

БАРАНОВ Ю.С., ДЕМЧЕНКО В.Ф., ЗАЄЦЬ Є.Р., ОЛЬШЕВСЬКИЙ С.В.

### **ГЕРБИЦИДИ З ГРУПИ НІТРОДИФЕНІЛОВИХ ЕТЕРІВ: ЗАСТОСУВАННЯ В УКРАЇНІ, МЕТОДИ КОНТРОЛЮ, МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКІВ ОКСИФЛУОРФЕНУ В ЗЕРНІ ТА ОЛІЇ СОЇ**

*Проведено огляд аналітичних методик визначення залишків гербіцидів з групи нітродифенілових етерів в об'єктах довкілля та продукції аграрно-промислового комплексу, розроблено та валідовано методику визначення оксифлуорфену в зерні та олії сої методом ГРХ/ЕЗД, яка відповідає нормативним вимогам та вирішує проблему контролю токсиканту у зазначених вище матрицях. В методиці, що розроблено, використані сучасні методи прободготовки, ідентифікації та кількісного визначення оксифлуорфену (селективна екстракція, капілярна газорідинна хроматографія (ГРХ/ЕЗД, ГРХ/МС). Методику валідовано згідно вимог ЄС (SANTE/12682/2019 Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed).*

**Ключові слова:** газорідинна хроматографія, мас-спектрометрія, гербіциди, нітродифенілові етери, оксифлуорфен, контроль, залишкові кількості.

*Выполнен обзор аналитических методик определения остатков гербицидов из группы нитродифениловых эфиров в объектах окружающей среды и продукции аграрно-промышленного комплекса, разработана и валидирована методика определения оксифлуорфена в зерне и масле сои методом ГЖХ/ЭЗД, который отвечает нормативным требованиям и решает проблему контроля токсиканта в упомянутых выше матрицах. В разработанной методике, использованы современные методы прободготовки, идентификации и количественного определения оксифлуорфена (селективная экстракция, капиллярная газожидкостная хроматография (ГЖХ/ЭЗД, ГЖХ/МС). Методика валидирована согласно требованиям ЕС (SANTE/12682/2019 Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed).*

**Ключевые слова:** газожидкостная хроматография, масс-спектрометрия, гербициды, нитродифениловые эфиры, оксифлуорфен, контроль, остаточные количества.

*A review of analytical methods for the determination of herbicide residues from the group of nitrodiphenyl esters in the environment and agricultural products, developed and validated a method for oxyfluorfen determination in soybean grain and oil method GC/ECD, which meets regulatory requirements and solves the problem of toxicant control in the above matrices. The developed method uses modern methods of sample preparation, identification and quantification of oxyfluorfen (selective extraction, capillary gas-liquid chromatography (GC/ECD GC/MS). The method is validated according to EU requirements) (SANTE / 12682/2019 quality control and analytical validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed).*

**Key words:** gas-liquid chromatography, mass spectrometry, herbicides, nitrodiphenyl esters, control, residual amounts.

#### **Вступ**

Гербіциди з групи нітродифенілових етерів було синтезовано та рекомендовано до застосування ще у 70-80-х роках минулого сторіччя. В Україні спочатку пройшли державні випробування та були дозволені до використання на овочевих, олійних та ефіроолійних культурах нітрохлор та префоран, трохи пізніше - гоал, блазер та модаун (табл.1).

**Таблиця 1**  
**Коротка характеристика гербіцидів з групи нітродифенілових етерів**

Поширена назва діючих речовин (д. р.)	Торгова назва найбільш поширених препаратів	IUPAC	CAS RN (рік реєстрації)	Структурна формула
Ацифлуорфен ( <b>Acifluorfen</b> )	Блазер* Галаксі*	5-(2-хлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор- <i>p</i> -толілокси)-2-нітробензоат	50594-66-6 (1980)	
Біфенокс ( <b>Bifenoх</b> )	Модаун	метил 5-(2,4-дихлорфенокси)-2-нітробензоат	42576-02-3 (1973)	
Нітрофен ( <b>Nitrofen</b> )	Ніклофен Нітрохлор	2,4-дихлорфеніл 4-нітрофеніловий етер	1836-75-5	
Оксифлуорфен ( <b>Oxyfluorfen</b> )	Гоал	2-хлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор- <i>p</i> -толіл 3-етокси-4-нітрофеніловий етер	42874-03-3 (1975)	
Флуородифен ( <b>Fluorodifen</b> )	Префоран	4-нітрофеніл- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор-2-нітро- <i>p</i> -толіл етер	15457-05-3 (1968)	

\* - сумішеві препарати, до складу яких входить зазначена д. р.

