочных продуктах // Молоч. пром-сть. - 1986. - N 1. - С. 23 - 28.
66. Стандарт ММФ "Сухое молоко". Определение содержания нитратов и нитритов / метод восстановления кадмием в фотометрии, 95 - 1980, 95А - 1989.
67. Wallarauch S. // Flussung. Obst. - 1989. - Bd 56. - S. 574 - 576.
68. Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства. N 5048-89. - М.: Минздрав СССР, 1989. - 19 с.

69. Official methods of analysts of Association of Official Analytical Chemists, 1990. 13th AOAC: 7.041-7.047.24.038-24.042, 33063-33.066. - P. 6.
70. Davis C.E. et al. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 68. - P. 485 - 488.
71. Роома М.Я., Яковлева В.С., Лутсоа Х.И. Модификация экспресс-метода определения нитратов // Вопр. питания. - 1980. - N 6. - С. 71 - 72.
72. Flamers S., Bashir W.A. Spectrophotometric method for the determination of trace levels of nitrite in waters // Analyst. - 1985. - Vol. 110. - P. 1513 - 1515.
73. Baveja A.K., Gupta V.K. // Tert Technol. - 1982. - Vol. 19, N 1 - 2. - P. 80 - 84.
74. Desgupta P.K. // Anal. Lett. - 1984. - Vol. 17, N 10. - P. 1005 - 1008.
75. Bashir W.A., Flamer S.S. // Talanta. - 1981. - Vol. 28. - N 9. - P. 697 - 699.
76. Sulaiman S.T., Amin D. // Microchem. J. - 1984. - Vol. 29. - N 3. - P. 307 - 310.
77. Werner W. // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1983. - Vol. 315, N 4. - P. 357 - 358.
78. Amin D. Determination of nitrite ion using the reaction with 4-aminobenzotrifluoride and 1-naphthol // Analyst. - 1986. - Vol. 111, N 11. - P. 1335 - 1337.
79. Yoshi C.P. // Metals and Miner. Rev. - 1979. - Vol. 18, N 2. - P. 48 - 49.
80. Agrawal Vadvendra K., Bhatt Prashant N.B. // Anal. Lett. - 1988. - Vol. 21, N 12. - P. 2323 - 2332.
81. Nabamura M., Mazuka T., Yamashita M. Spectrophotometric determination of nitrite in waters with 5,7-dihydroxy-4-imino-2-oxochroman // Anal. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 12. - P. 2242 - 2244.
82. Rahim S.A., Fakri N.A., Bashir W.A. // Microchem. J. - 1983. - Vol. 28, N 4. - P. 479 - 484.
83. Sawicki E. et al. // Talanta. - 1983. - Vol. 10. - P. 641 - 655.
84. International Standard JSO / DIS 6633. Fruits, vegetables and derived products - determination of nitrite and nitrat content-molecular absorbtion stectrometric method ISO, 1984. - 20 p.
85. ГОСТ 8558-68. Мясо и молочные продукты. - М., 1972. - 315 с.
86. Методические указания по определению нитратов и нитритов в плодоовощной продукции. N 5161. - 89. - М.: Минздрав СССР, 1989. - 26 с.
87. Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ и его применение // Завод. лаборатория. - 1987. - N 10. - С. 12 - 14.
88. Shicheng R., Motonizu Sh., Toci K. // Бунсэки кагаку. - 1987. - Т. 36, N 3. - С. 207 - 209.
89. Anderson Leif // Anal. Chem. Acta. - 1980. - Vol. 110, N 1. - P. 123 - 128.
90. Line M.F. // Anal. Chem. Acta. - 1980. - Vol. 114. - P. 191 - 192.
91. Son M.V., Schothorst R.C., Boef J. // Anal. Chem. Acta. - 1983. - Vol. 145. - P. 278 - 279.
92. Crutchfield J., Burton H.R. // Anal. Lett. - 1989. - Vol. 22, N 3. - P. 555 - 571.
93. Имлюк К.Я., Пинчук П.О., Ивасюк М.П. и др. Газохроматографическое определение нитратов в пищевых продуктах // Тез. Респ. симпоз. "Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов". - Таллинн: Минздрав ЭССР, 1980. - С. 66 - 71.
94. Englmaier P. Nitrate analysis by gas-liquid chromatography using the nitration of 2,4-dimethylphenol in sulphric acid // J. Chrom. - 1983. - Vol. 270. - P. 243 - 251.
95. Газохроматографическое определение нитратов в пищевых продуктах / А.В. Дмитриев и др. // Гигиена и санитария. - 1985. - N 2. - С. 51 - 52.
96. Tanner R.L., Fajez R., Gaffney J. Determination of parts-per-billion concentrations of aqueous nitrate by derivatization gas chromatography with electron capture detection // Anal. Chem. - 1979. - Vol. 51, N 7. - P. 865 - 870.
97. Teyoda M. et al. // J. Ass. Off. Anal. Chem. - 1978. - Vol. 61. - P. 508 - 600.
98. Фритц Д., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. - М.: Мир, 1984. - 221 с.
99. Яшин Я.И. Наукометрическое исследование состояния и тенденций развития хроматографических методов и аппаратуры // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, N 11. - С. 1941 - 1950.
100. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов // Завод. лаборатория. - 1982. - N 9. - С. 4 - 14.

