

Синицкая Т.А., Громова И.П., Горячева Л.В., Климова Н.Н.

МИГРАЦИЯ ГЕРБИЦИДА ПРОИЗВОДНОГО АРИЛОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – ВОЗДУХ

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

Введение. Основным источником поступления пестицидов в воздушную среду является обработка ими сельскохозяйственных культур, семян, лесных угодий, водоёмов и других объектов окружающей среды. Пестициды попадают в воздушную среду вместе с почвенной пылью при ветровой эрозии, а также при уборке урожая. Значительное их количество обнаруживается в атмосферной пыли районов, где практикуется интенсивная химическая обработка. Система почва – атмосферный воздух в большинстве случаев является первым звеном, в которое попадают пестициды в результате первого сноса препаратов при их применении, а также в результате процессов испарения и соиспарения с поверхности почвы, растений, водоёмов и т. д. С атмосферными потоками содержащиеся в воздухе пестициды могут переноситься на значительные расстояния.

Материал и методы. В задачу экспериментальных исследований, результаты которых представлены в статье, входило изучение миграционно-воздушного показателя вредности нормируемого в почве действующего вещества пестицида, относящегося к производным арилоксикарбоновых кислот. Миграционно-воздушный показатель вредности характеризует процессы миграции (с почвенной пылью, испарением, соиспарением с водными парами и др.) пестицида из почвы в атмосферный воздух. Цель данных исследований – получение обоснованной пороговой концентрации пестицида в почве по этому показателю вредности. Под пороговой концентрацией является то количество пестицида в почве (мг/кг абсолютно сухой почвы), при котором поступление соединения в атмосферный воздух не сопровождается повышением установленной для него среднесуточной предельно допустимой концентрации (ПДК).

Результаты. Полученная в результате величина необходима для последующего выбора лимитирующего показателя вредности с учётом всех показателей (транслокационного, миграционно-водного, общесанитарного), по которому определяют ПДК пестицида в почве. Исследования были проведены в стандартных и, следовательно, сопоставимых почвенных и микроклиматических условиях с использованием специальной микроклиматической камеры. Метод лабораторного моделирования является обязательным этапом при нормировании пестицидов в почве.

Ключевые слова: пестицид; производное арилоксикарбоновых кислот; миграционно-воздушный показатель вредности; гигиеническое нормирование.

Для цитирования: Синицкая Т.А., Громова И.П., Горячева Л.В., Климова Н.Н. Миграция гербицида производного арилоксикарбоновых кислот в системе почва – воздух. *Гигиена и санитария*. 2018; 97(6): 525-530. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-525-530>

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., Goryacheva L.V., Klimova N.N.

MIGRATION OF HERBICIDE OF DERIVATIVE ARYL CARBOXYLIC ACIDS IN THE SYSTEM OF SOIL-AIR

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

Introduction. The main source of pesticides entrance to the air is the treatment of crops, seeds, forest areas, and other environmental objects. Pesticides enter the air with the soil dust during wind erosion and harvesting operations. A significant number of them enter atmospheric dust areas, where the intensive chemical treatment is practiced. In most of the cases, the system of soil-atmospheric air is the first link, by which pesticides are entered, as a result of the first demolition of preparations during their application, as well as a result of processes of vaporation and evaporation from the surface of the soil, plants, water basins, etc. Along with atmospheric flows, contained in the air, the pesticides can be transported for long distances. The aim of this research is the obtaining of the reasonable threshold concentration of the pesticide in the soil by this index of hazard. By the threshold, concentration is implied the amount of pesticide in the soil (mg/kg of the absolutely dry soil), where the entrance the compounds into the atmospheric air is not accompanied by the increase of its average daily maximum permissible concentration (MPC).

Material and methods. In the tasks of the experimental studies, the results of which are introduced in the article there were included the investigations of the migration-air index of harm, rated to the active substance of the pesticide referred to the derivatives of aryloxichromones acids. A migration-air index of the hazard characterizes migration processes (with soil dust, evaporation, co-evaporation with water vapors, etc.) of pesticide from the soil to atmospheric air.

Results. The resulting value is necessary for the subsequent selection of limiting index of hazard, considering all the indices (translocation, migration, and water, sanitary), determining the MPC pesticide in the soil. The

studies were carried out in standard conditions and, therefore, comparable soil and microclimate conditions using a special microclimate chamber. The method of laboratory modeling is a required step in the normalization of pesticides in the soil.

