

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2020

Кочетков П.П.<sup>1</sup>, Малышева А.Г.<sup>1</sup>, Глебов В.В.<sup>2</sup>, Михайлова Р.И.<sup>1</sup>

## Высококочувствительное раздельное определение группы триазиновых пестицидов в питьевой воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» ФМБА России, 119121, Москва;

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», 117198, Москва

**Введение.** Для адекватной оценки качества и химической безопасности питьевой воды требуется использование современных высококочувствительных методов контроля веществ, оказывающих влияние на человека в реальных условиях загрязнения окружающей среды, в том числе пестицидов, применяемых в сельском хозяйстве для уничтожения сорняков и насекомых-вредителей.

**Целью работы** являлось усовершенствование в отношении повышения чувствительности существующих методик определения триазиновых пестицидов при их совместном присутствии для контроля питьевой и бутилированной воды.

**Материал и методы.** Исследования выполнены с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, включающей жидкостный хроматограф и тандемный масс-спектрометрический детектор геометрии тройной квадруполь.

**Результаты.** Изучено влияние различных факторов на экстракцию триазиновых пестицидов из воды, оптимизированы условия хроматографирования и детектирования. Доказана линейность в диапазоне 0,1–10 мкг/дм<sup>3</sup>. Установлены пределы детектирования и количественного определения триазиновых пестицидов в питьевой воде в соответствии с гигиеническими нормативами.

**Обсуждение.** Методика позволяет раздельно определять триазиновые пестициды при их совместном присутствии в концентрациях на уровне и меньше соответствующих значений ПДК в питьевой и бутилированной воде. Методика позволяет достоверно определять целевые соединения без применения труднодоступных деутерированных стандартных образцов. Для повышения надёжности методики рекомендовано использование в качестве внутреннего стандарта одного из изученных соединений, не являющегося широко применяемым пестицидом, например, пропазина, с обязательным контролем исходной (холостой) матрицы на его содержание.

**Заключение.** Разработан высококочувствительный метод раздельного определения группы триазиновых пестицидов (симазин, атразин, пропазин, прометрин, метрибузин, метамитрон) при их совместном присутствии в питьевой воде с чувствительностью на уровне и ниже соответствующих гигиенических нормативов.

**Ключевые слова:** хромато-масс-спектрометрия; масс-спектрометрия; пестициды; гербициды; экстракция; триазины; симазин; пропазин; прометрин; атразин; метрибузин; метамитрон; высокоэффективная жидкостная хроматография; питьевая вода.

**Для цитирования:** Кочетков П.П., Малышева А.Г., Глебов В.В., Михайлова Р.И. Высококочувствительное раздельное определение группы триазиновых пестицидов в питьевой воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. *Гигиена и санитария*. 2020; 99 (5): 509–514. DOI: <https://doi.org/10.33029/0016-9900-2020-99-5-509-514>

**Для корреспонденции:** Малышева Алла Георгиевна, доктор биол. наук, проф., вед. науч. сотр. лаб. эколого-гигиенической оценки и прогнозирования токсичности веществ ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва. E-mail: [allagmalysheva@yandex.ru](mailto:allagmalysheva@yandex.ru)

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности РУДН «5-100» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг.

Участие авторов: концепция и дизайн исследования – Малышева А.Г., Михайлова Р.И.; сбор и обработка материала – Кочетков П.П., Глебов В.В.; статистическая обработка – Глебов В.В.; написание текста – Кочетков П.П., Глебов В.В.; редактирование – Малышева А.Г.; утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи – все соавторы.

Поступила: 28.06.2018  
Принята к печати: 12.12.2019  
Опубликована: 07.07.2020

Kochetkov P.P.<sup>1</sup>, Malysheva A.G.<sup>1</sup>, Glebov V.V.<sup>2</sup>, Mihajlova R.I.<sup>1</sup>

## High-sensitive separate determination of the group of triazine pesticides in drinking water by the method of high performance liquid chromatography with tandem mass-spectrometrical detection

<sup>1</sup>Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks, Moscow, 119121, Russian Federation;

<sup>2</sup>Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 119121, Russian Federation

**Introduction.** The modern highly sensitive methods of controlling substances that affect humans in real environmental conditions are necessary to adequately assess the quality and chemical safety of drinking water, including pesticides used in agriculture for the destruction of weeds and pests.

