

Синицкая Т.А., Громова И.П., Егорченкова О.Е., Плетенёв П.А.

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСЛОКАЦИОННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ВРЕДНОСТИ МЦПА ПРИ ГИГИЕНИЧЕСКОМ НОРМИРОВАНИИ

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141000, Мытищи Московской обл.

Введение. Внедрение новых пестицидов в практику сельского хозяйства возможно лишь после их всестороннего токсиколого-гигиенического изучения и гигиенической регламентации, что является основой для предотвращения их неблагоприятного влияния на здоровье работающих и населения, а также на санитарное состояние окружающей среды. Обоснование предельно допустимой концентрации нормируемого действующего вещества пестицида в почве базируется на изучение основных показателей вредности, устанавливаемых экспериментально. Транслокационный показатель вредности в системе почва – растение наряду с другими показателями вредности (миграционно-водным, миграционно-воздушным и общесанитарным) в системах почва – вода, почва – воздух, почва – микробиоценоз, отражает один из путей опосредованного воздействия ксенобиотика на контактирующую среду, с учетом которых устанавливается лимитирующий показатель предельно допустимой концентрации нормируемого действующего вещества пестицида.

Материал и методы. На данном этапе проведены исследования по изучению транслокационного показателя вредности, характеризующего процессы поступления пестицида на основе действующего вещества МЦПА (класс феноксиуксусных кислот), из почвы в растения. Исследования были проведены с учётом соблюдения требований о проведении экспериментальных исследований в стандартных, сопоставимых почвенных и микроклиматических условиях, а также при соблюдении принципа экстремальности, который способствует максимальной миграции изучаемого химического вещества в контактирующие с почвой среды (вода, воздух, растение). Для получения научно-обоснованной пороговой концентрации вещества по этому показателю вредности исследования проводили с использованием специальной герметичной климатической камеры с контролируемыми условиями диапазонов освещённости, температуры и влажности воздуха.

Результаты. На основании полученных экспериментальных данных была определена пороговая концентрация нормируемого действующего вещества по транслокационному показателю вредности, при которой накопление вещества фитомассой растений к моменту сбора урожая не превысит установленного для продуктов питания максимально допустимого уровня (МДУ).

Ключевые слова: гербициды; фитотоксичность; транслокационный показатель вредности; гигиеническое нормирование.

Для цитирования: Синицкая Т.А., Громова И.П., Егорченкова О.Е., Плетенёв П.А. Изучение транслокационного показателя вредности МЦПА при гигиеническом нормировании. *Гигиена и санитария*. 2018; 97(6): 576-579. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-576-579>

Для корреспонденции: Громова Ирина Петровна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отд. координации и анализа токсиколого-гигиенических исследований НИИ гигиены, токсикологии пестицидов и химической безопасности ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора. E-mail: gromovaip@mail.ru

Sinitskaya T.A., Gromova I.P., Egorchenkova O. E., Pletenev P.A.

TRANSLOCATION STUDYING OF THE INDEX OF THE HAZARD OF 2-METHYL-4-CHLOROPHOXYACETIC ACID IN HYGIENIC RATING

F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene named after of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytitschi, 141014, Russian Federation

Introduction. The implementation of new pesticides into agricultural practice is possible only after their comprehensive toxicological and hygienic study and hygienic regulation, which is the basis for the preventing their adverse effects on the health of workers and the population, as well as on the environment. The rationale for the maximum allowable concentration of the pesticide's active substance in the soil is based on the study of the main hazard indices established experimentally. The translocation hazard index in the soil-plant system, along with other indices of hazard (migrational-water, migrational-air and general-sanitary) in soil-water, soil-air and soil-microbiocenosis systems, reflects one of the indirect effects of xenobiotics on the contacting medium, by which the limiting index of the maximum allowable concentration of the pesticide's controlled active ingredient is established.

Material and methods. At this stage, studies have been carried out to investigate the translocation hazard index characterizing migration processes of the pesticide based on the active substance 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (phenoxyacetic acid class) from the soil to plants. The studies were performed with taking into account the observance of the requirements for carrying out experimental studies in standard, comparable soil and microclimatic conditions, and also in accordance with the principle of the extremality, which contributes the maximum migration of the studied chemical to the media (water, air, plant) in contact with the soil. To obtain a scientifically grounded threshold concentration of the substance of this hazard index, the study was carried out using a special sealed climatic chamber with controlled conditions of the ranges of illumination, temperature, and humidity of the air.