Key words: *pesticide; derivative aryl carboxylic acids; migration-air; hygienic regulation.*

For citation: Sinit'skaya T.A., Gromova I.P., Goryacheva L.V., Klimova N.N. Migration of herbicide of derivative aryl carboxylic acid acids in the system of soil-air. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2018; 97(6): 525-530. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-525-530>

For correspondence: Irina P. Gromova, MD, Ph.D., senior researcher of the Department of toxicological and hygienic studies coordination and analysis of the Institute for Pesticides Hygiene, Toxicology and Chemical Safety of Federal Budgetary Establishment of the F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene 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:

Sinit'skaya T.A., <https://orcid.org/0000-0003-1344-3866>; Gromova I.P., <https://orcid.org/0000-0003-2601-5633>; Goryacheva L.V., <https://orcid.org/0000-0003-1064-0653>; Klimova N.N., <https://orcid.org/0000-0003-0401-9166>.

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 современных условиях основой обеспечения безопасности вредных факторов окружающей среды для человека является их гигиеническое нормирование – научное обоснование уровня безопасности вредного фактора, методов его определения, мероприятий по обеспечению гигиенических нормативов [1–5].

Охрана почв от загрязнения гербицидами и восстановление плодородия уже загрязнённых токсикантами почв требует знания основных аспектов поведения гербицидов в почве и осуществления контроля над остаточными количествами. В настоящее время накоплена значительная информация о поведении гербицидов в почве. Однако постоянное совершенствование ассортимента препаратов, появление высокоэффективных гербицидов нового поколения предполагает проведение исследований по изучению особенностей поведения таких гербицидов и разработку гигиенических нормативов в почве, которые гарантируют миграцию препаратов из почвы в сопредельные среды в безопасном для здоровья человека количестве [6–8].

При нормировании пестицидов в почве учитывается не только та опасность, которую представляет почва при непосредственном контакте с ней, но и последствия вторичного загрязнения контактирующих с почвой сред.

Поступление пестицидов из почвы в воздух можно описать как процесс, состоящий из трёх стадий: перемещение пестицида к поверхности почвы (в основном при внутрипочвенном внесении) за счёт:

- диффузии и конвекции, возникающей при испарении воды с поверхности почвы;
- перехода в газовую фазу (почвенный профиль или на поверхности), обусловленную давлением паров;
- улетучивания пестицида с поверхности почвы в атмосферу благодаря диффузии или турбулентному перемешиванию с воздухом над почвой.

Из суммарного объёма производства и применения пестицидов в мире на долю гербицидов приходится более 50%.

Обычно гербициды вносят с водой путём опрыскивания вегетирующих растений или почвы. В первом случае на растения попадает только 5 – 30% гербицида, в то время как 70 – 95% аэрозольной части поступает в почву. Во втором случае (при предпосевном или предвсходовом опрыскивании) все 100% гербицида попадают в почву. Другие технологии использования (разбрасывание гранулированных препаратов или их внесение с поливной водой) также приводят к тому, что в почву поступает весь применённый гербицид.

При соблюдении регламента применения современные гербициды в большинстве случаев не должны загрязнять почву и оказывать негативное действие на почвенные процессы и окружающую среду. Однако при внесении завышенных доз препаратов, длительном применении на одном и том же участке (особенно при использовании гербицидов, относящихся к первому и второму классам опасности по стойкости в почве), нарушении сроков и технологии внесения (неисправность опрыскивателя,

перекрытие соседних полос при прохождении опрыскивателя и т. д.), при аварийных ситуациях может наблюдаться загрязнение почв гербицидами.

Производные соединения арилоксиалканкарбоновых кислот (группа хлорпроизводных, класс феноксиуксусных кислот) обладают высокой биологической активностью и поэтому в малых количествах действуют как стимуляторы роста, а в более высоких количествах избирательно уничтожают большое число двудольных и широколистных растений.

Гербициды на основе производного арилоксиалканкарбоновых кислот применяются для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорняками (виды осота) на посевах пшеницы, ржи, ячменя, овса, проса, сорго, риса, гороха, картофеля, клевера, а также на луговых травах, сенокосных угодьях и пастбищах [9].

Материал и методы

В качестве объекта исследования рассматривается МЦПА (4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота), $C_9H_9ClO_3$, молекулярная масса 200,6. Это бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления – 119 – 120,5 °С. Давление паров – $2,3 \cdot 10^{-2}$ мПа (20 °С); 0,4 мПа (32 °С). Плотность 1,41 (23,5 °С). Коэффициент распределения октанол/вода – $K_{ow} \log P = 2,75$ ($pH = 1$); 0,59 ($pH = 5$); -0,71 ($pH = 7$). Растворимость в воде (мг/дм³, 25 °С) – 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. Фотохимическая стабильность – $DT_{50} = 24,5$ дня (25 °С). Константа кислотности $pK_a = 3,07$ [10].