Наразі згідно Переліку [1] з пестицидів групи нітродифенілових етерів застосовується лише оксифлуорфен, який входить до складу п'яти препаративних форм для боротьби з однорічними дводольними бур'янами на соняшнику, цибулі, яблунях та разом з гліфосатом – на плодово-ягідних культурах, землях несільськогосподарського призначення та парах. У 2019 р. проходив державні передреєстраційні випробування на соняшнику, сої, цибулі новий гербіцид Оксі ЕС, КЕ (д.р. оксифлуорфен, 240 г/л).

Нітродифенілові етери – достатньо стійкі пестициди, тривалий час зберігаються у ґрунті, наприклад, період напіврозкладу DT 50 оксифлуорфену в польових умовах – 73 доби, а DT 90 за тих же умов – 417 діб [2]. Існують обґрунтовані ризики накопичення нітродифенілових етерів в насінні, зерні олійних культур та рослинних оліях: коефіцієнт розподілу нітрофену в системі октанол/вода Log P становить 4,64, біфеноксу – 4,5, флуородифену – 3,65. Для оксифлуорфену при 20 °С та рН 7 цей показник дорівнює 4,86.

Саме тому аналітичний контроль залишків гербіцидів цієї групи в сировині та продукції аграрно-промислового комплексу (зокрема олійній) та об'єктах довкілля є актуальним. В різні часи для визначення залишків нітродифенілових етерів в різних матрицях застосовували методи тонкошарової [3, 4] та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [5] з УФ-детектором ( $\lambda$  оксифлуорфену 205 нм), в сучасній

аналітичній практиці часто застосовують ВЕРХ/МС/МС [6], спектрофотометрії [7]. Але найбільш розповсюдженим методом визначення мікрокількостей нітродифенілів є газорідинна хроматографія (ГРХ) з електронозахоплюючим детектором або ГРХ/МС [8, 9].

Нами було розроблено декілька аналітичних методик з визначення залишків гербіцидів з групи нітродифенілових етерів в ефіроолійній продукції та ґрунтах [10-13], за допомогою яких була вивчена динаміка вмісту нітрохлору, префорану, гоалу, модауну та блазеру у ґрунтах та підтверджена їх висока персистентність. Було досліджено накопичення згаданих гербіцидів в ефіроолійних рослинах та продукції.

**Мета роботи:** розробка методів визначення мікрокількостей оксифлуорфену в зерні сої та соєвій олії для контролю безпеки використання в сільському господарстві гербіцидів на його основі.

#### **Об'єкти досліджень**

Оксифлуорфен – 2-хлор-1-(3-етокси-4-нітрофенокс)-4-(трифторметил) бензол (СА). Діюча речовина нового селективного контактного гербіциду Оксі ЕС, КЕ (д. р. оксифлуорфен, 240 г/л), а також вже зареєстрованих в Україні гербіцидів - Галіган (240 г/л, КЕ), Гоал 2Е (240 г/л, КЕ), Зумер (30 г/л, КС), Оксигард ЕС (240 г/л, КЕ), Фермер (240 г/л, КЕ) [1].

Емпірична формула:  $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$

Молекулярна маса: 361,7

Фізико-хімічні властивості [2].

Оксифлуорфен – кристалічний порошок помаранчевого кольору. Температура плавлення 85-90 °С. Розчинність у воді при 25 °С - 0,116 мг/л. Легко розчинний у більшості органічних розчинників, а саме, в ацетоні – 72,5, циклогексані – 61,5, хлороформі – 50-55, диметилформаміді - 50 тощо (г/100 г при 25 °С). Кислотний показник  $pK_a$  - не дисоціює. Тиск насиченої пари при 25 °С становить 0,0267 мПа.

Оксифлуорфен, аналітичний стандарт (Oxyfluorfen standard) фірми «NANJING BIOAGRILAND CROP CARE CO., LTD» (Китай), 99,1±0,03%.

**Матриці, що досліджуються:** зерно сої та соєва олія.

#### **Методи досліджень, апаратура.**

Газорідинна хроматографія капілярна з використанням газового хроматографу «КРИСТАЛЛЮКС 4000М» з комп'ютерною програмою NETCHROM з електронозахоплюючим детектором (ЕЗД).