Results. Based on the obtained experimental data, the threshold concentration of the controlled active substance was determined according to the translocation hazard index, in which the accumulation of the substance by plant phytomass at the time of harvest does not exceed the maximum permissible level (MRL) for food products.

Key words: herbicides; phytotoxicity; translocation index of hazard; hygienic regulation.

For citation: Sinitskaya T.A., Gromova I.P., Egorchenkova O. E., Pletenev P.A. Translocation studying of the index of the hazard of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in hygienic rating. *Gigiena i Sanitariia (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2018; 97(6): 576-579. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-576-579>

For correspondence: Irina P. Gromova, MD, Ph.D., senior researcher of the Department of the coordination of toxicological and hygienic studies and analysis of the "Institute for Pesticides Hygiene, Toxicology and Chemical Safety of the F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene named after of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytitschi, 141014, Russian Federation. E-mail: gromovaip@mail.ru

Information about authors:

Sinitskaya T.A., <https://orcid.org/0000-0003-1344-3866>; Gromova I.P., <https://orcid.org/0000-0003-2601-5633>; Egorchenkova O.E., <http://orcid.org/0000-0003-4653-6970>; Pletenev P.A., <http://orcid.org/0000-0002-8814-3036>.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment. The study had no sponsorship.

Received: 15 March 2018

Accepted: 24 April 2018

Введение

В настоящее время одной из основных задач, решаемых специалистами Роспотребнадзора на современном этапе, является предупреждение загрязнения объектов среды обитания и производственной среды остаточными количествами пестицидов различной химической природы [1–5].

В процессе обработки сельскохозяйственных угодий примерно половина пестицидных препаратов попадает на поверхность почвы: они смываются осадками с поверхности растений и таким образом вносятся непосредственно в почву или поступают с протравленными семенами и другими путями. Это приводит к тому, что почва, по сравнению с другими объектами среды обитания, служит местом максимального поступления пестицидов [6].

Установлено, что попадая в почву прямым или косвенным путём, пестициды могут включаться в биологические циклы, мигрируя в экологических системах почва – воздух – вода – растения. Степень миграции пестицидов из почвы в другие среды зависит от многих причин, важнейшей из которых является содержание пестицидов в почве [7, 8].

При выявлении закономерностей миграции пестицидов в экологической системе почва – растения необходимо проводить определение допустимой (пороговой) концентрации химического вещества в почве по величине его миграции в культурные растения, используемые в качестве продуктов питания, которая при накоплении вещества фитомассой растений не превысит установленных для продуктов максимально допустимых уровней (МДУ). Для этого проводят экспериментальные исследования, состоящие из двух этапов: выбор тест-растений для изучения фитотоксичности пестицида; опыты с тест-растениями в вегетационных сосудах [9–11].

Из суммарного объёма производства и применения пестицидов в мире на долю гербицидов приходится более 50%. Универсальной классификации гербицидов не существует, их объединяют в группы по различным признакам: по химическому составу, характеру действия на растения, срокам внесения, степени токсичности, продолжительности токсического действия и т. д. [12, 13].

МЦПА (2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота) – избирательный гербицид системного действия, поглощается листьями, воздействует на наземные органы и корневую систему сорняков, подавляет синтез ростовых веществ и ферментов, угнетает процессы фотосинтеза и дыхания растения [14].

Соли и эфиры МЦПА широко используются для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых колосовых (в т. ч. ячменя с подсевом клевера), льна, картофеля, гороха и других культур [15, 16].

Согласно гигиенической классификации пестицидов по степени опасности (СанПиН 1.2.2584–10) действующее вещество МЦПА относится к высоко опасным соединениям (класс 2С) по канцерогенному действию. Для обеспечения безопасного применения препаратов на его основе в условиях сельского хозяйства были проведены экспериментальные исследования по изучению транслокационного показателя вредности, который отражает закономерности перехода и взаимодействия вещества в системе почва – растения – человек, необходимые для нормирования гербицида в почве по основному комплексному критерию гигиенической оценки опасности загрязнения – предельно допустимой концентрации (ПДК).

Материал и методы

Объекты исследования: гербицид, действующее вещество МЦПА и препарат на его основе, применяемый на полевых культурах (зерновые, картофель, горох, рис), пастбищах и луговых травах в качестве системного гербицида широкого профиля против однолетних и многолетних двудольных сорняков [17–21]; экспериментальные смешанные пробы опытных и контрольных образцов почвы и зелёной массы (овёс, горох).

