

ВАВРІНЕВИЧ О.П., ГИРЕНКО Д.Б., ГИРЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК С.Т., СИРОТА А.В.

УДОСКОНАЛЕННЯ АНАЛІТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ДИФЕНОКОНАЗОЛУ В ОВОЧЕВИХ, ЯГІДНИХ ТА ТЕХНІЧНИХ КУЛЬТУРАХ

Важливим етапом передреєстраційних досліджень пестицидів є підготовка методів і удосконалення аналітичного контролю за вмістом пестицидів у сільськогосподарській сировині. Метою роботи була розробка аналітичних методів визначення дифенокназолу, сполуки, що відноситься до хімічного класу триазолів, в овочевих (капуста, морква, цибуля), ягідних (полуниця, кавун) та технічних культурах (соя) для контролю за безпечністю сільськогосподарської продукції, вирощеної при застосуванні фунгіцидів на основі сполук класу триазолів.

Визначені умови хроматографування дифенокназолу методом газорідинної хроматографії з використанням скляної насадкової колонки (1000 мм × 3 мм, 5% SE-30) та капілярними колонками SH-Rxi-5ms (30 м × 0,32 мм), DB-5 (30 м × 0,32 мм). Найкращі результати отримані при застосуванні капілярної колонки SH-Rxi-5ms (30 м × 0,32 мм). Були встановлені оптимальні умови хроматографування дифенокназолу: температура термостата колонки – 280 °С, температура випарника – 290 °С, температура детектора – 300 °С. Час утримування за даних умов складав для ізомеру 1 – (6,85 ± 0,1) хвилини, ізомеру 2 – (6,98 ± 0,1) хвилини. Лінійний діапазон детектування – 0,05-0,5 мкг/см³. Встановлена градувальна залежність площі піків досліджуваної речовин від її концентрації і описана рівнянням лінійної регресії

Ключові слова: дифенокназол, газорідинна хроматографія, фунгіциди, триазоли, плодови, овочеві, ягідні та технічні культури.

Важным этапом предрегистрационных исследований пестицидов является подготовка методов и усовершенствование аналитического контроля содержания пестицидов в сельскохозяйственном сырье. Целью работы была разработка аналитических методов определения дифенокназола, соединения, относящегося к химическому классу триазолов. в овощных (капуста, морковь, лук), ягодных (клубника, арбуз) и технических культурах (соя) для контроля безопасности сельскохозяйственной продукции, выращенной при применении фунгицидов на основе соединений класса триазолов.

Определены условия хроматографирования дифенокназола с использованием метода газожидкостной хроматографии со стеклянной насадочной колонкой (1000 мм × 3 мм, 5% SE-30) и капиллярной колонкой SH-Rxi-5ms (30 м × 0,32 мм), DB-5 (30 м × 0,32 мм). Наилучшие результаты получены при использовании капиллярной колонки SH-Rxi-5ms (30 м × 0,32 мм). Были установлены оптимальные условия хроматографирования дифенокназола: температура термостата колонки – 280 °С, температура испарителя – 290 °С, температура детектора – 300 °С. Время удерживания при данных условиях составляло для изомера 1 – (6,85 ± 0,1) минуты, изомера 2 – (6,98 ± 0,1) минуты. Линейный диапазон детектирования 0,05-0,5 мкг/см³. Установлена градуировочная зависимость площади пиков исследуемого вещества от его концентрации и описана уравнением линейной регрессии.

Ключевые слова: дифенокназол, газожидкостная хроматография, фунгициды, триазолы, овощные, ягодные и технические культуры.

Development of methods and improvement of analytical controls of pesticides residues in agricultural products – is an important step in pre-registration research of pesticides. The purpose

of work was to develop analytical methods for difenoconazole, compound from triazole chemical class, determination in the vegetable (cabbage, carrots, onions), berry (strawberries, watermelon) and industrial crops (soybeans) for monitoring the safety of agricultural products grown using fungicides based on triazole compounds.

Conditions for chromatography of difenoconazole using gas-liquid chromatography with a glass packed column (1000 mm × 3 mm, 5% SE-30) and capillary columns SH-Rxi-5ms (30 m × 0,32 mm), DB-5 (30 m × 0,32 mm) were determined. The best results are obtained when used capillary column SH-Rxi-5ms (30 m × 0,32 mm). Optimal conditions of difenoconazole chromatography were established: thermostat column temperature - 280 °C, evaporator temperature - 290 °C, detector thermostat temperature - 300 °C. Retention time - 1 isomer - (6,85 ± 0,1) minutes, 2 isomer - (6,98 ± 0,1) minutes. The calibration dependence of the area of peaks of the investigated substances on its concentration is established and is described by linear regression equations.