Газорідинна хромато-мас-спектрометрія з використанням газового хромато-мас-спектрометра «CLARUS 600 T» фірми «Perkin Elmer» з комп'ютерною програмою «Turbo Mass» та пошуковою базою даних мас-спектрів молекул органічних сполук «NIST 2011».

#### **Результати та їх обговорення**

У 2019 році було розроблено методику визначення залишків оксифлуорфену (д. р. гербіциду Оксі ЕС, КЕ) в зерні та олії сої. Методика базується на вилученні оксифлуорфену із проб зерна та олії сої сумішшю ацетонітрил-вода (75+25, об.+об.), очищенні екстрактів шляхом перерозподілу в системі «рідина-рідина», переекстракції у дихлорметан і подальшому визначенні оксифлуорфену методом капілярної ГРХ з використанням електронозахоплюючого детектора.

#### **Умови хроматографічного аналізу:**

газовий хроматограф «Кристаллюкс 4000М» з ЕЗД і комп'ютерною програмою «NETCHROM»;

капілярна колонка PE-5 (5%-феніл-95%-диметилполісилоксан), довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, шар нерухомої фази - 0,25 мкм (ф. «Perkin Elmer»); температура: термостата колонок –  $(230 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , випарника –  $(260 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , детектора ЕЗД –  $(270 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ; тиск газу-носія (азот ОСЧ) на колонку – 0,5 атм; витрата газу-носія на піддув детектора –  $30 \text{ см}^3/\text{хв}$ ; витрата газу-носія (азоту) на виході з колонки –  $5 \text{ см}^3/\text{хв}$ ; об'єм розчину, що хроматографують – 1 мкл; час утримання оксифлуорфену –  $(1,3 \pm 0,05) \text{ хв}$ .; діапазон лінійності детектування –  $(0,05 - 1,0) \text{ нг}$  ( $0,05 - 10 \text{ мкг/см}^3$ ). Розроблену методику було валідовано згідно з вимогами нормативного документу ЄС [14], отримано валідаційні характеристики методики визначення оксифлуорфену в зерні та олії сої (таблиці 2, 3).

**Таблиця 2**

**Валідаційні характеристики методики визначення оксифлуорфену в зерні сої**

<b>Параметр валідації</b>	<b>Результат</b>	<b>Критерій</b>
Лінійність	Діапазон лінійності детектування 0,05 – 0,5 нг (0,02 – 50 мкг/кг), R = 0,95 (відхилення – 12 %)	Відхилення зворотно розрахованої концентрації від дійсної концентрації $\leq \pm 20\%$
Межа кількісного визначення	0,02 мкг/кг	$\leq$ МДР 0,05 мкг/кг
Специфічність	Типова хроматограма визначення масової частки оксифлуорфену в зерні сої свідчить про вибірковість методики в присутності компонентів пестицидної формуляції	$\leq 30\%$ МКВ
Правильність (зміщення)	82,34 (середня для трьох рівнів)	70-120%
Точність (RSDr)	2,76 % (середня для трьох рівнів)	$\leq 20\%$
Точність (RSDwt)	5,6 % (середня для двох операторів)	$\leq 20\%$

Розширена невизначеність вимірювання вмісту оксифлуорфену в зерні сої, U = 5,52 %.

Валідаційні характеристики методики визначення оксифлуорфену в олії сої представлено в таблиці 3.

**Таблиця 3**

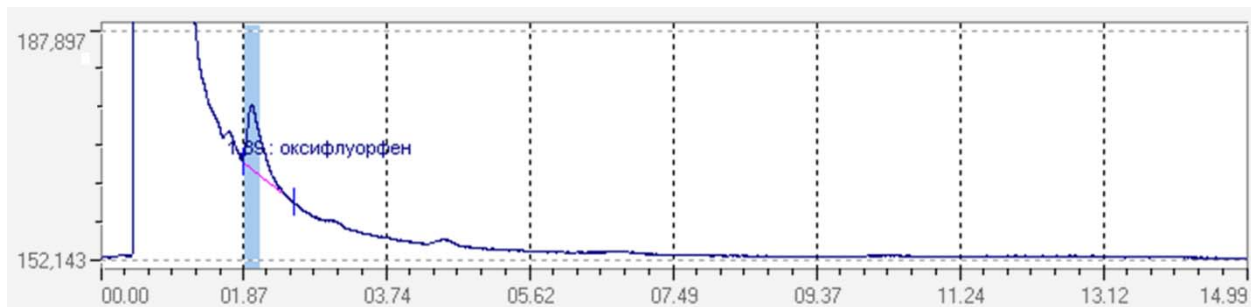
**Валідаційні характеристики методики визначення оксифлуорфену в олії сої**