МЦПА относится к классу феноксиуксусных кислот (4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота), молекулярная масса 200,6. Растворимость в воде (мг/дм³, 25°С) составляет 395 ($pH = 1$); 26,2 ($pH = 5$); 273,9 ($pH = 7$); 320,1 ($pH = 9$); растворимость в органических растворителях (г/дм³, 25°С): диэтиловый эфир – 770, метанол – 775,6, дихлорметан – 69,2, толуол – 26,5, ксилол – 49, гептан – 5, н-октанол – 218,3. Константа кислотности $pK_a = 3,07$ [22].

Опыты проводили при внесении пяти доз действующего вещества и пяти доз препаративной формы в пересчёте на действующее вещество в 3-кратной повторности и контроль.

Первая доза действующего вещества и препарата соответствовала максимально рекомендуемой норме расхода (1N) в сельском хозяйстве (2,5 л/га) – 0,52 мг/кг и 1,04 мг/кг, соответственно. Вторая доза (10N) в 10 раз превышала максимальный уровень применения – 5,2 мг/кг и 10,4 мг/кг. Третья доза (0,1N) была в 10 раз ниже максимальной рекомендуемой нормы расхода – 0,052 мг/кг и 0,104 мг/кг. Четвёртая доза в 5 раз превышала (5N) максимальный уровень применения – 2,6 мг/кг и 5,2 мг/кг. Пятая доза (0,5N) была в 2 раза ниже максимальной нормы расхода – 0,26 мг/кг и 0,52 мг/кг.

Отбор опытных и контрольных проб фитомассы растений и почвы производили на 31-е сутки эксперимента. Растительную массу измель-

чали и взвешивали на аналитических весах (смешанная проба каждой трёх повторностей из опытных и контрольных сосудов по 25 г – 2 образца на каждую пробу). Отобранные методом «конверта» опытные и контрольные образцы почвы высушивали до воздушно-сухого состояния, взвешивали на аналитических весах (смешанная проба из каждой трёх повторностей опытных и контрольных сосудов по 20 г – 2 образца на каждую пробу).

Экспериментальные исследования были проведены в 2 этапа.

На первом этапе определяли фитотоксичность нормируемого МЦПА в первую очередь для растений, на которых применяют гербицид.

Выбранные из растений тест-претендентов тест-растения должны:

- иметь умеренную чувствительность к исследуемому химическому веществу;
- быстро расти и формировать надземную фитомассу или корнеплод;
- иметь короткий срок вегетации (от двух до четырёх недель) для формирования растительной массы (надземной и подземной).

В качестве растений тест-претендентов были испытаны: ячмень яровой сорта «Суздалец», овес яровой сорта «Аллюр», горох ранний сорта «Сахарный 2», редис ранний сорта «Жара», салат сорта «Лолло Росса», руккола дикая (Индау) сорта «Пасьянс», клевер красный, кабачок сорта «Белоплодные».

На втором этапе был проведён эксперимент в вегетационных сосудах, необходимый для определения пороговой концентрации изучаемого вещества в почве для количественного изучения и оценки процессов, протекающих в системе почва – растение (деструкция, транслокация, биотрансформация пестицида и др.).

В опытах был использован единый, имитирующий, стандартный модельный почвенный эталон (МПЭ), основанный на постоянном гранулометрическом и физико-химическом составе песчаной почвы и обладающей минимальными сорбирующими свойствами. МПЭ представляет собой структурный скелет на основе смеси просеянного чистого среднезернистого и мелкозернистого песка с диаметром зёрен ≤ 1 мм, обработанный хлористо-водородной кислотой для окисления органических примесей и высушенный до воздушно-сухого состояния, с нейтральной средой ($pH = 7$). Для обеспечения плодородных свойств в него была добавлена питательная смесь Прянишникова, необходимая для нормальной вегетации растений, включающая химические микроэлементы (азот, фосфор, калий, кальций, магний, серу и железо).

Вегетационные опыты были проведены с использованием специальной герметичной климатической камеры (КК) с контролируемыми условиями диапазонов освещённости, температуры и влажности воздуха (WiseCube® WGC-100, DAIHAN Scientific Co., Ltd, Южная Корея, рабочий объём – 864 л, диапазон температур от +10 до +60 °С, диапазон влажности – 30–95%, освещённость 15 000 лк).