101. Preparation of low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix / U. Haldna, R. Palvadre, J. Pentshuk et al. // J. Chrom. - 1985. - Vol. 350. - P. 296 - 298.
102. Долгонос А.М. Ионная хроматография на центрально-приватном анионообменнике // Журн. физ. химии. - 1984. - Т. 58, N 8. - С. 1989 - 1991.
103. Haddad P.R., Heckenberg A.L. Determination of inorganic anions by high-performance liquid chromatography // J. Chrom. - 1984. - Vol. 300. - P. 357 - 394.
104. Phishman M.I., Pyen G. Determination of Selected Anions in Water by Ion Chromatography. V.S. Geological Survey. Lakewood Co., 1979.
105. Determination of nitrate and bromide in foodstuffs by high-performance liquid chromatography / U. Lewenberger, R. Gauch, K. Rieder et al. // J. Chrom. - 1980. - Vol. 202. - P. 461 - 468.
106. Eggers N.J., Cattle D.L. High-performance liquid chromatographic method for the determination of nitrate and nitrite in cured meat // J. Chrom. - 1986. - Vol. 354. - P. 490 - 494.
107. Hunt Q., Seymour D.Q. Method for measuring nitrate-nitrogen in vegetables using anion-exchange high-performance liquid chromatography // Analyst. - 1985. - Vol. 110. - P. 131 - 133.
108. Eek L., Ferren N. Sensirive determination of nitrite and nitrate ion-exchange chromatography // J. Chrom. - 1985. - Vol. 322. - P. 491 - 497.
109. Ионхроматографическое определение нитратов в овощах и картофеле / Я.О. Пинчук и др. // Электрохимические и хроматографические методы анализа, их применение в охране окружающей среды. - Тарту, 1986. - Вып. 743 - С. 168 - 175.
110. Hertz J., Baltensperger U. // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1984. - Vol. 318, N 2. - P. 121 - 123.
111. Rennie P.Q., Summer A.M. Determination of nitrate in raw, potable and waste waters by ultraviolet spectrophotometry // Analyst. - 1979. - Vol. 104. - P. 837 - 840.
112. Jackson P.E., Noddal P.R., Dill S. Determination of nitrate and nitrite in cured meat using high-performance liquid chromatography // J. Chrom. - 1984. - Vol. 295. - P. 471 - 478.
113. Vlacil F., Vins I. // Die Nahrung. - 1985. - Vol. 5. - P. 467 - 472.
114. Iskandaran Z., Pietrzyk D.I. Ion interaction chromatography of inorganic anions on a poly(styrene-divinyl-benzene) adsorbent in the presence of tetraalkylammonium salts // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 14. - P. 2427 - 2431.
115. Iskandaran Z., Pietrzyk D.I. Ion interaction chromatography of organic anions on a poly(styrene-divinyl benzene) adsorbent in the presence of tetraalkylammonium salts // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 7. - P. 1065 - 1071.
116. Iskandaran Z., Pietrzyk D.I. Determination of nitrate and nitrite in water and food samples by ion interaction chromatography // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 14. - P. 2601 - 2603.
117. Kleijn J.P., Hoven K. Determination of nitrite and nitrate in meat products by high-performance liquid chromatography // Analyst. - 1984. - Vol. 109. - P. 527 - 529.
118. Волюнец М.П., Дуброва Т.В. Экспресс-метод определения нитрит-ионов в овощных соках с применением тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, N 2. - С. 320 - 323.
119. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. - М.: Мир, 1986. - 231 с.
120. Бельский С.М., Капустин А.М., Сорокина Г.М. // Пробл. аналит. химии. - 1988. - Т. 8. - С. 63 - 79.
121. Сравнительное исследование жидкостного и пленочного нитрат-селективных электродов / И.А. Гурьев, Н.Н. Калачев, А.А. Калугин и др. // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т. 40, N 4. - С. 689 - 693.
122. Nambiar O.G. et al. // Anal. Chem. - 1985. - Vol. 322, N 3. - P. 327 - 328.
123. А.с. N 1198425 СССР, G 01 N 27/30. Состав мембран ионоселективного электрода для определения активности нитрат-ионов / М.М. Мансуров, Г.Л. Семенова, Х.М. Якубов и др. // Бюл. изобрет. - 1985. - N 46.
124. Пат. N 203979 США // Werner G. et al.