*The aim of the work* was to improve the sensitivity of existing techniques for the determination of triazine pesticides in their joint presence to control drinking and bottled water.

**Material and methods.** The studies were performed using a chromatography mass-spectrometric system including a liquid chromatography with tandem mass-spectrometric triple quadrupole detector.

**Results.** The influence of various factors on the extraction of triazine pesticides from water has been studied, the chromatographic and detection conditions have been optimized. Linearity in the range of 0.1 - 10 µg / dm<sup>3</sup> is proved. The limits of detection and quantitative determination of triazine pesticides in drinking water are established in accordance with hygienic standards.

**Discussion.** The procedure allows separate determination of triazine pesticides when they are co-located in concentrations at and below the corresponding MPC values in drinking and bottled water. The method allows reliably determining the target compounds without the use of hard-to-reach deuterated reference materials. To improve the reliability of the method, as an internal standard it is recommended to use one of the compounds studied, which is not a widely used pesticide, for example, propazine, with mandatory control of the initial matrix for its content.

**Conclusion.** A highly sensitive method for the separate determination of a group of triazine pesticides (simazine, atrazine, propazine, prometrin, metribuzin, metamitron) was developed with their joint presence in drinking water with sensitivity at or below the corresponding hygienic standards.

**Key words:** chromatography-mass spectrometry; mass spectrometry; pesticides; herbicides; extraction; triazines; simazine; propazine; prometrin; atrazine; metribuzin; metamitron; HPLC; water.

**For citation:** Kochetkov P.P., Malysheva A.G., Glebov V.V., Mihajlova R.I. High-sensitive separate determination of the group of triazine pesticides in drinking water by the method of high performance liquid chromatography with tandem mass-spectrometric detection. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 99 (5): 509-514. DOI: <https://doi.org/10.33029/0016-9900-2020-99-5-509-514>. (In Russian)

**For correspondence:** Alla G. Malysheva, MD, Ph.D., DSci., professor, leading researcher of the Laboratory of the ecological and hygienic assessment and prediction of substance toxicity of the Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks of the Ministry of Health of the Russian Federation (Centre for Strategic Planning, Moscow, 119121, Russian Federation. E-mail: [allagmalysheva@yandex.ru](mailto:allagmalysheva@yandex.ru).

**Information about the authors:** Malysheva A.G., <https://orcid.org/0000-0003-3112-0980>

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

**Acknowledgment.** The work was carried out with the financial support of the Ministry of education and science of the Russian Federation under the program for improving the competitiveness of the RUDN "5-100" among the world's leading scientific and educational centers for 2016-2020.

**Contribution:** Malysheva A.G. – concept and design of the research, editing; Mikhailova R.I. – concept and design of the research; Kochetkov P.P. – collection and processing of material – writing of the text; Glebov V.V. – collection and processing of material, statistical processing–writing of the text. Approval of the final version of the manuscript, responsibility for the integrity of all parts of the manuscript – all co-authors.

Received: June 28, 2018

Accepted: December 12, 2019

Published: July 07, 2020

## Введение

В практике современного земледелия неотъемлемым элементом стало применение средств химической защиты растений [1–4]. В результате применения гербицидов и пестицидов возникает проблема оценки загрязнения объектов окружающей среды. В связи с этим в последние десятилетия активно проводятся исследования в области разработки методических приёмов, способствующих совершенствованию методов контроля гербицидов, пестицидов и их метаболитов в объектах окружающей среды, а также поиски детоксицирующих агентов, внесение которых в почву способствовало бы их связыванию и инактивации [5, 6]. Оценка содержания пестицидов в питьевых и грунтовых водах представляет большой интерес в отношении обеспечения химической безопасности их для здоровья населения и одновременно имеет большую практическую значимость с целью выявления потенциально опасных зон загрязнения.