Аналитические исследования были выполнены с использованием стандартного образца МЦПА фирмы НПК «БЛОК-1» с содержанием основного компонента 98,3% (ГСО 8627–2004), ацетона, н-гексана, гидроксида калия, соляной и серной кислот, бикарбоната натрия, трет-бутилметилового эфира, дихлорметана, воды градиентной для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), натрия серно-кислого, метиламина гидрохлорида, мочевины, нитрит натрия, эфира диэтилового (ТУ 2600-001-45682126-06). Получение N-нитрозо-N-метилмочевины и раствора диазометана в диэтиловом эфире (необходимого для дериватизации свободных кислотных групп гербицида) был выполнен по типичной методике [23].

Идентификацию и количественное определение МЦПА в почве и фитомассы выполняли методом капиллярной газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе [24, 25] Agilent-6890N с масс-селективным детектором 5975С (ионизация электронным ударом) и капиллярной колонкой HP-5MS (30 м · 0,25 мм · 0,25 мкм) после экстракции вещества из анализируемых образцов по МУК¹. Газохроматографическому измерению предшествовала стадия дериватизации вещества в метиловый эфир раствором диазометана. Хроматографируемый объём составил 1 мм³. Градуировочная характеристика зависимости площади хроматографического пика метилового эфира МЦПА от концентрации МЦПА кислоты в растворе линейна в диапазоне – 0,01–0,1 мкг/см³. Нижний предел количественного определения – 0,001 мкг/кг.

Для приготовления основного градуировочного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³ и раствора для внесения в модельные пробы с концентрацией 1,0 мкг/см³ использовали ацетон. Исходный раствор метилового эфира МЦПА для градуировки с концентрацией 1,0 мкг/см³ готовили из основного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³ путём дериватизации раствором диазометана в диэтиловом эфире.

Рабочие растворы метилового эфира МЦПА для градуировки с концентрациями 0,01–0,1 мкг/см³ готовили за счёт разбавления гексаном исходного раствора с концентрацией 1,0 мкг/см³; растворы хранили при температуре 4 ± 2 °С.

¹ МУК 4.1. 2666–10 «Определение остаточных количеств МЦПА в воде, почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии; «Методические указания по определению 2М-4Х, 2М-4ХП в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии, утв.08.06.87, МУ №4353–87.

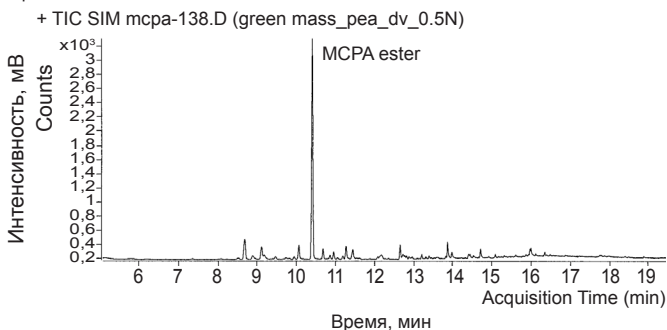


Рис. 1. Хроматограмма образца зелёной массы гороха при внесении действующего вещества МЦПА в дозе 0,5N.

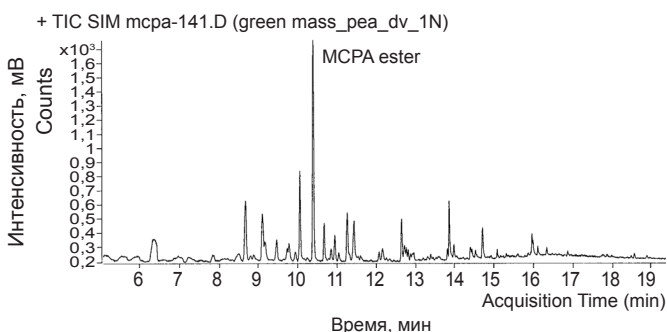


Рис. 2. Хроматограмма образца зелёной массы гороха при внесении действующего вещества МЦПА в дозе 1N.

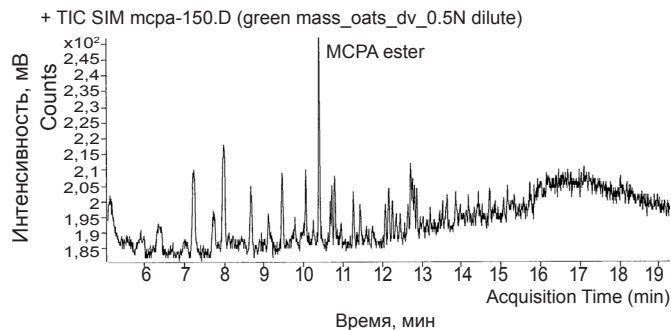


Рис. 3. Хроматограмма образца фитомассы овса при внесении действующего вещества МЦПА в дозе 0,5N.