125. Ионселективные электроды, разработанные в Ленинградском университете, и их применение для анализа различных сред / А.Л. Грекович и др. // Электрохимические и хроматографические методы анализа, их применение в анализе окружающей среды. - Тарту, 1986. - Вып. 743. - С. 45 - 49.
126. Kinkeldei Y. // Lab. Prax. - 1982. - Vol. 7, N 4. - P. 268, 271 - 272.
127. Ebdon Z., Kieng B.A., Corfield G.C. // Anal. Proc. - 1985. - Vol. 22, N 12. - P. 354 - 356.
128. Лейс Л.Х., Алагова З.С., Матерова Е.А. Определение содержания нитратов при помощи твердоконтактных электродов // Электрохимические и хроматографические методы анализа, их применение в охране окружающей среды. - Тарту, 1986. - Вып. 743. - С. 59 - 62.
129. Beshway R. J., Bureau L.Z., McGann D.F. // J. Food Sci. - 1984. - Vol. 49. - P. 75 - 81.
130. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. - М.: Химия, 1980. - С. 268.
131. Пинчук Я.О., Пихл В.С. О применении методов добавок в ионометрии // Электрохимические и хроматографические методы анализа, их применение в охране окружающей среды. - Тарту, 1986. - Вып. 743. - С. 90 - 97.
132. Ионометрическое определение нитрат-иона в картофеле и овощах / В.О. Пихл и др. // Там же. - С. 103 - 116.
133. Schmidt B., Schwedt G. // Deutsch Lebensmittel - Rundschau. - 1984. - Bd 5. - S. 137 - 140.
134. Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode / Milham P.J., Milham P.J., Awad A.S., Paul R.E. et al. // Analyst. - 1970. - Vol. 95. - P. 751 - 757.
135. Hara H., Okalaki S. Effect of surfactants on the determination of nitrate in stream waters by using a nitrate ion-selective electrode // Analyst. - 1985. - Vol. 110. - P. 11 - 14.
136. А.с. N 1557519-1990 СССР. Способ определения содержания нитратов в продуктах растениеводства / Г.П. Устюгов и др.
137. Смирнов П.М. и др. // Изв. Тимир. с.-х. акад. - 1991. - Вып. 4. - С. 181 - 184.
138. Определение нитратов в кормах и растениях с помощью ионоселективного электрода / С.Г. Самохвалов, В.Г. Прижукова, А.М. Капустин и др. // Химия в сел. хоз-ве. - 1980. - N 9. С. 54 - 56.
139. Экспрессное определение нитратов в растительных тканях с использованием игольчатого ионоселективного электрода / С.Г. Самохвалов, В.Г. Прижукова, Л.И. Моканова и др. // Агрохимия. - 1983. - N 4. - С. 106 - 108.
140. Vilnerova D. // Cs. hyg. - 1982. - Roc. 27., N 10. - S. 543 - 546.
141. Westscott C.C. // Food Technol. - 1971. - Vol. 25. - P. 709 - 710.
142. Barrado E., Bernal J.L., Debax L. // Affindal. - 1981. - Vol. 38. - P. 209 - 214, - Idem // Chem. Abstr. - 1981. - Vol. 95. - P. 125528W.
143. Paul J.L., Carlson R.M. // J. Agr. and Food Chem. - 1968. - Vol. 16. - P. 766 - 768.
144. Murmann D. // Eleischwirtschaft. - 1983. - Bd 63, N 2. - S. 178 - 179. - Idem // РЖ Химия. - 1983. - 13P229.
145. Flores T. // Rev. agroquim. y technol. alim. - 1982. - Vol. 22, N 4. - P. 459 - 464.
146. Miskiewicz W. // Farm. pol. - 1982. - T. 38, N 9. - S. 351 - 355. - Idem // РЖ Химия. - 1983. - N 15. - P. 37.
147. Choi K.K., Fung K.W. determination of nitrate and nitrite in meat products by using a nitrate ion-selective electrode // Analyst. - 1980. - Vol. 105. - P. 241 - 245.
148. Шарипова Л.Н., Марченко Е.И. Определение количества нитрат-иона в сахаре с применением нитрат-селективного электрода: Деп. рукопись. - Воронеж, 1990. - 5 с. - (Деп. в Воронеж. техн. ин-те N 14.P1503. - Реф.: РЖ Химия. - 1990. - N 14. - 19P1.
149. Liedtke M.A., Meloan E.E. // J. Agric. Food Chem. - 1976. - Vol. 24, N 2. - P. 105 - 115.
150. Cottenie A. et al. Analysenmethoden voor pCanten en grounden Dent // Rijkuniversiteit Fakulteit de Landbouwenventen schapen. - 1976. - P. 1 - 10.
151. Межукиан П.Г., Петросян Р.А. Высококчувствительный потенциометрический метод определения нитратов // Журн. аналит. химии. - 1986. - T. 91, N 10. - С. 1826 - 1828.