<b>Параметр валідації</b>	<b>Результат</b>	<b>Критерій</b>
Лінійність	Діапазон лінійності детектування 0,05 – 0,5 нг (0,02 – 50 мкг/кг), R = 0,95 (відхилення – 12 %)	Відхилення зворотно розрахованої концентрації від дійсної концентрації $\leq \pm 20\%$
Межа кількісного визначення	0,02 мкг/кг	$\leq$ МДР 0,05 мкг/кг

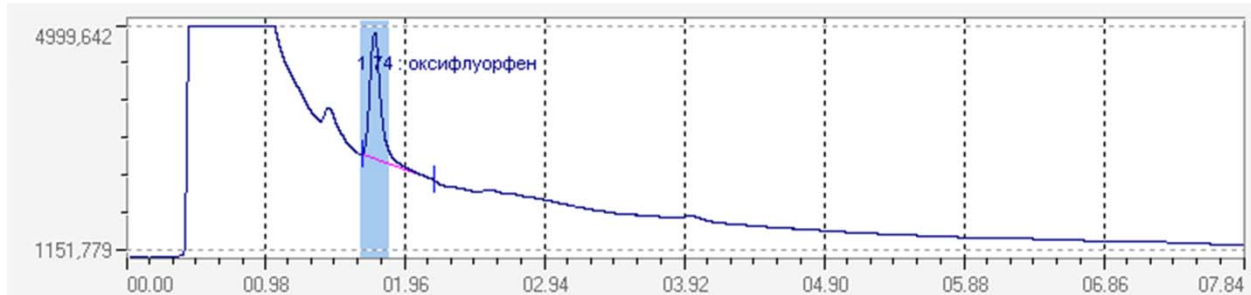
Специфічність	Типова хроматограма визначення масової частки оксифлуорфену в олії сої свідчить про вибірковість методики в присутності компонентів пестицидної формуляції	$\leq 30\%$ МКВ
Правильність (зміщення)	80,32 (середня для трьох рівнів)	70-120%
Точність (RSDr)	1,46 % (середня для трьох рівнів)	$\leq 20\%$
Точність (RSDwt)	3,16 % (середня для двох операторів)	$\leq 20\%$

Розширена невизначеність вимірювання вмісту оксифлуорфену в олії сої,  $U = 2,92\%$   
Валідаційні характеристики методики відповідали критеріям валідації.

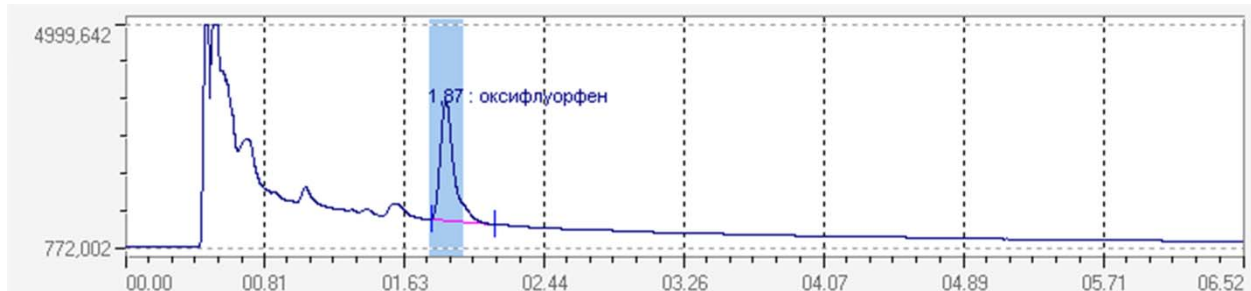
Хроматограми стандартного розчину оксифлуорфену, очищених екстрактів зерна сої, олії сої з внесенням оксифлуорфену наведені на рис. 1.