В Российской Федерации установлен норматив СанПиН 2.1.4.1116-02<sup>1</sup> на предельно допустимые концентрации симазина и атразина в питьевой воде (0,2 мкг/дм<sup>3</sup>), расфасованной в ёмкости, в соответствии с которым они отнесены соответственно ко 2-му и 4-му классам опасности. Определение органических соединений в воде в чрезвычайно низких концентрациях представляет собой сложную аналитическую задачу, что проявляется повышенными требованиями к чувствительности детектора и степени извлечения анализируемого соединения из матрицы [7, 8].

Значительная часть методик определения триазиновых пестицидов в воде основана на использовании газохроматографического метода определения [9–15]. Предложены также методы сочетания газовой хроматографии с масс-спектро-

метрическим [11, 16, 17] и атомно-эмиссионным детектированием [18]. В существующих к настоящему времени утверждённых в Российской Федерации методиках определения триазиновых пестицидов применяется метод газовой хроматографии с детектированием с помощью азотно-фосфорного (термоионного или термоаэрозольного) детектора<sup>2</sup>. Однако эти методики обладают низкой чувствительностью и недостаточной селективностью, кроме того, их использование связано с длительной и трудоёмкой пробоподготовкой [19–23].

Отсутствие возможности выбора альтернативной методики определения триазиновых пестицидов в объектах окружающей среды создаёт необходимость использования газового хроматографа с термоионным детектором и ограничивает возможности лабораторий, не оснащённых подобным оборудованием.

К настоящему времени всё большее значение для решения задач эколого-гигиенического мониторинга представляет метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), который стал применяться также и для анализа пестицидов [24–26]. Метод ВЭЖХ обеспечивает достаточное

<sup>2</sup> ПНД Ф14.1:2.4.205-04. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфорорганических и симм-триазиновых пестицидов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. М.: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2004. 25 с.

МУ 1783 1794 1803-77. Методические указания по определению симм-триазинов (симазина, атразина, прометрина, пропазина, играна, карагарда, метопротрина, метамина, семерона, мезоранила) в зерне, фруктах, овощах, почве, воде хроматографическими методами. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.

РД 52.10.243-92. Руководство по количественному химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометиздат, 1993.

РД 52.18.188-2011. Массовая доля триазиновых гербицидов симазина и прометрина в пробах почвы. Обнинск: Росгидромет, ФГБУ «ВНИИГМИ – МУД», 2011.

РД 52.24.410-2011. Массовая концентрация пропазина, атразина, симазина, прометрина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ «ГХИ», 2011.

<sup>1</sup> СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в ёмкости (с изменениями от 25 февраля 2010 г., 28 июня 2010 г.).

Таблица 1

## Условия масс-спектрометрического детектирования триазиновых пестицидов

Соединение	Ионный переход, m/z, Да		Напряжение, В	
	количественный	характеристичный	на проводящем капилляре	на ячейке соударения*
Метамитрон	203,0 → 175,1	203,0 → 42,1	100	10 (30)
Симазин	202,1 → 124,1	202,1 → 68,0	100	15 (35)
Метрибузин	215,1 → 187,0	215,1 → 49,2	80	10 (25)
Атразин	216,1 → 174,1	216,1 → 68,0	110	15 (35)
Прометрин	242,1 → 158,0	242,1 → 200,1	80	20 (15)
Пропазин	230,1 → 146,1	230,1 → 188,0	100	20 (15)

Примечание. \* – в скобках указаны напряжения на ячейке соударения для фиксации характеристичных дочерних ионов.

разделение компонентов, как правило, не требует предварительной дериватизации для повышения летучести аналитов и пригоден для анализа термолабильных соединений.

Одним из наиболее мощных и универсальных методов исследования структуры неизвестных веществ является жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ЖХ-МС/МС) [27, 28], сочетающая наряду с высокой чувствительностью возможность проведения высокоселективного разделения смесей и идентификацию веществ по сигналам ионов-предшественников и ионов-продуктов по масс-спектрам. Специфичность метода основывается на том, что детектирование происходит индивидуально для каждого вещества, а избирательность достигается за счёт подбора условий хроматографического разделения и детектирования [29–31].