Key words: *difenoconazole, GAS-liquid chromatography, fungicides, triazole, vegetable, berry and industrial crops.*

Вступ

Важливим етапом передреєстраційних досліджень пестицидів є розробка і удосконалення аналітичного контролю за вмістом пестицидів у сільськогосподарській сировині.

Серед пестицидів, дозволених до застосування в Україні, провідне місце посідають фунгіциди, в т.ч. близько 20 препаративних форм на основі сполук з класу триазолів [1, 2].

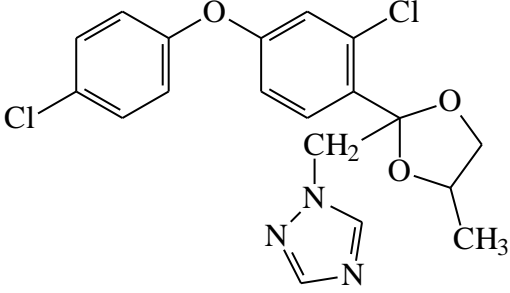
Для кількісного визначення залишкових кількостей дифеноконазолу у різних зразках (морква, шпинат, рис, полуниця та ін.) запропоновані сучасні ефективні та чутливі методи, які передбачають використання газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГРХ–МС) [3]. В Україні найбільш широко для визначення залишкових кількостей пестицидів в сільськогосподарській продукції використовують методи газорідинної (ГРХ) та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [4, 5].

Враховуючи вищевикладене, метою нашої роботи була розробка аналітичних методів визначення дифеноконазолу в овочевих (капуста, морква, цибуля), ягідних (полуниця, кавун) та технічних культурах (соя) для контролю за безпечністю сільськогосподарської продукції, вирощеної при застосуванні фунгіцидів на основі сполук класу триазолів.

Матеріали та методи дослідження

На базі Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця протягом більш ніж 15 років проводились дослідження щодо розробки аналітичних методів контролю за вмістом дифеноконазолу в різних сільськогосподарських культурах для забезпечення контролю за дотриманням гігієнічних нормативів. Дані щодо фізико-хімічних властивостей дифеноконазолу наведені в таблиці 1.

Фізико-хімічні властивості дифеноконазолу [6]

Показник	Значення	
Хімічна назва (IUPAC)	Цис-, транс-3-хлоро-4-((2RS,4RS;2RS,4SR) 4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ілметил)-1,3-діоксолан-2-іл)феніл 4-хлорофеніл ефір	
CAS №	119446-68-3	
Емпірична формула	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	
Відносна молекулярна маса	406,27	
Структурна формула:		
Тиск пари, мПа (20 °С)	3,33×10 ⁻⁵	
Розчинність у воді, мг/дм ³ (25 °С)	15	
Розчинність в органічних розчинниках, г/дм ³ (20 °С)	етанол	330
	ацетон	610
	толуол	490
	н-гексан	3,4
	н-октанол	95
Коефіцієнт розподілу Н-октанол/вода (log K _{o/w}) (24 °С)	4,36	

Результати та їх обговорення

Для встановлення оптимальних умов хроматографування дифеноконазолу, які наведені в табл. 2, проведено серію експериментів. Підбір оптимальних умов газорідного хроматографування проводили з використанням газових хроматографів (Nexis GC-2030 (Shimadzu) та Кристаллюкс-4000 М) та колонок (капілярна SH-Rxi-5ms, хроматографічна насадкова скляна, капілярна DB-5). Дослідження виконувались при різних температурах колонок в межах від 250°C до 280°C.

Для кожної з колонок, у відповідності до вимог міжнародного стандарту [7], побудовані градувальні графіки (рис. 1, 2, 3), де виявлені лінійні залежності між площею піків і концентрацією дифеноконазолу.

На наступному етапі проведені лабораторні експерименти з підбору екстрагентів для вилучення дифеноконазолу з проб досліджуваних культур та визначення найбільш ефективних методів очищення проб. На етапі підбору екстрагентів були використані органічні

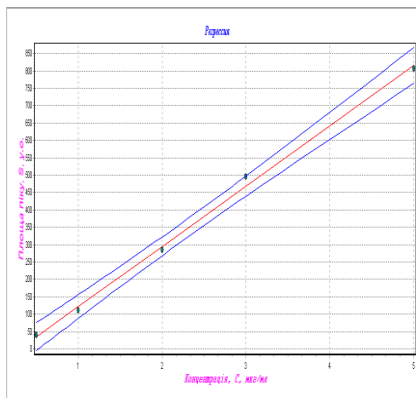
розчинники – ацетонітрил, ацетон, гексан, хлороформ, етилацетат, дихлорметан та їх суміші з різними співвідношеннями компонентів.