а



б



в

**Рис. 1.** Хроматограми стандартного розчину оксифлуорфену та очищених екстрактів зерна сої та соєвої олії:

а – стандартний розчин оксифлуорфену, 0,03 мкг/мл, 1 мкл;

б – проба соєвої олії (10 г) з внесенням 5,0 мкг оксифлуорфену, 1 мкл;

в – проба зерна сої (10 г) з внесенням 5,0 мкг оксифлуорфену, 1 мкл.

Для підтвердження ідентифікації оксифлуорфену додатково був використаний метод газорідинної хромато-мас-спектрометрії.

**Умови аналізу методом газорідинної хромато-мас-спектрометрії:**

- газорідинний хромато-мас-спектрометр «Clarus 600» фірми «Perkin Elmer» з комп'ютерною програмою «Turbo Mass».
- хроматографічна капілярна колонка «Elite-5MS» (5%-феніл-95%-метилполісилоксан), довжина 30 м, внутрішній діаметр 250  $\mu\text{m}$ , шар нерухомої фази - 0,25  $\mu\text{m}$  (фірми «Perkin Elmer» США).
- об'ємна витрата газу-носія (гелій) – 20  $\text{cm}^3/\text{хв}$ .  
Температурний режим аналізу наведено в таблиці 4.

**Таблиця 4.**

**Температурний режим хромато-мас-спектрометричного аналізу**

Температурний режим	Швидкість зміни температури, $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .	Кінцева температура, $^{\circ}\text{C}$
Початковий	0,0	80
1.	20,0	130
2	5,0	240
3	20,0	280

Реєстрацію мас-спектрів проводили в режимі іонізації молекул електронним ударом з енергією електронів 70 eV з використанням моди EI+. Час сканування становить 0.2 сек. з паузою між скануваннями 0.01 с. Кількість сканувань на один усереднений мас-спектр складає  $10^6$ . Іони досліджуваних молекул фіксують в діапазоні мас 45 ÷ 450 m/z. Залишковий тиск в камері іонізації становить  $\sim 8.6 \times 10^{-6}$ . Температура джерела іонів становить 300  $^{\circ}\text{C}$ . Температура вводу аналіта становить 280  $^{\circ}\text{C}$ .

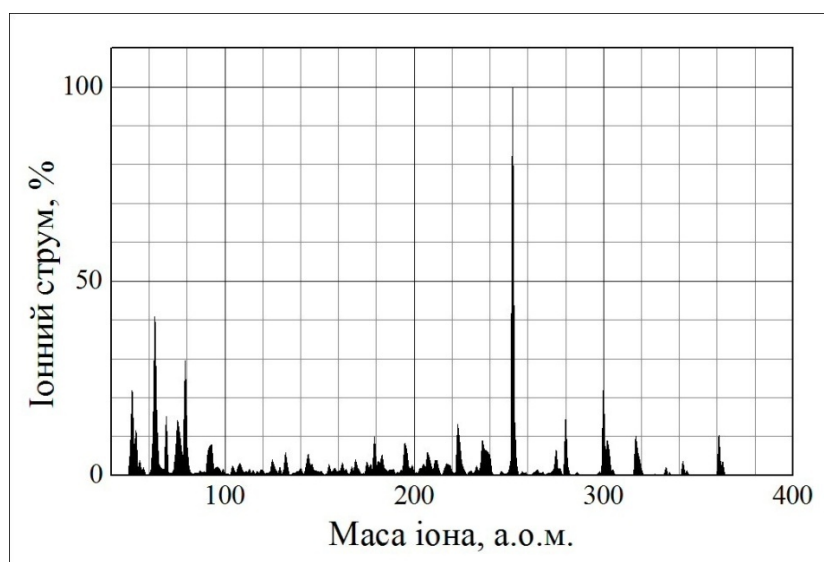
Загальний час реєстрації становить 32.92 хв.

**Мас-спектрометричні характеристики**

Час утримання речовини в колонці становив 17,04 хв.

Відбір характерних іонів здійснювали за критерієм три перших іонні піки найбільшої інтенсивності: 252 а.о.м. – 99.9%; 63 а.о.м – 40.9%; 79 а.о.м – 29.4%.

Типовий мас-спектр стандартного розчину оксифлуорфену представлено на рис.2.