Наиболее эффективный методический приём приведён в методе ЕРА 536 [32]. В нём для определения триазиновых пестицидов использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в совокупности с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Безусловным преимуществом этой методики является максимально упрощённая пробоподготовка, не требующая применения методов экстракции и концентрирования пробы, а также использование дейтерированных аналогов анализируемых соединений в качестве внутренних стандартов. Однако использование дейтерированных внутренних стандартов значительно увеличивает себестоимость анализа, а диапазон определения методики (0,25–5 мкг/дм<sup>3</sup>) требует применения высокочувствительных масс-спектрометрических систем и не гарантирует отсутствия влияния флуктуаций шума базовой линии сигнала детектора на качество измерения аналитических сигналов на низких концентрациях. Кроме того, учитывая существующие гигиенические нормативы содержания триазиновых пестицидов в воде в соответствии с СанПиН 2.1.4.1116-02<sup>1</sup>, данный диапазон определения в отношении чувствительности не пригоден для контроля качества и безопасности бутилированной питьевой воды. Целью настоящего исследования являлось усовершенствование в части повышения чувствительности методики [29], использующей метод ВЭЖХ-МС/МС, для определения триазиновых пестицидов в воде.

## Материал и методы

Реагенты, использованные в рамках настоящего исследования, имеют квалификацию не ниже «хч» или «осч». Деионизированную воду получали с помощью системы очистки воды MilliQ Integral 5 (Франция). В качестве органического компонента подвижной фазы использован ацетонитрил для ВЭЖХ, сорт 1, ТУ 6-09-5497 (НПК «Криохром»). В качестве добавок к элюенту использованы формиат аммония и муравьиная кислота (forLC-MS, 98%, «Sigma Aldrich»). Стандартные образцы симазина, атразина, пропазина, прометрина, метрибузина и метамитрона поставлены НПАЦ «Эколан».

Для подготовки проб использованы: вортекс Микро-спин FV-2400 (BioSan), посуда мерная лабораторная стеклянная (ГОСТ 1770), автоматические дозаторы Eppendorf серии Research plus, пластиковые пробирки объёмом 1,5 и 15 см<sup>3</sup>, автоматические пипетки-дозаторы Sartorius Proline Plus на 10; 100; 1000 и 5000 мм<sup>3</sup>. Для приготовления растворов с заданным значением pH использован анализатор жидкости-иономер «Эксперт-001» (ООО «Эконикс эксперт») с электродом стеклянным комбинированным ЭСК-10601/7. Хроматографирование выполнено на УВЭЖХ системе Agilent 1290, включающей в себя насос, автосемплер и термостат колонки. Для разделения компонентов использована обращённо-фазовая хроматографическая колонка Zorbax XDB-C18 (3 × 100 мм; 1,8 мкм) с совместимой предколонкой Zorbax XDB C18 UHPLC Guard (3 × 5 мм; 1,8 мкм). Детектирование проведено с использованием масс-спектрометра Agilent 6430 (США).

Для получения калибровочных зависимостей использованы приготовленные стандартные образцы воды с заданным содержанием триазиновых пестицидов. Для этого в мерные колбы объёмом 100 см<sup>3</sup> вносили соответствующие аликвоты промежуточных растворов триазиновых пестицидов (не более 1 см<sup>3</sup>), растворяли в небольшом количестве деионизированной воды и доводили до метки тем же растворителем. Стандартные образцы воды для построения калибровочных кривых имели концентрации 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 и 10 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для экстракции и концентрирования анализируемых соединений применяли следующую методику пробоподготовки. Пробу воды объёмом 100 см<sup>3</sup> переносили в стеклянный стакан, корректировали pH до 4,5 ± 0,1, после чего переносили раствор в делительную воронку объёмом 250 см<sup>3</sup>. К образцу воды добавляли 7 см<sup>3</sup> дихлорметана и перемешивали с помощью экстрактора ЭЛ-1 в течение 5 мин. После полного расслоения фаз отделяли органический слой и повторяли экстракцию ещё двумя порциями экстрагента, объединяя органические экстракты. Полученный дихлорметановый экстракт высушивали над безводным сульфатом натрия и упаривали досуха на ротационном испарителе в колбе объёмом 25 см<sup>3</sup>. Колбу охлаждали до комнатной температуры, после чего сухой остаток растворяли в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, фильтровали экстракт через шприц-фильтр (0,2 мкм) и переносили в хроматографическую вialу.