Для получения обоснованной пороговой концентрации пестицида по миграционно-воздушному показателю вредности в системе почва – воздух, учитывающему в комплексе явление испарения, соиспарения, сублимации, экспериментальные исследования проводили в экстремальных условиях. Для создания экстремальных условий на этом этапе исследований учитывали следующие:

– все исследования были проведены на почве, обладающей минимальными сорбирующими свойствами (модельный почвенный эталон – смесь средне- и мелкозернистого карьерного песка, отобранного с глубины 3 м, с содержанием органического углерода 0,5–1,5% (по Тюрину), pH водной вытяжки – 6,5–7,5; с ёмкостью поглощения < 5,0 (мг-экв/100 г почвы); с суммой обменных оснований < 3,0 (мг-экв/100 г почвы); с механическим составом, в котором количество частиц с диаметром более 0,1 мм составило 95%, количество частиц с диаметром менее 0,1 мм – 5%, содержание частиц с диаметром 0,1–0,25 мм – 50%, максимальный диаметр частиц – 1%, с содержанием нормируемого вещества < естественного фона);

– все опыты были выполнены при климатических условиях (температура, влажность, интенсивность ультрафиолетового об-

лучения), способствующих максимальной миграции пестицида из почвы в атмосферный воздух.

Исследования были проведены с учётом данных о летучести вещества в специальной герметичной микроклиматической камере объёмом не менее 50 л с условиями диапазонов температуры 0–60 °С, влажности воздуха 10–80% и освещённости до 15000 лк, что позволило учитывать в комплексе процессы испарения, соиспарения и сублимации («WiseCube®» WGC – 100, DAHAN Scientific Co., Ltd, Южная Корея). Камера была оборудована специальной аппаратурой для отбора проб воздуха с регулированием кратности воздухообмена и скорости движения воздуха.

Опыты проводили при внесении вещества в концентрациях 0,45 мг/кг почвы (соответствует максимальному уровню внесения вещества в сельском хозяйстве) и 9 мг/кг (эта концентрация в 20 раз превышает максимально применяемый уровень). Необходимость испытания второй концентрации объясняется тем, что сразу после внесения вещества в поверхностном слое почвы при распределении вносимого вещества по всему пахотному слою создаются концентрации, в 20 раз превышающие максимальные уровни.

В связи с тем, что влажность почвы и интенсивность ультрафиолетового облучения различны для разных химических классов веществ, эти параметры экстремальности при проведении исследований были подобраны экспериментально. Для этого были проведены предварительные экспериментальные исследования при различных температурных параметрах (20–50 °С), различной влажностью (20–100%) и освещённостью.

Ёмкость, занимающую по форме всю площадь дна камеры и имеющую высоту 20–21 см, заполняли слоем модельного почвенного эталона, равным 20 см (толщина пахотного слоя), в котором предварительно была создана равномерная первая концентрация нормируемого действующего вещества, соответствующая максимально рекомендуемой норме расхода (кг/л/га). Вторая концентрация в 20 раз превышала максимальный уровень применения.

Концентрацию нормируемого действующего вещества в атмосферном воздухе рассчитывали на объём рабочей камеры. Для получения статистически достоверных данных эксперимент повторяли не менее трёх раз.

После загрузки в камеру модельного почвенного эталона в ней были установлены заданные параметры микроклимата, обеспечивающие максимальный переход вещества в приземный слой воздуха.

Пробы воздуха отбирали сразу после загрузки рабочей камеры и достижения необходимых параметров, а затем на вторые, третьи и дальнейшие сутки до установления его концентрации в анализируемом воздухе на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК). Полученные результаты вносили в сводную таблицу.

Отбор проб воздуха в процессе исследований выполняли в соответствии с Методическими указаниями¹ и осуществляли с помощью аспиратора марки ПУ-4Э (диапазон расхода 0,2–2,0 л/мин (по первому и второму каналам), 2,0–20,0 л/мин (по третьему и четвёртому каналам); погрешность задания расхода составила ±5%, сопротивление поглотителя – 0–5 кПа, диапазон отбора пробы – 1–99 мин). Аспирацию воздуха проводили со скоростью 1 дм³/мин в течение 10 мин (объём пробы воздуха – 10 дм³).

Использован аналитический стандартный образец МЦПА (ГСО 8627 – 2004), производства НПК «Блок-1» (Россия), вода, ацетон, ацетонитрил, уксусная кислота фирмы Рангеас (Испания), трубки для отбора проб воздуха ORBO 402 (cat No 20832-U) фирмы Supelco (США).

Количественное определение действующего вещества проводили в соответствии с приведённой методикой [11].