**Рис. 2** Мас-спектр стандартного розчину оксифлуорфену

**Висновок**

Розроблено та валідовано методику ГРХ/ЕЗД визначення оксифлуорфену в зерні та олії сої, яка відповідає нормативним вимогам та вирішує проблему контролю його

залишкових кількостей у згаданих вище матрицях, що забезпечує додержання відповідних гігієнічних стандартів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. Офіційне видання. DOI: <https://mepr.gov.ua/content/derzhavniy-reestr-pesticidiv-i-agrohikativ-dozvolenih-do-vikoristannya-v-ukraini-dopovnennya-z-01012017-zgidno-vimog-postanovi-kabinetu-ministriv-ukraini-vid-21112007--1328.html>
2. IUPAC The PPDB Pesticide Properties Database. DOI: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>
3. Методические указания по определению гоала в воде, почве и растительных объектах методом тонкослойной хроматографии. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник.- т.1 / Сост. Клисенко М.А. и др. М.:Колос, 1992. С. 229-232. DOI: [https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3\\_3063-84](https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3_3063-84)
4. **Кофман И.Ш., Кофанов В.И.** Тонкослойная хроматография гербицидов группы дифенилового эфира в сочетании со спектроденситометрией. *Журнал аналитической химии*. 1987, Т. XLII (вып. 12), С. 2241-2244.
5. **Shobha Sondhia, Anil Dixit.** Determination of Terminal Residues of Oxyfluorfen in Onion. *Ann. Pl. Protec. Sci. March*, 2007, 15 (1), P.232-234 DOI: [https://www.researchgate.net/publication/280941299\\_Determination\\_of\\_terminal\\_residues\\_of\\_oxyfluorfen\\_in\\_onion](https://www.researchgate.net/publication/280941299_Determination_of_terminal_residues_of_oxyfluorfen_in_onion)
6. **Ajoy Saha, Ahammed Shabeer TP, Kaushik Banerjee, Sandip Hingmire, Debarati Bhaduri, NK Jain, Sagar Utture.** Simultaneous analysis of herbicides pendimethalin, oxyfluorfen, imazethapyr and quizalofop-p-p-safety by LC–MS/MS and evaluation harvest time residues in peanut (*Arachis hypogaea* L.). *J Food Sci Technol*. 2015 Jul, 52(7), P. 4001–4014. DOI: [10.1007/s13197-014-1473-9](https://doi.org/10.1007/s13197-014-1473-9)
7. **Khansaa Fatta Alrahman, Abdala A Elbashir, Hassan El-obid Ahmed** Development Validation of Spectrophotometric Method for Determination of Oxyfluorfen Herbicide Residues. *Med chem*. 2015, 5, 8. P. 383-388. DOI:10.4172/2161-0444.1000290
8. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды. МУК 4.1.2056-06, М. 1981. С. 91-100. DOI: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293824/4293824279.htm>
9. **Zeying He, Lu Wang, Yi Peng, Ming Luo, Xiaowei Liu.** QuEChERS approach combined with an Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC / MS system to analyze the residuts content of more than 200 types of pesticides in cereals. Institute of Agriculture and Environmental Protection, Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. USA: Agilent Technologies, Inc., March 2, 2015. 10 pp. DOI: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5553EN.pdf>
10. **Баранов Ю.С., Хилик Л.А., Брынза Е.А.** Определение остаточных количеств гербицидных дифениловых эфиров в почве, растениях и эфирных маслах. *Агрехимия*. 1985, т. 7., С. 110-113.
11. **Баранов Ю.С., Хилик Л.А., Брынза Е.А.** Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и маслосодержащем сырье методом газожидкостной хроматографии. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания кормах и внешней среде. М.: 1981. Сб.11. С. 8-14.
12. **Баранов Ю.С., Хилик Л.А., Брынза Е.А.** Методические указания по определению гоала в почве, эфиромасличных растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания,

кормах и внешней среде: Справочник. - т.1 / Сост. Клисенко М.А. и др. М.:Колос, 1992. С. 232-235. DOI: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293748/4293748751.pdf>

13. **Баранов Ю.С.** Временные методические указания по определению модауна в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания кормах и внешней среде. М.: 1995. Сб. 21, т. 1. С. 168-173.