152. Фудзиама Таибиро, Опадзани Сепап Хара Хироидзу // *Rev. Polarogr.* - 1979. - Vol. 25, N 1 - 6. - P. 5.
153. Issag H.L., Muschik L.K., Risser N.H. // *Anal. Chem. Acta.* - 1983. - Vol. 154, N 1. - P. 335 - 339.
154. Davidek G. kol. *Laboratorni prirucka analyzy potravin.* Praga SNTL - Alfa. - 1981.
155. Tibenska M., Fellogiova M., Mazag Z. Analytike problemy stanovenia dusicnanov v potravinach rastlineho povodu. Zn: *Zbornik "XI celostatneg konferencie Cudrorode latry v pozivatinach.* - Stata Lesna. - 1983. - S. 107.
156. Hartley A.M., Curren D.G. // *Anal. Chem.* - 1963. - Vol. 35. - P. 686.
157. Серова Н.В., Лукичева А.Б. Косвенное полярографическое определение нитратов на кислом фоне // *Журн. аналит. химии.* - 1986. - Т. 41, N 7. - С. 1209 - 1211.
158. Polak I., Janacek L., Volke J. // *Chem. Listy.* - 1989. - Vol. 83, N 7. - P. 760 - 769.
159. Bartotti D.J., Pylypiw H.H., Harrington G.W. // *Anal. Lett.* - 1982. - A. 15, N 17. - P. 1411 - 1422.
160. Doerr R.C., Fox J.B., Lakritz J.L. Determination of nitrite in cured meats by chemiluminescence detection // *Anal. Chem.* - 1981. - Vol. 53. - P. 381 - 384.
161. Benadi-Kava H., Karlik M. // *VSHT Praze.* - 1988. - N 22. - S. 103 - 114.
162. Newbery L.E., Lopez de Habbud M. Pilar. Amperometric determination of nitrite by oxidation at a glassy carbon electrode // *Analyst.* - 1985. - Vol. 110. - P. 81 - 82.
163. Langmair G., Opekar F. // *Chem. Listy.* - 1990. - Vol. 84, N 1. - P. 80 - 87.
164. Walters C.L., Hart R.G., Perse S. // *Z. Lebensmittel - Unterzuch und Forsch.* - 1979. - Bd 169, N 1. - S. 1 - 3.
165. Cox R.D. Determination of nitrate and nitrite at the parts per billion level by chemiluminescence // *Anal. Chem.* - 1980. - Vol. 52. - P. 332 - 335.
166. Пат. N 1412006 США. Способ определения нитрата или нитрита // *Изобрет. в СССР и за рубежом.* - 1984. - Вып. 106, N 13.
167. Ioshizuki Kumio et al. // *Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 57, N 3. - P. 737 - 740.
168. Cerny S. et al. // *Cs. hygiena.* - 1987. - T. 32, N 6. - P. 368 - 376.
169. Письмо фирмы Merck (E. Merck, Postfach 4119, 6100 Darmstadt 1, Frankfurter Strasse 250), 11 Februar 1991, Auftrag - Nr 396348.
170. А.с. N 1246000 СССР, МКИ G 01 N 31/22. Способ определения нитрат-иона / В.И. Кузнецов // *Бюл. изобрет.* - 1986. - N 27.
171. А.с. N 1248959 СССР, МКИ C 01 N 31/00 F 1/00. Фильтр для бактерицидной очистки обессоленной воды / Н.М. Дацюк, Б.И. Штейнберг, В.Е. Гачкевич // *Бюл. изобрет.* - 1986. - N 29.
172. Заявка N 55-10027 Япония, МКИ G 01 N 31/22. - Заявл. 14. 08. 74 N 49-92927 // *Бюл. изобрет.* - 1980. - N 17.
173. А. с. 517-86 ЧССР, МКИ G 01 N 37/00. Praskovita reagentni smes pro sedmik vantativni stanoveng dusicnani a dustitanu / I Matuba. - . Заявл. 24.01.86, опубли. 01.02.89 г.
174. Пат. N 77841 ГДР. 01 кл. 421, 3/02, 1970.
175. Пат. N 3511608 США, МКИ A 01 N 31/22, 1970.
176. А.с. N 904581 СССР, МКИ A 01 7/00. Средство для диагностики обеспеченности растений азотом "Диамос" и способ его получения / И.А. Нищий, О.А. Тарыца, О.А. Залетова и др. // *Бюл. изобрет.* - 1982. - N 6.
177. Заявка N 1367176 СССР. A 01 7/00, 1987.
178. Горская Д.Г. Новые методы контроля нитратов и нитритов в плодоовощной продукции // *Пищ. пром-сть.* - 1990. - N 7. - С. 58 - 60.
179. Данисевич В.А. и др. // *Проблемы экологии и вопросы гигиены окружающей среды: Тез. докл. 9-й Северо-Кавказ. науч.-практ. конф. с всесоюз. участием, посвящ. подведению итогов выполнения в 1989 г. комплексной целевой научной программы "Гигиенические аспекты охраны окружающей среды"* - Ростов н/Д., 1990. - С. 190.