Проведені дослідження дозволили встановити оптимальні умови екстракції та очищення, які забезпечували селективне вилучення дифенконазолу із матриць без сторонніх домішок, що заважали хроматографічному визначенню.

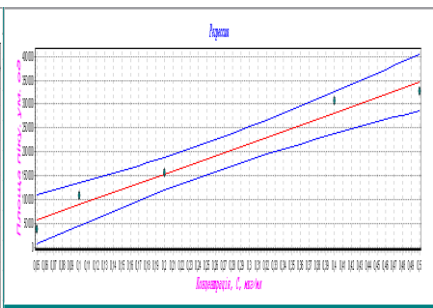
Таблиця 2

Умови хроматографування дифенконазолу

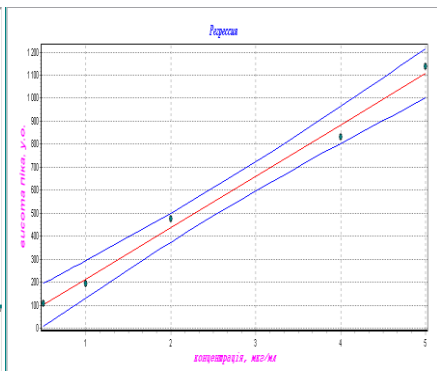
Характеристика методу визначення	Дифенконазол		
	ГРХ	ГРХ	ГРХ
Хроматограф	Хроматограф газовий «Nexis GC-2030», «Shimadzu»	Хроматограф газовий «Кристаллюкс-4000 М»	Хроматограф газовий «Кристаллюкс-4000 М»
Детектор	електронозахватний детектор	електронозахватний детектор	електронозахватний детектор
Колонка	капілярна SH-Rxi-5ms, довжина – 30 м, внутрішній діаметр – 0,25 мм, товщина шару – 0,25 мкм	хроматографічна скляна (внутрішній діаметр 3 мм, довжина 1000 мм), заповнена 5% SE-30 на хроматоні N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм)	капілярна DB-5, довжина – 30 м, внутрішній діаметр – 0,32 мм, товщина шару – 0,5 мкм
Об'ємна витрата газу-носія (азоту), см ³ /хв.	15	30±1	30±1
Температура термостата колонки, °С	280±1	270±1	280±1
Температура випарника, °С	290±1	280±1	290±1
Температура термостату детектора, °С	300±1	300±1	300±1
Об'єм петлі інжектора рідинного хроматографа, мкл	1	2	2
Час утримування за даних умов, хвилини	1 ізомер – (6,85±0,1) 2 ізомер – (6,98±0,1)	3,73 ± 0,1	1 ізомер – (12,91±0,1), 2 ізомер – (13,15±0,1)
Лінійний діапазон детектування, мкг/ см ³	0,05-0,5	0,5-5,0	1,0-10,0
Залежність площі хроматографічного піку (S) дифенконазолу (ум. од.) від його концентрації (ρ) у градууювальному розчині (мкг/ см ³)	$S_{\text{дифенконазолу}} = 26165,2 + 638589 \times \rho$	$S_{\text{дифенконазолу}} = -51,318 + 173,367 \times \rho$	$S_{\text{дифенконазолу}} = -249,455 + 302,74 \times \rho$



Висновки	Дослідження виконано за допомогою ГРХ на 0,15 довжини хвилі
Аналіз	Градуювальний графік для дифенконазолу
Регресія	$y = 36,101x$
R^2	0,9999
b	0,0000
См. помил. анал.	0,0000
См. помил. інтегр.	0,0000
Відх. анал. пом. %	0,0000
Відх. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000



Висновки	Дослідження виконано за допомогою ГРХ на 0,15 довжини хвилі
Аналіз	Градуювальний графік для дифенконазолу
Регресія	$y = 266,1x$
R^2	0,9999
b	0,0000
См. помил. анал.	0,0000
См. помил. інтегр.	0,0000
Відх. анал. пом. %	0,0000
Відх. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000