Аналитические исследования выполняли на жидкостном хроматографе «Agilent 1290 Infinity LC», снабжённым с масс-селективным детектором «Agilent Triple Quad 6460», бинарным насосом, термостатом колонок и автосамплером.

¹ Измерение концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоёмов хроматографическими методами: МУК 4.1.3085–13.

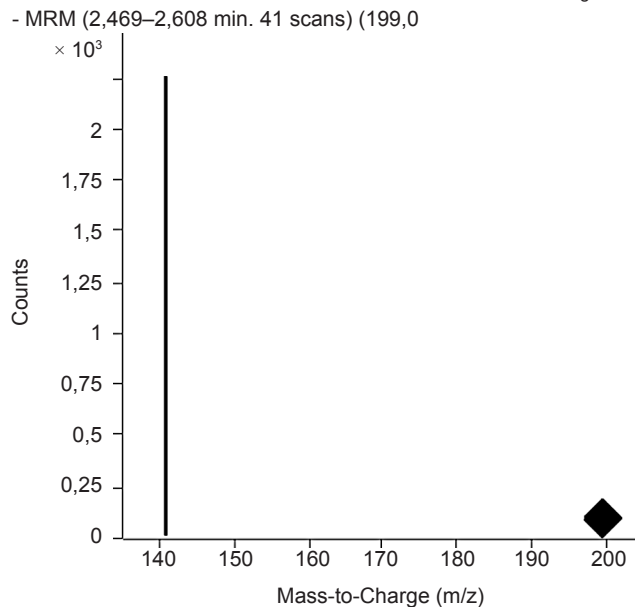


Рис. 1. Спектр МЦПА.

Условия хроматографирования. Жидкостный хроматограф с tandemным масс-спектрометрическим детектором состоит из тройного квадрупольа с источником ионизации, оснащённым соосной подачей горячего азота для эффективной десольватации ионов. Источник ионизации – электростатическое распыление. Режим работы: регистрация дочерних ионов после разрушения материнских ионов (регистрация «перехода»). Материнский ион (масса/заряд) – 199,01; дочерний ион (масса/заряд) – 141. Напряжение на фрагментатор – 76 В, энергия разрушения (соударения) – 14 В, скорость сканирования – 200 мс, давление на распылителе – 35 psi. Скорость осушающего газа 1 (азот) – 10 дм³/мин, температура газа 1–325 °С; скорость газа 2 (азот) – 12 дм³/мин, температура газа 2–400 °С. Температура квадруполь (1 и 3) – 100 °С (рис. 1).

В качестве неподвижной фазы использовалась обращённо-фазная хроматографическая колонка – ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 Agilent, США). Температура колонки – 30 °С, скорость потока элюента – 0,3 см³/мин.

В качестве подвижной фазы смесь растворителей А (0,04% раствор уксусной кислоты в воде) и В (ацетонитрил) с градиентной подачей растворителей:

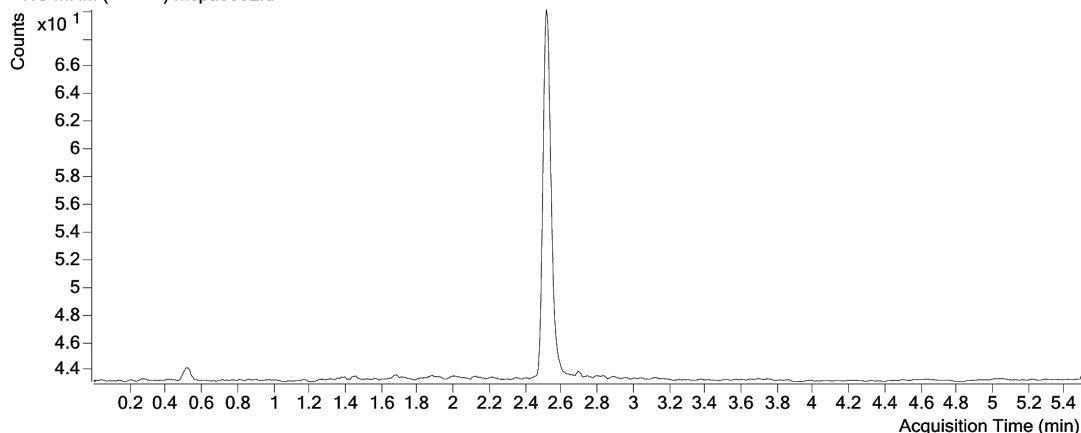
- 0 мин – растворитель А : Растворитель В = 100 : 0 (об),
- 1 мин – растворитель А : Растворитель В = 60 : 40 (об),
- 2 мин – растворитель А : Растворитель В = 40 : 60 (об),
- 3 мин – растворитель А : Растворитель В = 0 : 100 (об),
- 4 мин – растворитель А : Растворитель В = 0 : 100 (об),
- 6 мин – растворитель А : Растворитель В = 100 : 0 (об).