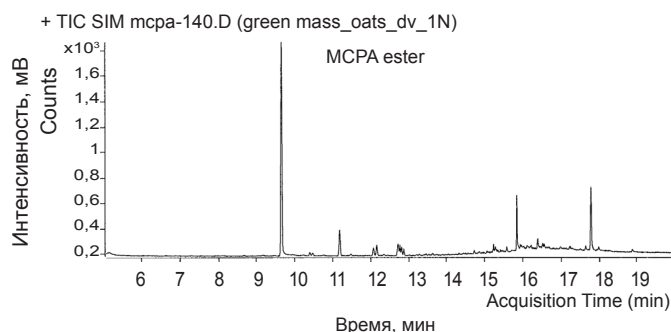


Рис. 4. Хроматограмма образца фитомассы овса при внесении действующего вещества МЦПА в дозе 1N.

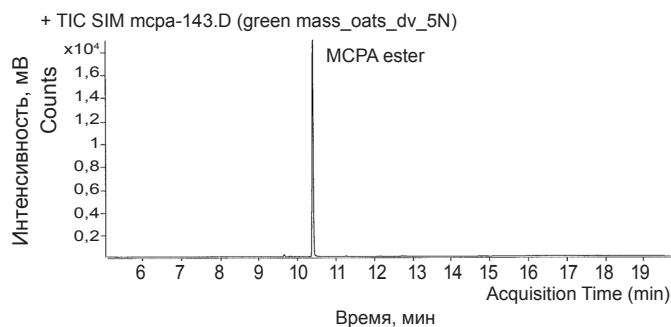


Рис. 5. Хроматограмма образца фитомассы овса при внесении действующего вещества МЦПА в дозе 5N.

При выполнении исследований были использованы общепринятые гигиенические, химико-аналитические, математико-статистические методы в соответствии с действующими методическими документами².

Результаты

При проведении испытаний на фитотоксичность на ячмене, редисе, салате, рукколе, клевере, кабачке все дозы действующего вещества МЦПА и препарата в пересчёте на действующее вещество (д. в.) не оказали значимого изменения по сравнению с контрольными образцами (более чем на 20%) влияния на всхожесть семян через 3 дня опыта. На 7-е сутки эксперимента все дозы вызвали торможение роста и деформацию корневых проростков в линейной зависимости.

При воздействии в дозах 1N и 0,1N д. в. и препарата на его основе угнетение роста корней растений-претендентов по сравнению с контрольными вариантами составило от 40 до 50% и от 30 до 40%, соответственно. А при 10-кратном превышении (10N) максимально рекомендованной нормы внесения было отмечено наиболее значимое торможение или отсутствие роста корневой системы – до 95–100% в эксперименте и с д. в., и с препаратом.

На третий день инкубации семян овса и гороха не было выявлено значимых отклонений от контрольных значений всхожести во всех испытанных дозах (1N, 10N, 0,1N).

Через неделю после посева (7-е сутки) при дозе д. в. и препарата, в 10 раз превышающую максимальную норму расхода, было отмечено наиболее значимое угнетение роста корней овса (на 84 и 93%, соответственно) и гороха (на 100 и 94%, соответственно).

При воздействии МЦПА и препаративной формы в дозе 0,1N длина корней овса и гороха, проросших в субстрате, практически не отличалась от контроля (> 1%).

Угнетение длины корней проростков овса при воздействии д. в. и препарата в дозе 1N на 7-е сутки опыта по сравнению с контрольными растениями составило 20 и 18%, соответственно.

Доза 1N д. в. и препарата вызвала снижение роста корневой системы гороха на 19 и 20%, соответственно, по отношению к контрольной пробе.

При этом проростки овса и гороха визуально отличались от контроля. Было отмечено развитие боковых корней из стеблей растений овса. Проростки гороха имели более разветвлённую корневую систему.

Так как высшая доза действующего вещества и препарата (10N) вызвала значимое (> 20%) торможение роста корней растений тест-претендентов (ячменя, редиса, салата, рукколы, клевера, кабачка), они были исключены из дальнейшего эксперимента.

Развитие корневой системы проростков овса и гороха также было снижено при воздействии дозы гербицида 1N. Но, несмотря на это, отставание роста корней опытных растений овса и гороха от контрольных образцов было в пределах 20% по аналогичному показателю в контроле. Обе эти культуры можно использовать в качестве тест-растений.