Висновки	Дослідження виконано за допомогою ГРХ на 0,15 довжини хвилі
Аналіз	Градуювальний графік для дифенконазолу
Регресія	$y = 216,1x$
R^2	0,9999
b	0,0000
См. помил. анал.	0,0000
См. помил. інтегр.	0,0000
Відх. анал. пом. %	0,0000
Відх. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000
Відх. пом. анал. пом. %	0,0000
Відх. пом. інтегр. пом. %	0,0000

Рис. 1. Градуювальний графік дифенконазолу

Рис. 2. Градуювальний графік дифенконазолу

Рис. 3. Градуювальний графік дифенконазолу

Колонка хроматографічна скляна (1000 мм × 3 мм), заповнена 5% SE-30, на хроматоні N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм)

Колонка капілярна SH-Rxi-5ms (30 м×0,32 мм)

Колонка капілярна DB-5 (30 м×0,32 мм)

Перед хроматографуванням досліджувані екстракти, з метою видалення води, витримували над безводним сульфатом натрію протягом 30 хвилин і фільтрували через фільтр «червона стрічка» у грушоподібну колбу місткістю 250 мл, Сульфат натрію та фільтр промивали 20 мл екстрагенту. Об'єднані екстракти та елюати випаровували з використанням ротаційного випарника при температурі водяної бані не вище за 40°C до об'єму (0,2–0,3) см³. Залишок розчинника випаровували на повітрі.

При виборі екстрагентів для визначення дифенконазолу у полуниці та кавуні найкращого результату було досягнуто при використанні екстракційної суміші ацетон + дистильована вода (8+2,об+об); для капусти – гексан, полуничного соку, моркви – ацетон, сої, цибулі-ріпки – гексан. Для очищення екстрактів проб досліджуваних матриць використовували рідинну екстракцію та метод адсорбційної хроматографії (табл. 3).

Сухий залишок кількісно переносили в градуйовану пробірку місткістю 10 см³ за допомогою ацетонітрилу. Об'єм екстрактів проб полуниці, капусти, полуничного соку, сої, моркви, цибулі доводили до 1 см³, кавуну – до 4 см³.

Хроматограми стандартних розчинів дифенконазолу, екстрактів проб з внесенням дифенконазолу у капусту – 0,1 мг/кг, полуницю, кавун, моркву, цибулю-ріпку – 0,2 мг/кг, полуничний сік – 0,01 мг/кг, сою – 0,05 мг/кг наведені на рис. 4, 5, 6.

Метрологічні характеристики визначення дифенконазолу в об'єктах навколишнього середовища та сільськогосподарській сировині/продукції методами ГРХ наведені у табл. 4.

Згідно даних, наведених в табл. 4, середнє значення визначених концентрацій дифенконазолу при дослідженні різних матриць було не меншим за 70%, що відповідає сучасним вимогам [8].

Таблиця 3

Умови екстрагування досліджуваних матриць сільськогосподарських культур для визначення дифенокназолу хроматографічними методами

Досліджуван ий об'єкт	Наважка проби для екстрагування, г	Етап підготовки проби	
		екстракція	Очищення
Полуниця Кавун	5 20	Екстракційна суміш – ацетон+дистильована вода (8+2,об+об), 50 см ³	1. Рідинна екстракція – 200 см ³ Н ₂ О _{дист.} + 15 г NaCl – дихлорметаном: 3×50 см ³ 2. Метод адсорбційної хроматографії: скляна колонка з краном на кінці, 300,0 × 8,0 мм, з 4 г флоризилу. Елюювання сумішшю 90 см ³ гексану і 210 см ³ етилацетату
Капуста	10	Гексан 80 см ³	1. Рідинна екстракція – 0,8 см ³ 1% (за об'ємом) водного розчину оцтової кислоти + ацетонітрил 50 см ³ 2. Метод адсорбційної хроматографії: скляна колонка з краном на кінці, 300,0 × 8,0 мм, з 4 г флоризилу. Елюювання сумішшю 90 см ³ гексану і 210 см ³ етилацетату
Полуничний сік	50	Ацетон 100 см ³	1. Рідинна екстракція – 10 см ³ Н ₂ О _{дист.} + 15 см ³ насиченого водного розчину NaCl – екстракційна суміш гексан+діетиловий ефір (4+1, об.+об.) 3×25 см ³ 2. Метод адсорбційної хроматографії: скляна колонка з краном на кінці, 300,0 × 8,0 мм, з 4 г флоризилу. Елюювання сумішшю 90 см ³ гексану і 210 см ³ етилацетату
Соя Цибуля-ріпка	20	Гексан 40 см ³	1. Рідинна екстракція – 0,4 см ³ 1% (за об'ємом) водного розчину оцтової кислоти + ацетонітрил 40 см ³ 2. Метод адсорбційної хроматографії: скляна колонка з краном на кінці, 300,0 × 8,0 мм, з 4 г флоризилу, 2 г безводного сульфату натрію. Елюювання 30 см ³ етилацетату
Морква	10	Ацетон 50 см ³	1. Витримують у морозильній камері 1 годину 2. Рідинна екстракція – гексан, 3×30 см ³