Объём вводимой пробы составил 2 мм³. Ориентировочное время выхода – 2,5 мин. Диапазон детектирования – 5–100,0 пг. Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

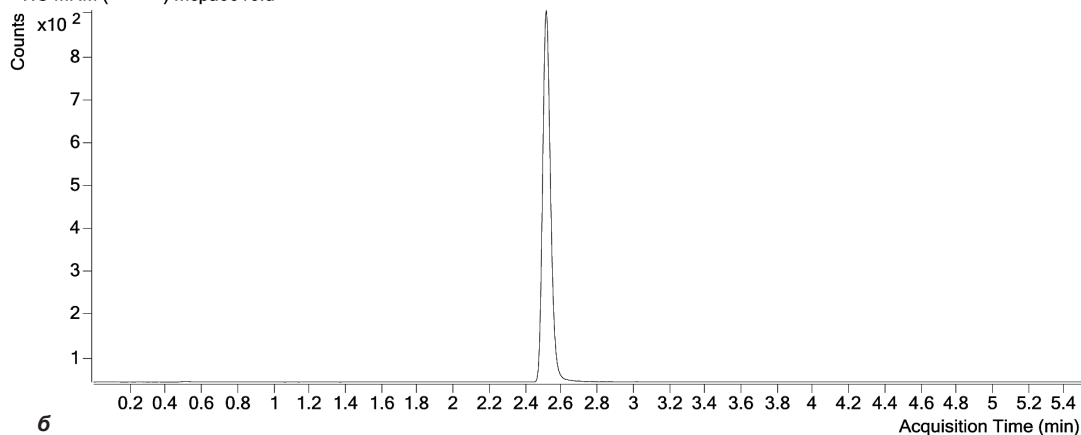
Основной раствор МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³ и раствор для внесения в модельные образцы с концентрацией 1,0 мкг/см³ готовили в метаноле и хранили в морозильной камере при температуре 4 ± 2 °С в течение месяца. Рабочие растворы для калибровки с концентрациями МЦПА 0,0025, 0,005, 0,01, 0,02 и 0,05 мкг/см³ готовили в воде и хранили при температуре 4 ± 2 °С не более 7 дней (рис. 2).

Экстракцию экспонированных проб воздуха выполняли ацетоном (дважды по 10 см³), помещая на ультразвуковую баню.

Также были проведены предварительные эксперименты по изучению комплексного влияния диапазонов температур, начиная с максимальной температуры (50 °С) и влажности. Эти исследования необходимы для нахождения условий, способствующих максимальной миграции вещества в воздух из почвы.



a



б

Рис. 2. Хромограмма аналитического стандарта: а – при концентрации МЦПА 0,0025 мкг/мл; б – при концентрации МЦПА 0,05 мкг/мл.

Для нахождения экстремальных почвенно-климатических условий, обеспечивающих максимальный уровень миграции МЦПА из почвы в атмосферный воздух, были проведены исследования при температуре 19, 30, 40 и 50 °С и влажности МПЭ 30, 60 и 100% от полной влагоёмкости, с освещённостью 15 000 лк.

С учётом экспериментально установленных экстремальных параметров на следующем этапе были проведены исследования по установлению пороговой концентрации МЦПА в почве по миграционно-воздушному показателю вредности. Были испытаны две концентрации МЦПА: соответствующая максимальному уровню применения в сельском хозяйстве и превышающая применяемый уровень в 20 раз.

Исследования проведены в соответствии с действующими методическими документами^{2, 3, 4, 5}.

Накопление, корректировку, обработку, анализ и визуализацию полученных данных выполняли математико-статистическими методами на базе современных информационных технологий с применением типового лицензионного и оригинального программного обеспечения с помощью персональной компьютерной техники типа IBM PC/AT.

² Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов, МУ № 4263-87

³ Методические рекомендации по установлению ПДК химических веществ в почве, МР №2609-82

⁴ Гигиенические требования к безопасности процессов испытаний, хранения, перевозки, реализации, применения, обезвреживания и утилизации пестицидов и агрохимикатов. СанПиН 1.2.2584 -- 10. Санитарные правила и нормы, утверждённые Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 02.03.2010 г.

⁵ Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации «Об утверждении Порядка государственной регистрации пестицидов и агрохимикатов» (от 10.07.2007г. № 357).

Результаты

Для нахождения экстремальных почвенно-климатических условий, обеспечивающих максимальный уровень миграции МЦПА из почвы в атмосферный воздух, были проведены исследования при температуре 19, 30, 40 и 50 °С с использованием МПЭ № 1 при его влажности 30, 60 и 100% от ПВ, с освещённостью 15 000 лк.