На втором этапе исследований в подготовленные вегетационные сосуды с внесёнными дозами 1N, 0,5N и 5N производили посадку тест-растений (овёс яровой сорта «Аллиор», горох ранний сорта «Сахарный 2»), выбранных на основании результатов опытов первого этапа.

При изучении транслокации гербицида в ткани тест-растений в течение 31 суток была установлена зависимость между содержанием гербицида в МПЭ и его концентрацией в растениях.

Так, при внесении МЦПА и препарата в МПЭ в дозе 0,5N в зелёной массе гороха на 31-й день опыта было обнаружено 0,698 и 1,463 мг/кг вещества, соответственно (рис. 1) При внесении дозы 1N выявлено 1,758 мг/кг и 0,1185 мг/кг, соответственно (рис. 2). Воздействие гербицида в дозе 5N вызвало торможение роста зелёной массы гороха.

При внесении действующего вещества и препарата в дозе 1N концентрации в фитомассе овса составили 0,065 и 0,123 мг/кг, в дозе 5N – 0,747 мг/кг и 2,932 мг/кг, соответственно (рис. 3 и 4).

² Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов, МУ № 4263–87; Методические рекомендации по установлению ПДК химических веществ в почве, МР № 2609–82.

В образцах зелёной массы овса при внесении дозы 0,5N д. в. и пре-паративной формы количество МЦПА было обнаружено на уровне 0,05 и 0,023 мг/кг, соответственно, что не превысило его МДУ в растительной продукции (МДУ в зерне хлебных злаков 0,05 мг/кг) (рис. 5).

Обсуждение

Принципы гигиенического нормирования пестицидов основаны на установлении таких безопасных количеств пестицидов в почве, при которых переход в сопредельные среды не превышает установленных гигиенических нормативов для этих сред. Такой подход исключает негативное влияние пестицидов на организм человека.

На данном этапе были впервые проведены исследования по изучению транслокационного показателя вредности пестицида на основе действующего вещества МЦПА, относящегося к классу феноксиуксусных кислот, который характеризует процессы его трансформации из почвы в растения.

Принципиальная схема нормирования действующих веществ пестицидов в почве включает всестороннее изучение в лабораторном эксперименте закономерностей процессов миграции и детоксикации ксенобиотиков в почве, установление их пороговых концентраций по всем показателям вредности. Для стандартизации условий проведения экспериментальных исследований опыты были проведены на лабораторной модели: фитоклиматическая камера для изучения процессов миграции пестицида из почвы в растения, а также стабильности вещества в разных почвенно-климатических условиях. Кроме того, все исследования были проведены на едином МПЭ, который имеет постоянный гранулометрический и физико-химический состав, максимальную фильтрующую, минимальную сорбционную и погложительную способность. В эксперименте были использованы фитотест-растения, которые максимально накапливали нормируемое действующее вещество пестицида, обеспечивая тем самым в естественных климато-ландшафтных условиях коэффициент запаса ПДК в 10–20 раз для естественных почв.

К недостаткам аналитической части исследования можно отнести наличие матричного эффекта вследствие традиционного влияния разнородных фталатов [26, 27], которые легко экстрагируются в процессе лабораторных операций, и проведение предварительной стадии дериватизации вещества раствором диазометана в диэтиловом эфире (получение метилового эфира МЦПА), которая занимает определённый промежуток времени и зачастую влияет на воспроизводимость результатов.

Сочетание различных способов сбора данных (в режиме сканирования и в режиме регистрации индивидуальных ионов), а также варьирование условий хроматографирования позволило выявить примеси, проявляющиеся во время хроматографического анализа, устранить причины их мешающего влияния и добиться необходимой избирательности детектирования вещества [28–30].

Заключение

Таким образом, на основании изучения зависимости между дозой внесения вещества в почву и его накоплением в растениях была определена пороговая концентрация МЦПА в почве по транслокационному показателю вредности, которая составила 0,26 мг/кг абсолютно сухой почвы по действующему веществу пестицида. При таком содержании гербицида в почве в тест-растениях ко времени наиболее раннего сбора урожая гербицид накапливается на уровне МДУ в растительной продукции. Полученная величина может быть проконтролирована аналитическими методами контроля, предел обнаружения составит 0,001–0,01 мг/кг.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература (см. References pp. 16–22, 24–27, 29)