180. Фелина Т.С., Квасова В.Н., Тужкина Н.Ю. // Там же. - С. 156.
181. Kathan J.G. // *Gemuse*. - 1982. - Vol. 18, N 12. - S. 405.
182. Mochalik H., Bakowski J. Wplyn czynnikow agrotechnicznych na zawatosc a zctanow w warzywach. Owoce, Warzywa, Kwiaty. - 1983. - Vol. 23, N 13. - S. 10 - 13.
183. Long E. // *Grower*. - 1982. - Vol. 97, N 27. - P. 23 - 26.
184. Frolikova N., Pavelka I. // *Cs. hyg.* - 1989. - Vol. 34, N 9. - S. 524 - 528.
185. Допустимые уровни содержания нитратов в молоке и продуктах его переработки, предназначенных для детского питания, и методы их определения: Метод. указания. - Киев: Минздрав УССР, 1990. - 25 с.
186. Pfeiffer S., Smith Q. // *J. Ass. Off. - Anal. Chem.* - 1975. - Vol. 58, N 5. - P. 915 - 919.
187. Cerutti G., Vecchio A., Finol C. // *Monatsschr. Brauwiss.* - 1983. - Vol. 36, N 5. - P. 217 - 219.
188. Lee Ken et al. // *Amer. Clin. Nutr.* - 1986. - Vol. 44, N 2. - P. 188 - 194.
189. Емченко Н.Л., Барабанова Н.М., Михалюк Е.Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. симпозиум "Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники, образование и определение в окружающей среде". - Таллинн, 1987. - С. 208 - 210.
190. McMahon Terence Z., Casper Habard H. // *J. Ass. Off. Anal. Chem.* - 1984. - Vol. 67, N 5. - P. 1026 - 1028.
191. Сравнительная характеристика методов определения нитратов в растениеводческой продукции / Г.Ф. Жукова, В.П. Дерягина, Ю.П. Алешко-Ожевский и др. // *Вестн. с.-х. науки*. - 1989. - N 1. - С. 159 - 164.
192. Precision of the test methods - determination of repeatability and reproductibility by interlaboratory test. International. ISO 5725-1981.
193. Методологическая характеристика методов анализа нитратов и нитритов в пищевых продуктах / Г.Ф. Жукова, В.Л. Дерягина, С.А. Филина и др. // *Метрология и стандартизация аналитических измерений: Тез. докл. II Сиб. конф. по метрологическому обеспечению аналит. методов в сел. хоз-ве*. - Новосибирск, 1990. - С. 36 - 37.