Установлено, что максимальный уровень миграции МЦПА из МПЭ наблюдается при 60%-ной влажности МПЭ от ПВ, влажности в КК – 60%, температуре – 19 °С, освещённости – 15 000 лк.

Рост уровня миграции вещества при увеличении влажности до 60% от ПВ связан, по всей вероятности, с эффектом соиспарения.

На следующем этапе были проведены исследования по установлению пороговой концентрации МЦПА в почве по миграционно-воздушному показателю вредности. Лабораторный эксперимент проводили на МПЭ № 1 при его влажности 60% от ПВ, влажности воздуха в КК – 60%, температуре – 19 °С, освещённости – 15 000 лк в течение 14 дней. Были испытаны две концентрации МЦПА: соответствующая максимальному уровню применения в сельском хозяйстве и превышающая применяемый уровень в 20 раз.

В результате проведённых экспериментальных исследований было установлено, что уровень миграции МЦПА в воздух зависит от его первоначальной концентрации в почве и в процессе эксперимента уменьшается.

В воздушных пробах, отобранных в день загрузки рабочей камеры (концентрация МЦПА в МПЭ составила 0,45 мг/кг) после достижения необходимых параметров температуры, влажности и освещённости вещество было обнаружено на уровне 0,00062 мг/м³ (ниже ПДК в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³).

В пробах воздуха, отобранных через сутки, МЦПА не было обнаружено. В последующие сроки наблюдения (2–14-е сутки) МЦПА в пробах воздуха также обнаружено не было.

При концентрации МЦПА в МПЭ 9 мг/кг в первом отборе проб в день обработки после загрузки рабочей камеры и достижения необходимых параметров вещество в воздушных пробах было обнаружено на уровне 0,00024 мг/м³ (ниже ПДК в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³). Через сутки МЦПА было обнаружено на уровне 0,01573 мг/м³ (выше ПДК в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³).

В последующие сроки наблюдения (2–14-е сутки) МЦПА в пробах воздуха обнаруживалось в количествах ниже его ПДК в атмосферном воздухе (0,003 мг/м³).

Следовательно, пороговой концентрацией МЦПА в почве по миграционно-воздушному показателю вредности является величина 0,45 мг/кг, так как через сутки после загрузки рабочей камеры и достижения необходимых параметров, а также в последующие сроки наблюдения (2–14-е сутки) в пробах воздуха вещество не было обнаружено. При таком действующего вещества – пестициде в почве (мг/кг абсолютно сухой почвы) – поступление соединения в атмосферный воздух не будет сопровождаться превышением установленной для этого вещества среднесуточной предельно допустимой концентрации.

Обсуждение

Экспериментальные исследования по установлению пороговой концентрации нормируемого действующего вещества гербицида МЦПА по миграционно-воздушному показателю вредности в системе почва – воздух были проведены впервые.

На основе теоретических расчётов с учётом давления паров МЦПА ($2,3 \cdot 10^{-2}$ и $0,4$ мПа соответственно при 25 и 32 °С) [11], его молекулярной массы (200,6), показано, что возможная концентрация паровоздушной фракции в воздухе, обусловленная естественной летучестью препарата, и составляет при 25 °С $2,03 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, при 32 °С – $0,0354$ мг/м³ [12]. Эти уровни свидетельствуют о гигиенической значимости присутствия вещества в воздушной среде в виде аэрозоля и паров. ПДК МЦПА в атмосферном воздухе составили 0,003 мг/м³ (с.-с.)⁶.

При выборе пробоотборной системы было решено остановиться на отборе проб воздуха на сорбционные трубки (МУК 4.1.3085–13). В отличие от поглотительной системы (бумажный фильтр «синяя лента» и пенополиуретонный фильтр), предложенной в МУК 4.1.2143–06⁷, использование сорбционных трубок, заполненных сорбентом Тенакс ТА (гидрофобен, инертен обладает низким сродством к метанолу, большой удельной поверхностью – 35 м²/м), что позволяет улавливать из воздуха вещества большой молекулярной массы, нелетучих и среднелетучих соединений. Достоинством сорбента является то, что он плохо удерживает легколетучие соединения, а также воду и пары растворителей. Это является важным преимуществом при проведении отбора пробы в атмосфере, содержащей высокие концентрации паров воды и растворителей, как в нашем случае, поскольку в пестицидные препараты включают органические растворители, для обработки используют рабочие растворы в воде [13].

Замена способа детектирования – газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС), – предложено в МУК 4.1.3085–13 на метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектором (ВЭЖХ – МС/МС) обусловлена несколькими аспектами [14–18].