1. Русаков Н.В. Методологические проблемы неинфекционной эпидемиологии и гигиены при химическом загрязнении окружающей среды. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(9): 797-800.
2. Ракитский В.Н., Юдина Т.В., Федорова Н.Е. Значимость алгоритма химико-аналитического контроля пестицидов в безвредности объектов среды обитания. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2015; 3-4 (34): 103-5.
3. Юдина Т.В., Иванов Г.Е. Аналитический контроль в обосновании безвредности применения химических соединений. *Здоровохранение Российской Федерации*. 2011; 4: 44-5.
4. Хамитова Р.Я., Мирсаитова Г.Т. Современные тенденции в области применения пестицидов. *Гигиена и Санитария*. 2014; 4: 23-6.
5. Тутельян В.А., Шандала М.Г. Химическая безопасность как токсиколого-эпидемиологическая проблема медицинской науки и практики. *Токсикологический вестник*. 2014; 6: 2-7.
6. Онищенко Г.Г. Гигиенические аспекты обеспечения экологической безопасности при обращении с пестицидами и агрохимикатами. *Гигиена и санитария*. 2003; 3: 3-5.
7. Вредные вещества в окружающей среде. Справочно-энциклопедическое издание под ред. д.б.н. В.А.Филова. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2011: 62-4.
8. Сметник А.А., Спиридонов Ю.Я., Шенин Е.В. Миграция пестицидов в почвах.-М.: РАСХН-ВНИИФ, 2005: 336.
9. Синицкая Т.А., Трухина Г.М., Громова И.П., Климова Н.Н., Плетенев П.А., Фейсханов М.Р. К гигиеническому нормированию флуопиколода в почве. В кн.: *Российская гигиена - развивая традиции, устремляясь в будущее Материалы XII Всероссийского съезда гигиенистов и санитарных врачей*. М.: 2017; 1: 377-380.
10. Ракитский В.Н., Синицкая Т.А., Громова И.П., Вафина Д.И. Гигиеническое нормирование вещества производного неоникотиноидов в почве. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(11): 1016-21.

11. Практикум по Агрохимии. Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. М.: Издательство МГУ; 2001: 689.
12. Брагина И.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Егорченкова О.Е., Мухина Л.П., Ларкина М.В. Метод многокомпонентного исследования гербицидов различных классов в воде. *Гигиена и санитария*. 2016; 95 (11): 1099-1104.
13. Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: *Учебное пособие*. М.: ЛИБРОКОМ, 2010: 152.
14. Зинченко В.А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность. М.: «КолосС», 2012: 127.
15. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, Москва: ООО «Издательство Агрорус»; 2017. Ежегодник. Выпуск 21.
23. Органикум. Практикум по органической химии. Потапов В.М., Пономарев С.В. Москва: Мир; 1979.
28. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ. Винарский В.А., Юрченко Р.А. Минск: БГУ, 2013.
30. Хроматографический анализ примесей. Платонов И.А., Арutyunov Ю.И. Самара: Универс-групп; 2006.