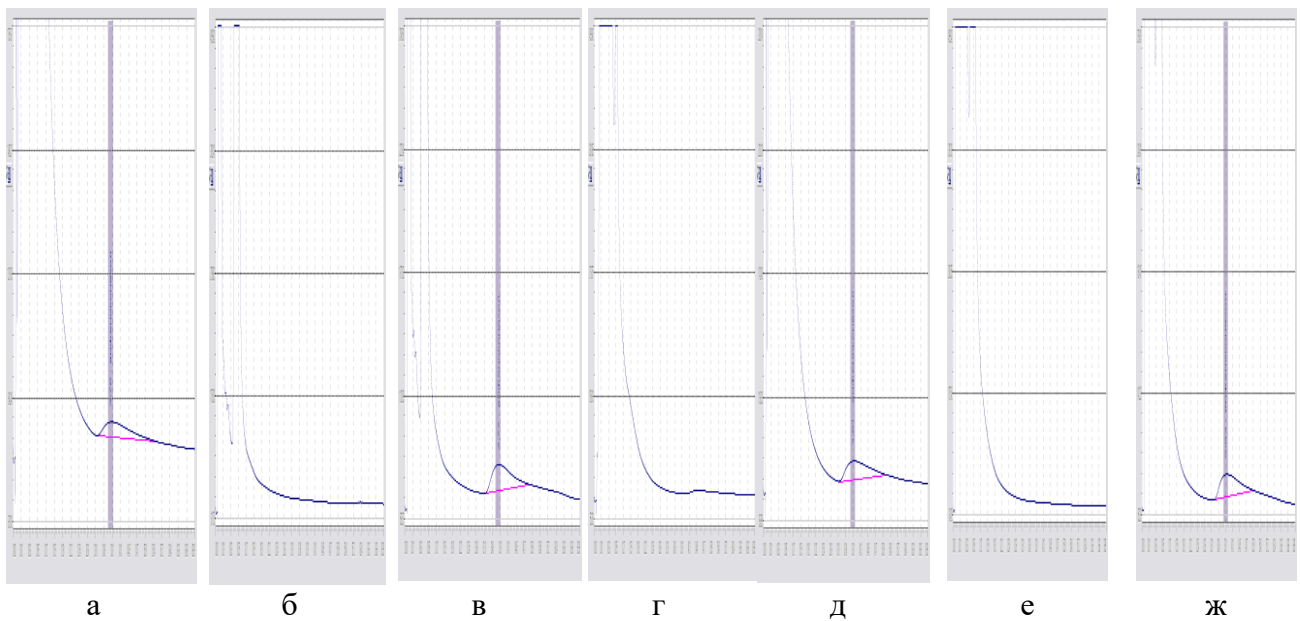


Рис. 4. Хроматограми стандартного розчину дифенконазолу та екстрактів проб полуниці, кавуну і капусти в умовах ГРХ. Колонка хроматографічна скляна (внутрішній діаметр 3 мм, довжина 1000 мм), заповнена 5% SE-30, на хроматоні N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм):
 а – стандартний розчин дифенконазолу 0,5 мкг/см³;
 б – контрольна проба полуниці (2 мкл/1 см³/5 г);
 в – модельна проба полуниці з внесенням дифенконазолу 0,2 мг/кг (2 мкл/1 см³/5 г);
 г – контрольна проба капусти (2 мкл/1 см³/10 г);
 д – модельна проба капусти з внесенням дифенконазолу 0,1 мг/кг (2 мкл/1 см³/10 г);
 е – контрольна проба кавуну (2 мкл/4 см³/20 г);
 ж – модельна проба з внесенням дифенконазолу 0,2 мг/кг (2 мкл/4 см³/20 г).