Хроматографирование полученных экстрактов проводили в изократическом режиме со скоростью подачи элюента 0,7 см<sup>3</sup>/мин. Подвижная фаза представляла собой смесь 60% 25 мМ формиатного буфера (pH 2,5) и 40% ацетонитрила. Элюент перед использованием фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм) и дегазировали в вакууме (10 мин). Объём инъекции составлял 10 мм<sup>3</sup>, длительность хроматографирования – 10 мин. Температура термостата колонки 25 °С. Для детектирования аналитов в режиме мониторинга выбранных ионных реакций (MRM) при ионизации электроспреем в положительной полярности (ESI+) использованы ионные реакции, указанные в табл. 1. Для построения

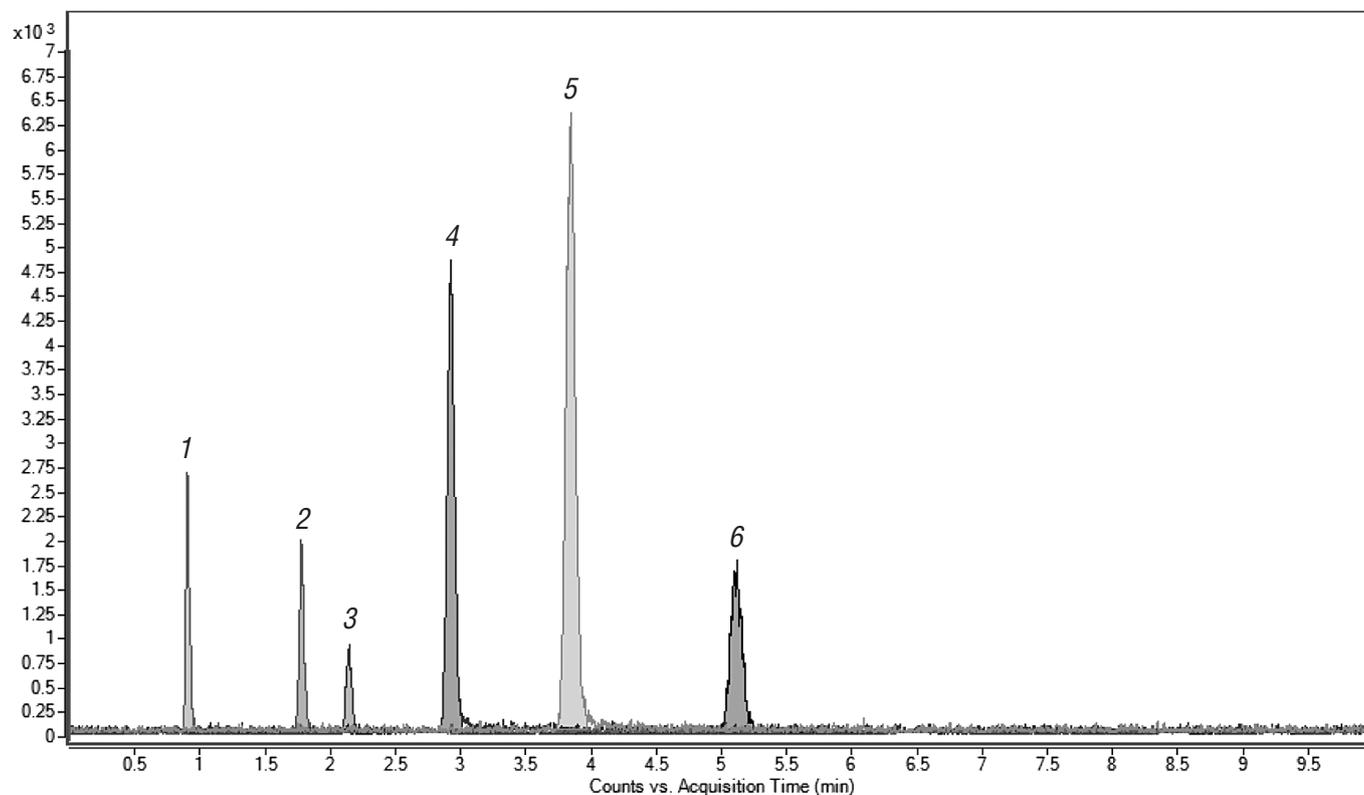


Рис. 1. Хроматограмма экстракта воды с содержанием смеси триазиновых пестицидов (0,2 мкг/дм<sup>3</sup>).  
Анализируемые соединения: 1 – метамитрон; 2 – симазин; 3 – метрибузин; 4 – атразин; 5 – прометрин; 6 – пропазин.

калибровочных зависимостей и определения содержания пестицидов в матрице использованы количественные ионные переходы. Характеристичные ионные переходы использовались для проверки принадлежности аналитических сигналов. Осушающий газ (азот) подавался в систему со скоростью 12 дм<sup>3</sup>/мин с температурой 350 °С. Давление в распылителе составляло 413,7 кПа (60 psi), напряжение на распыляющем капилляре 1750 В. Экспериментальные данные регистрировали и обрабатывали с помощью персонального компьютера и программного пакета «Agilent MassHunter» (США).

## Результаты

Основной задачей настоящего исследования являлась разработка стадии пробоподготовки воды, позволяющая сконцентрировать пробу с целью повышения чувствительности методики для достижения определения анализируемых соединений на уровнях ½ ПДК (то есть 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>). Принимая во внимание различную полярность исследуемых соединений и достаточно низкие целевые концентрации, было проведено детальное изучение всех факторов, влияющих на экстракцию триазиновых пестицидов из воды, и оптимизация условий анализа.