Во-первых, это связано с необходимостью повысить чувствительность метода без увеличения объёма отобранного воздуха, поскольку максимальный объём отобранного воздуха (10 дм³) взаимосвязан с объёмом экспериментальной камеры (50 дм³).

Использование метода ВЭЖХ – МС/МС также упростило процедуру анализа, исключив стадию получения летучего производного – метилового эфира МЦПА (этерификация кислоты раствором диазометана в этиловом эфире) для идентификации

посредством ГХ-МС [19, 20]. Получение и использование раствора диазометана, который обладает канцерогенными свойствами и острой токсичностью, не требовалось.

При работе на ГХ-МС авторы статьи столкнулись с трудностями, связанными с мешающим влиянием фталатов, которые проявлялись на хроматограмме в виде интенсивных пиков [21–23]. Применение ВЭЖХ-МС/МС исключило влияние матричных эффектов в анализе [24–30].

В связи с тем, что влажность почвы, температура окружающей среды и интенсивность УФ-облучения, способствующие максимальному уровню миграции, различны для разных химических классов пестицидов, эти параметры экстремальности при проведении исследований подбирают экспериментально. Для этого были проведены предварительные эксперименты по изучению комплексного влияния диапазонов температур и влажности для подбора таких микроклиматических условий с использованием модернизированной воздушно-миграционной камеры, оборудованной специальной аппаратурой для отбора проб воздуха, регулирования кратности воздухообмена и скорости движения воздуха, удовлетворяющей условиям:

- диапазон изменения температуры – от 19 до 50 ± 1 °С;
- диапазон изменения влажности – от 10 до $100 \pm 5\%$;
- объём камеры – не менее 0,05 м³.

Данные лабораторного эксперимента, проведённого в экстремальных условиях на модельном почвенном эталоне, позволяют получить более стабильные и сопоставимые результаты. В этой связи метод лабораторного моделирования является обязательным этапом при нормировании таких действующих веществ, как пестициды в почве.

Заключение

На данном этапе проведенных экспериментальных исследований по изучению миграционно-воздушного показателя вредности (система почва – воздух) с целью выявления закономерностей миграции пестицида из почвы в сопредельную среду (атмосферный воздух), была установлена пороговая концентрация МЦПА на уровне 0,45 мг/кг. Эта величина может быть проконтролирована методом аналитического контроля определения производных арилоксикарбоновых кислот в атмосферном воздухе, предел обнаружения – 0,001 мг/м³.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

(п.п. 7, 8, 10, 11, 14–19, 21–25 см. References)

1. Русаков Н.В., Водянова М.А., Стародубова Н.Ю., Донерьян Л.Г. Методологические и концептуальные проблемы нормирования нефтезагрязнений в почве. *Гигиена и санитария*. 2017; 96(10): 929-33.
2. Громова И.П., Климова Н.Н. К вопросу о гигиеническом нормировании пестицидов в почве в целях охраны окружающей среды и здоровья населения. *Здравоохранение Российской Федерации*. 2011; (4): 18-9.
3. Тутельян В.А., Шандала М.Г. Химическая безопасность как токсиколого-эпидемиологическая проблема медицинской науки и практики. *Токсикологический вестник*. 2014; (6): 2–7.
4. Крятов И. А., Тонкопий Н. И., Пиртахия Н. В. Гигиеническое нормирование в целях охраны почв. *Методы оценки соответствия*. 2009; (11): 18–9.
5. Рахманин Ю.А., Новиков С.М., Авалиани С.Л., Синицына О.О., Шашина Т.А. Современные проблемы оценки риска воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения и пути ее совершенствования. *Анализ риска здоровью*. 2015; (2): 4-11. DOI: 10.21668/health.risk/2015.2.01
6. 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; 34 (3-4): 103–5.
7. *Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации*, Москва: ООО «Издательство Агрорус»; 2017. Ежегодник. Выпуск 21.
12. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др. *Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. Изд.* М.: Химия; 1991.

⁶ Гигиенические нормативы содержания в объектах окружающей среды (перечень), ГН 1.2.3111-13.

⁷ Методические указания по измерению концентраций МЦПА в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2143-06.