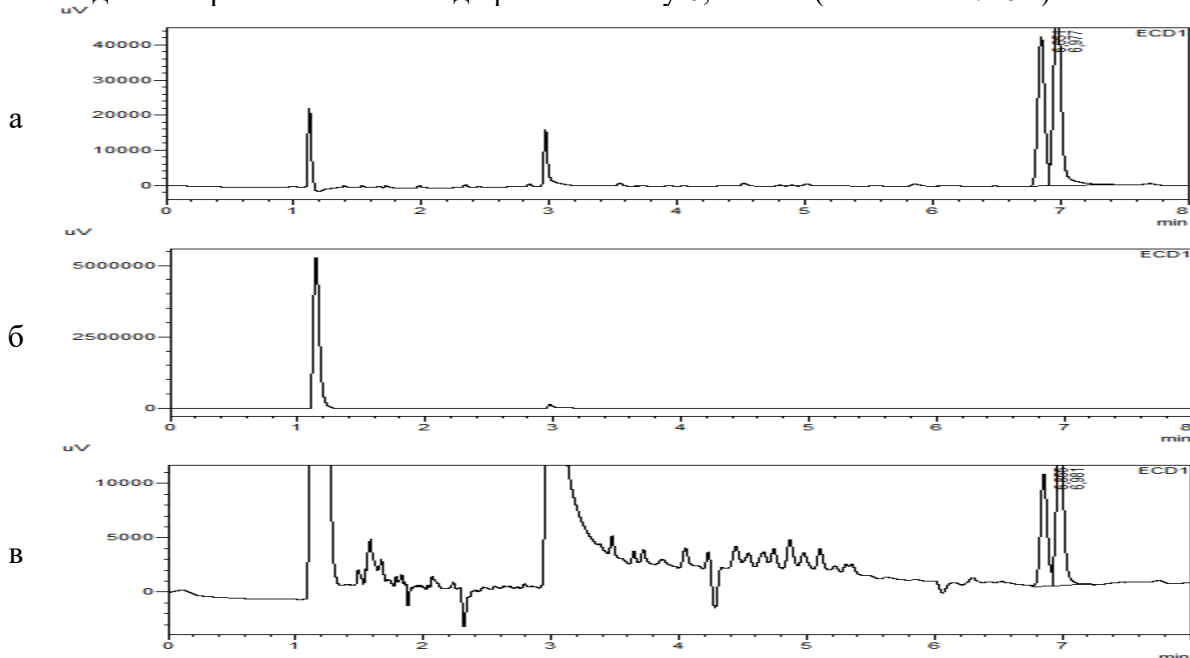


Рис. 5. Хроматограми стандартного розчину дифенконазолу та екстрактів проб полуничного соку в умовах ГРХ. Колонка капілярна SH-Rxi-5ms (30 м×0,32 мм):
 а – стандартний розчин дифенконазолу 0,5 мкг/см³;
 б – контрольна проба (1 мкл/1 см³/50 г);
 в – модельна проба з внесенням дифенконазолу 0,01 мг/кг (1 мкл/1 см³/50 г).