Васильев Владимир Геннадьевич - к.х.н., науч. сотрудник НИОХ СО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
В.Г. Васильев, С.В. Морозов	
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ.....	6
Глава 1. ПЕСТИЦИДЫ - ОДИН ИЗ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.....	6
Глава 2. ПУТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ОСТАТКАМИ ХОП, ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ХОП В ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА.....	10
Глава 3. НАКОПЛЕНИЕ, ВЫВЕДЕНИЕ И МЕТАБОЛИЗМ ХОП В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА. ВЛИЯНИЕ ХОП НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА	18
Глава 4. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ.....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	34
Приложение 1.....	36
Приложение 2.....	45
ЛИТЕРАТУРА	45
Н.В. Васильева, В.Ф. Стариченко	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	50
ВВЕДЕНИЕ	50
Глава 1. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.....	52
Глава 2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ.....	56
2.1. Пестициды, содержащие нитрогруппу	56
2.2. Пестициды диазинового и триазинового ряда.....	58
2.3. Производные карбаминовой кислоты.....	59
2.4. Пестициды на основе солей бипиридила	59
2.5. Галоидсодержащие пестициды	60
2.6. Прочие пестициды	60
Глава 3. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ.....	62
Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	75
ЛИТЕРАТУРА	105
В.Н. Кобрина	
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ	
Путеводитель по литературным источникам	113
ВВЕДЕНИЕ	113
1. СПРАВОЧНИКИ	114
2. МОНОГРАФИИ.....	116

3. ОБЗОРЫ	118
4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА	119
5. ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ.....	120
ЛИТЕРАТУРА	122
С.В. Емченко, О.И. Цыганенко	
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ	129
ВВЕДЕНИЕ	129
1. ВЫДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКТОВ	130
2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	133
3. АВТОМАТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ	138
4. МЕТОД ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	139
5. МЕТОД ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	141
6. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....	144
7. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД	145
8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.....	148
9. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД	149
10. БИОЛОГИЧЕСКИЙ (ЭНЗИМНЫЙ) МЕТОД	150
11. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ	150
12. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УНИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ.....	152
ВЫВОДЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ	153
ЛИТЕРАТУРА	154
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	161

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТОКСИКАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Аналитические обзоры

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Venture Publisher.

Верстка выполнена Н.П. Куколевой

Подписано к печати 28.05.93. Формат 60х108/16.

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 10,6. Уч.издат. л. 20

Тираж 300 экз. Заказ N 316. Цена договорная.

Лаборатория информационно-системного анализа ГПНТБ СО РАН.

Новосибирск 200, ул. Восход, 15, ком. 407, т. 66-25-51.

Типография ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.