14. Main changes introduced in Document N° SANTE/12682/2019 with respect to the previous version (Document N° SANTE/11813/2017). 53 p. DOI: [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2019-12682.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf)

## REFERENCES

1. List of pesticides and agrochemicals that are allowed for use in Ukraine. Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine. DOI: <https://mepr.gov.ua/content/derzhavniy-reestr-pesticidiv-i-agrohimiaktiv-dozvolenih-do-vikoristannya-v-ukraini-dopovnennya-z-01012017-zgidno-vimog-postanovi-kabinetu-ministriv-ukraini-vid-21112007--1328.html>

2. IUPAC The PPDB Pesticide Properties Database. DOI:<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>

3. Guidelines for the determination of goal in water, soil and plant objects by thin-layer chromatography. Methods for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment: Handbook.- Vol. 1 / Ed. by Klisenko M.A. et al. M.: Kolos, 1992. P. 229-232 DOI: [https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3\\_3063-84](https://standartgost.ru/g/%D0%9C%D0%A3_3063-84)

4. **Kofman I.Sh., Kofanov V.I.** Thin-layer chromatography of diphenyl ether herbicides in combination with spectrodensitometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 1987, Vol. XLII (no 12), S. 2241-2244.

5. **Shobha Sondhia, Anil Dixit.** Determination of Terminal Residues of Oxyfluorfen in Onion. *Ann. Pl. Protec. Sci. March*, 2007, 15 (1), R.232-234 DOI: [https://www.researchgate.net/publication/280941299\\_Determination\\_of\\_terminal\\_residues\\_of\\_oxyfluorfen\\_in\\_onion](https://www.researchgate.net/publication/280941299_Determination_of_terminal_residues_of_oxyfluorfen_in_onion)

6. **Ajoy Saha, Ahammed Shabeer TP, Kaushik Banerjee, Sandip Hingmire, Debarati Bhaduri, NK Jain, Sagar Utture.** Simultaneous analysis of herbicides pendimethalin, oxyfluorfen, imazethapyr and quizalofop-p-p-safety by LC-MS/MS and evaluation harvest time residues in peanut (*Arachis hypogaea* L.). *J Food Sci Technol*. 2015 Jul, 52(7), P. 4001-4014. DOI: 10.1007/s13197-014-1473-9

7. **Khansaa Fatta Alrahman, Abdala A Elbashir, Hassan El-obid Ahmed** Development Validation of Spectrophotometric Method for Determination of Oxyfluorfen Herbicide Residues. *Med chem*. 2015, 5, 8. P. 383-388. DOI:10.4172/2161-0444.1000290

8. Guidelines for the determination of residual amounts of oxyfluorfen in sunflower seeds and oil by gas-liquid chromatography. Determination of pesticides residues in food, agricultural raw materials and environmental objects. MUK 4.1.2056-06. M.: 1981. P. 91-100. DOI: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293824/4293824279.htm>

9. **Zeying He, Lu Wang, Yi Peng, Ming Luo, Xiaowei Liu.** QuEChERS approach combined with an Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC / MS system to analyze the residuts content of more than 200 types of pesticides in cereals. Institute of Agriculture and Environmental Protection, Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. USA: Agilent Technologies, Inc., March 2, 2015. 10 pp. DOI: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5553EN.pdf>

10. **Baranov Yu.S., Khilik L.A., Brynza E.A.** Determination of residual amounts of herbicidal diphenyl ethers in soil, plants and essential oils. *Agrochemistry*. 1985, vol. 7, P. 110-113.

11. **Baranov Yu.S., Khilik L.A., Brynza E.A.** Methodological guidelines for the determination of nitrochlor and preforan in essential oils and oil-containing raw materials by the method of gas-liquid chromatography. Methods for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment. M.: 1981. Sb. 11, P. 8-14.



12. **Baranov Yu.S., Khilik L.A., Brynza E.A.** Guidelines for the determination of goal in soil, essential oil plants and essential oils by gas-liquid chromatography // Methods for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment: Handbook.- Vol. 1 / Ed. by Klisenko M.A. et al. M.: Kolos, 1992. P. 232-235. DOI: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293748/4293748751.pdf>

13. **Baranov Yu.S.** Temporary guidelines for the determination of modaun in essential oils by gas-liquid chromatography. Methods for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment. M.: 1995. Sb. 21, Vol. 1. P. 168-173.

14. Main changes introduced in Document N° SANTE/12682/2019 with respect to the previous version (Document N° SANTE/11813/2017). 53 p. DOI: [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2019-12682.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf)

*Державна установа «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва  
Національної академії медичних наук України», м. Київ*

*Надійшло до редакції  
24 листопада 2020 р.*