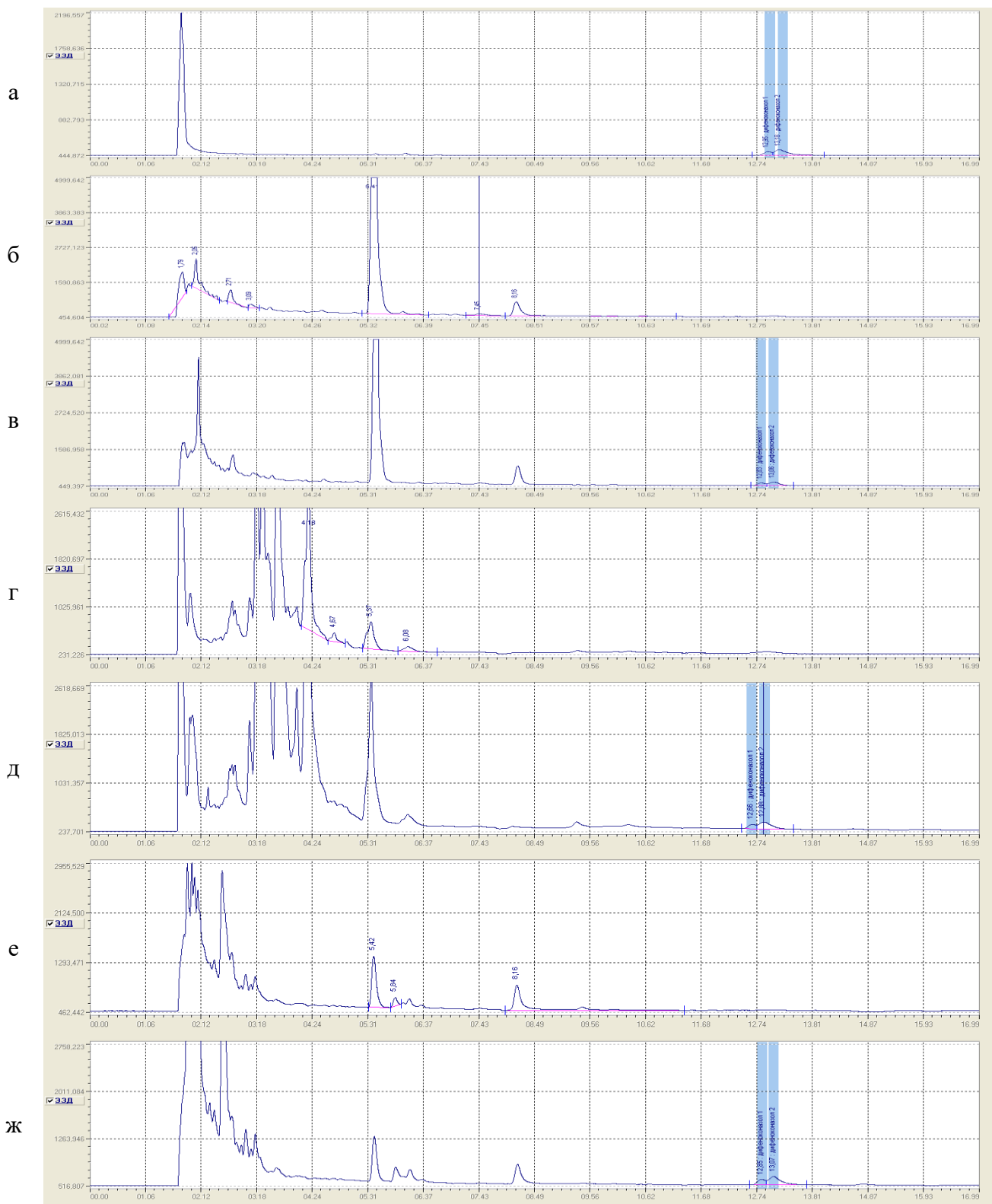


Рис. 6. Хроматограми стандартного розчину дифенконазолу та екстрактів проб сої та моркви, цибулі в умовах ГРХ. Колонка капілярна (30 м×0,32 мм), DB-5):
 а – стандартний розчин дифенконазолу 0,5 мкг/см³;
 б – контрольна проба сої (2 мкл/1 см³/20 г);
 в – модельна проба сої з внесенням дифенконазолу 0,05 мг/кг (2 мкл/1 см³/20 г).
 г – контрольна проба моркви (2 мкл/1 см³/10 г);
 д – модельна проба моркви з внесенням дифенконазолу 0,2 мг/кг (2 мкл/1 см³/10 г);
 е – контрольна проба цибулі (2 мкл/1 см³/10 г);
 ж – модельна проба цибулі з внесенням дифенконазолу 0,2 мг/кг (2 мкл/1 см³/10 г).

Таблиця 4

Метрологічна характеристика методів визначення (вимірювання) дифеноконазолу в сільськогосподарській сировині методом ГРХ

Досліджуваний об'єкт (метод)	Межа кількісного визначення, мг/кг	Діапазон вимірювань, мг/кг	Відсоток (ступінь) середнього значення визначання, R, %	Стандартне відхилення (n=12), S, %	Довірчий інтервал, (P=0,95), ± %
Полуниця	0,2	0,2-1,0	90,2	0,71	0,45
Полуничний сік	0,01	0,01-0,05	91,0	2,61	1,65
Капуста	0,1	0,1-0,6	79,7	1,0	0,64
Кавун	0,2	0,2-1,0	89,7	1,07	0,68
Соя	0,05	0,05-0,4	94,0	2,82	1,79
Морква	0,2	0,2-1,2	71,7	1,18	0,75
Цибуля-ріпка	0,2	0,2-1,2	76,8	2,03	1,29