References

1. Rusakov N.V. Methodological and conceptual problems of oil pollution in soil. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)* 2016; 95(9): 797-800 (in Russian).
2. Rakitskiy V.N., Judina T.V., Fedorova N.E. The significance of the algorithm chemical and analytical control of pesticides in safety facilities habitats. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*. 2015; 3-4 (34): 103-5. (in Russian)
3. Yudina T.V., Ivanov G.E. Analytical control in substantiating of the harmlessness of chemical compounds use. *Zdravookhraneniye Rossiyskoy Federatsii*. 2011; 4: 44-5. (in Russian)
4. Hamitova R.Ya., Mirsaitova G.T. Current trends in a scope of pesticides. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)* 2014; 4: 23-6. (in Russian)
5. Tutelian V.A., Shandala M.G. Chemical safety as a toxicological and epidemiological problem of medical science and practice. *Toksikologicheskij vestnik*. 2014; 6: 2-7. (in Russian)
6. Onishchenko G.G. Hygienic aspects of ensuring environmental safety in handling pesticides and agrochemicals. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2003; 3: 3-5 (in Russian).
7. Harmful substances in environment. Help and encyclopedic edition. St. Petersburg: NPO Professional; 2011: 62-4. (in Russian)
8. Smetnik A.A., Spiridonov Yu.Ya., Sheynin E.V. Migration of pesticides in soils. - Moscow: Russian Academy of Agrarian Sciences-VNIIF; 2005: 336. (in Russian)
9. Sinitskaya T.A., Trukhina G.M., Gromova I.P., Pletenev P.A., Klimova N.N., Feyskhanov M.R. To hygienic regulation of fluopicolide in soil. In the book: *Russian hygiene-developing traditions, we strive for the future*. Materials of the XII all-Russian Congress of hygienic specialists and sanitary doctors. Moscow; 2017; 1: 377-380 (in Russian).
10. Rakitskiy V.N., Sinitskaya T.A., Gromova I.P., Vafina D.A. Hygienic regulation of neonicotinoids derivative in the soil. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2016; 95(11): 1016-21 (in Russian).
11. Workshop on Agricultural Chemistry. Ed. V.G. Mineyev. Moscow: MSU Publ., 2001. (in Russian).
12. Bragina I.V., Fedorova Natalia E., Volkova V.N., Egorchenkova O.E., Mukhina L.P., Larkina M.V. The method of multicomponent determination of herbicides of various chemical classes in water. *Gigiena i Sanitariya*. 2016; 95 (11): 1099-104 (in Russian).
13. Kulikova N.A., Lebedeva G.F. Herbicides and environmental aspects of their use: Tutorial. M.: LIBROKOM; 2010: 152 (in Russian).
14. Zinchenko V.A. Chemical protection of plants: means, technology and environmental safety. Moscow: KolosS; 2012: 127 (in Russian).
15. Reference book of pesticides and agrochemicals permitted for use in the Russian Federation. Moscow: Agrorus; 2017. Yearbook. Issue 21. (in Russian).
16. Jayakody N., Harris E.C., Coggon D. Phenoxo herbicides, soft-tissue sarcoma and non-Hodgkin lymphoma: a systematic review of evidence from cohort and case-control studies; *British Medical Bulletin*. 2015. 114 (1): 75-94.
17. Giszter R., Fryder M., Marcinkowska K., Sznajdrowska A. Synthesis, Surface Properties and Biological Activity of Long Chain Ammonium Herbicidal Ionic Liquids; *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2016; 27 (10): 1774-81.
18. Soltani N., McNaughton K., Sikkema P.H. Field horse tail (Equisetum arvense L.) control in corn; *Canadian Journal Of Plant Science*. 2015; 95(5): 983-6.
19. Alromeed A.A., Scrano L., Bufo S.A., Undabeytia T. Slow-release formulations of the herbicide MCPA by using clay-protein composites. *Pest Management Science*. 2015; 71 (9): 1303-10.
20. Chauhan B.S., Abeysekera A.S.K., Kulatunga, S.D., Wickrama U.B. Performance of Different Herbicides in a Dry-Seeded Rice System in Sri Lanka. *Weed Technology*. 2013; 27 (3): 459-62.
21. Karimmojeni H., Pirbaloti A.G., Kudsk P., Kanani V., Ghafari A. Influence of Postemergence Herbicides on Weed Management in Spring-Sown Linseed; *Agronomy Journal*. 2013; 105 (3): 821-6.
22. The Pesticide Manual. 17th Edition, Editor C. MacBean, BCPS, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK. 2015. Available at: http://bcpdata.com/_assets/files/PM16-supplementary-BCPC.pdf
23. Organic. Practical work on organic chemistry. Potapov V.M., Ponomarev S.V. Moscow: Mir; 1979. (in Russian)
24. Kai Cai, Yu-Ping Zhang, Pinaki S. Bhadury, Bin Liu, De-Yu Hu. Derivatization and Determination of MCPA in Soil by GC. November 2010; 72 (9–10): 933–9.
25. Jaako Paasivirta, Mohammad A.Sattar, Mirja Lahtiperä, Raija Paukku. Show more GC and MS analysis of MCPA and its two metabolites in environment nearby the bush killing treatment zone. Available at: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(83\)90133-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(83)90133-9).
26. Earls A. O., Axford I. P., Braybrook J. H. Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticizers from polyvinyl chloride toys and childcare articles. *Journal of Chromatography*. 2003; 983: 237–46.
27. Gian C.S., Chan H.S., Nef G.S. Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples. *Analytical Chemistry*. 1975; 47: 2225-9.
28. Mass spectrometry and chromatography-mass spectral analysis. Vinarskiy V. A., Yurchenko R. A. Minsk: BGU, 2013. (in Russian)
29. David K. Pinkerton, Brooke C. Reaser, Kelsey L. Berrier, and Robert E. Synovec Determining the probability of achieving a successful quantitative analysis for gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2017; 89 (18): 9926–9933.
30. Impurity chromatography analysis. Platonov I.A., Arutyunov Yu.I. Samara: Univers-grupp; 2006. (in Russian).

Поступила 15.03.2018

Принята к печати 24.04.2018