13. Другов Ю.С., Родин А.А. *Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2009: 855.
20. Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В., Егорченкова О.Е., Рогачева С.К. Определение остаточных количеств хлороталонил в персиках: проблемы газохроматографической идентификации с применением электрозахватного детектора. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(11): 1108-12. Available at: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-11-1108-1112>
26. Хроматографический анализ примесей. Платонов И.А., Арутюнов Ю.И. Самара: Универс-групп; 2006.
27. *Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ*. Винарский В.А., Юрченко. Р. А. Минск: БГУ; 2013.
28. Makeev A.M., Larina G.E., Talalakiina T.N., Dubovaya L.V., Shcherbakova L.A., Startsev V.I., Senigovec M.E. К вопросу о хроматографических методах определения остаточных количеств пестицидов. *Биотика*. 2017; 6(19): 25-9.
29. Сидоренко С.В., Борщ Н.А. Определение пестицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В кн.: *Материалы международной научной конференции Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии*. Курск. ЗАО «Университетская книга». 2016: 100-2.
30. Амелин В.Г., Андоралов А.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография- времяпролетная масс-спектрометрия в идентификации и определении 111 пестицидов в пищевых продуктах, кормах, воде и почве. *Журнал аналитической химии*. 2016; 71(1): 85-96.
- Technologies, Inc., 2008. Available at: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-5320EN.pdf>
12. Muravyeva S.I., Bukovsky M.I., Prokhorov E.K., etc. *Guidelines of the control of hazardous substances in workplace air: Ref. ed.* M.: Chemistry; 1991. (in Russian)
13. Drugov Ju.S., Rodin A.A. *Sample preparation in environmental analysis: practical guidance*. M.: BINOM. Laboratorija znanij; 2009: 855(in Russian)
14. Clement M., Arzel S., Le Bot D., Seux R., Millet M. Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Chemosphere*. 2000; (40): 49-56.
15. Cserhati T., Forgacs E., Deyl Z., Eckhardt A. Chromatographic determination of herbicide residues in various matrices. *Biomed. Chromatogr*. 2004; (18): 350-9.
16. David M.D., Campbell S., Li Q.X. Pressurized fluid extraction of nonpolar pesticides and polar herbicides using in situ derivatization. *Analytical Chemistry*. 2000; (71): 3665-70.
17. Demoliner A., Caldas S.S., Costa F.P., Goncalves F.F., Clementin R.M., Milani M.M., Primel E.G. Development and validation of a method using spe and lc-esi-ms-ms for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in ware samples. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. 2010; 21 (8): 926-37.
18. Kuang H., Hou Y.X., Chu X.G., Xu C.L. Simultaneous determination of phenoxy acid herbicides in soybean by gc-eed. *Analytical letters*. 2006; (39): 2617-27.
19. Demoliner A., Caldas S.S., Costa F.P., Goncalves F.F., Clementin R.M., Milani M.M., Primel E.G/ Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in ware samples. *J. Braz. Chem. Soc*. 2010., 21 (8): 926-37.
20. Yudina T.V., Fedorova N.E., Larkina M.V., Egorchenkova O.E., Rogacheva C.K. Determination of residual amounts of chlorothalonil in peaches: problems of gas chromatographic identification with the use of electron capture detector. *Gigiena i Sanitaria*. 2016; 95(11): 1108-12. (in Russian). Available at: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-11-1108-1112>.
21. Gian C.S., Chan H.S. Control of blanks in analysis of phtalates in air and ocean biota samples. *U.S. National Bureau of standards, special publication*. 1976; 442: 701-8.
22. Gian C.S., Chan H.S., Nef G.S. Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples. *Anal. Chem*. 1975; 47: 2225-2229.
23. Agilent Premium Septa for Contamination-Free Inlet and Reduced Bleed. USA: Agilent Technologies. 2006. Available at: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5989-5347EN.pdf>
24. Earls A. O., Axford I. P., Braybrook J.H. Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles. *Journal of Chromatography A*, 2003; 983: 237-46.
25. Cserhati T., Forgacs E., Deyl Z., Eckhardt A. Chromatographic determination of herbicide residues in various matrices. *Biomed. Chromatogr*. 2004; 18: 350-9.
26. Impurity chromatography analysis. Platonov I.A., Arutyunov Yu.I. Samara: Univers-grupp; 2006. (in Russian)
27. Mass spectrometry and chromatography-mass spectral analysis. Vinarskiy V. A., Yurchenko. R.A. Minsk: BGU; 2013. (in Russian)
28. Makeev A.M., Larina G. E., Talalakiina T.N, Dubovaya L.V., Shcherbakova L.A., Startsev V.I., Senigovech M.E. To the question of chromatographic methods for determination of residual amounts of pesticides. *Biotika*. 2017; 6(19): 25-9. (in Russian)
29. Sidorenko SV, Borsch NA Determination of pesticides by high-performance liquid chromatography. In: *Materials of the International Scientific Conference. Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology*. Kursk. CJSC "University book"; 2016: 100-102.
30. Amelin V.G., Andoralov A.M. High performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry in identification and determination 111 pesticides in food, feed, water and soil. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2016; 71(1): 85-96. (in Russian)

References