Висновок

Розроблені методи ГРХ відповідають сучасним вимогам, є селективними і дозволяють проводити контроль вмісту дифеноконазолу в досліджуваних матрицях та можуть бути використані для визначення безпечності сільськогосподарської продукції, вирощеної при застосуванні пестицидів, що містять цю діючу речовину. Встановлено, що найбільш чутливим при хроматографування дифеноконазолу є метод з використанням капілярної колонки SH-Rxi-5ms.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Офіційне видання) /упоряд. Рафальський В.В., Ващенко, В.М., Чайковська, В.В., Корецький А.П. Київ: Юніверс Медіа. 2018. 1039 с.
2. Доповнення до Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Офіційне видання) /упоряд. Рафальський В.В., Ващенко В.М. Чайковська В.В. Київ: Юніверс Медіа. 2019. 591 с.
3. Shen W., Yang W., Shen C., Zhao Z., Xu J., Ding T. Determination of difenoconazole residue in foods by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry. *Chinese journal of chromatography*. 2007. May. 25(3). P. 418-421.
4. Novohatska O.O., Milohov D.S., Vavrinevych O.P., Omelchuk S.T., Antonenko A.M. Analytical support of hygienic control of oxathiapiprolin residual amounts in environmental objects and potatoes. *Medical and Clinical Chemistry*. 2017. Vol.19. No. 3. P. 5-10. <https://doi.org/10.11603/mcch.2410-681X.2017.v0.i3.8189>
5. Новохацька О.О., Ліпавська А.О., Коршун О.М., Вавріневич О.П., Омельчук С.Т. Аналітичне забезпечення гігієнічного контролю залишкових кількостей флуфенацету в об'єктах навколишнього середовища та картоплі. *Журнал Хроматографічного товариства*. 2018. Том XVII. С. 17-24. <https://doi.org/10.15407/zht2018.64.017>
6. PPDB: Pesticide Properties Data Base. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>
7. ДСТУ ISO 8466-1-2001. Якість води. Визначання градуєвальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градуєвальної характеристики (ISO 8466-1:1990. IDT). 10 с.
8. Про використання норм точності і правильності вимірювань при здійсненні контролю за вмістом хімічних речовин в продовольчій сировині, продуктах харчування

і об'єктах докільця і відповідності між величинами МДР і ГДК та границями аналітичного визначення хімічних речовин. Постанова МОЗ України від 20.04.1999 № 20.

REFERENCES

1. Perelik pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannya v Ukrayini (Ofitsiyne vydannya) /uporyad. Rafalsky V.V., Vashchenko, V.M., Chaykovska, V.V., Koretsky A.P. Kyiv: Yunivest Media, 2018, 1039 c.
2. Dopovnennya do Pereliku pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannya v Ukrayini (Ofitsiyne vydannya) /uporyad. Rafalsky V.V., Vashchenko V.M., Chaykovska V.V. Kyiv: Yunivest Media, 2019, 591 c.
3. Shen W., Yang W, Shen C, Zhao Z, Xu J, Ding T. Determination of difenoconazole residue in foods by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry. *Chinese journal of chromatography*. 2007. May. 25(3). P. 418-421.
4. Novohatska O.O., Milohov D.S., Vavrinevych O.P., Omelchuk S.T., Antonenko A.M. Analytical support of hygienic control of oxathiapiprolin residual amounts in environmental objects and potatoes. *Medical and Clinical Chemistry*. 2017. Vol.19. No 3. P. 5-10. <https://doi.org/10.11603/mcch.2410-681X.2017.v0.i3.8189>
5. Novokhatska O.O., Lipavska A.O., Korshun O.M., Vavrinevych O.P., Omelchuk S.T. Analitichne zabezpechennya hihiyenichnoho kontrolyu zalyshkovykh kilkostey flufenatsetu v obyektakh navkolyshnoho seredovyshcha ta kartopli. *Zurnal Hromatograficnogo tovaristva*. 2018. Vol. XVII, S. 17-24. <https://doi.org/10.15407/zht2018.64.017>
6. PPDB: Pesticide Properties Data Base. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>
7. DSTU ISO 8466-1-2001. Yakist vody. Vyznachannya hraduyovalnoyi kharakterystyky metodyk kilkisnoho khimichnoho analizu. Chastyna 1. Statystychno otsynuyvannya liniynoyi hraduyovalnoyi kharakterystyky (ISO 8466-1:1990, IDT). 10 s.
8. Pro vykorystannya norm tochnosti i pravylnosti vymiryuvan pry zdiysnenni kontrolyu za vmistom khimichnykh rehovyn v prodovolchyy syrovyni, produktakh kharchuvannya i obyektakh dovkillya i vidpovidnosti mizh velychynamy MDR i HDK ta hranytsyamy analitychnoho vyznachennya khimichnykh rehovyn: Postanova MOZ Ukrayiny vid 20.04.1999 r. No 20.

Кафедра гігієни та екології № 1, Інститут гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

Надійшло до редакції 4 листопада 2019 р.