В качестве экстрагентов изучено применение этилацетата, гексана, дихлорметана, хлороформа и тетрахлоруглерода. Этилацетат был исключён из рассмотрения по причине частичной смешиваемости с водой и необходимости использовать большие объёмы экстрагента. Гексан и тетрахлоруглерод показали значительные различия в экстракции между аналитами различной полярности и экстрагировали значительно лучше менее полярные пестициды (прометрин, пропазин) и в меньшей степени – более полярные (атразин, симазин). Наилучшие результаты показали дихлорметан и хлороформ: они позволили экстрагировать все

аналиты с высокой степенью извлечения. Дальнейшее изучение проведено с применением дихлорметана в качестве экстрагента по причине его меньшей температуры кипения. В процессе изучения количества стадий экстракции показано, что наибольший вклад в степень извлечения оказывали первые 2 стадии экстракции, однако для наиболее полного извлечения было принято остановиться на 3 стадиях экстракции. Продолжительность контакта фаз не показала значительного влияния. Оптимальное соотношение объёмов водной и органической фаз (ВФ : ОФ) составило 10–20. При значениях ВФ : ОФ < 10 коэффициенты распределения резко падали, а при ВФ : ОФ > 20 наблюдалось незначительное снижение коэффициентов распределения. В дальнейшем использовано соотношение ВФ : ОФ = 14,3 (100 см<sup>3</sup> воды / 7 см<sup>3</sup> экстрагента). Изучение влияния рН водной фазы на извлечение триазиновых пестицидов показало, что для экстракции аналитов наиболее оптимальный диапазон рН от 3,0 до 12,0, что, по-видимому, может объясняться возможностью их извлечения дихлорметаном в состоянии однозарядных протонированных и нейтральных молекул. Снижение рН водной фазы вплоть до –1,0 показало резкое снижение коэффициентов распределения, что может объясняться активным образованием двухзарядных протонированных молекул, не склонных к экстракции органическими растворителями.

Для оптимизации условий хроматографирования проведено изучение основных влияющих характеристик (рис. 1). Так, изучение зависимости коэффициентов распределения аналитов от доли органического растворителя (ацетонитрила) в подвижной фазе показало, что наиболее оптимальный диапазон содержания ацетонитрила для элюирования всех изученных соединений в изократическом режиме равен 40–45%. Оптимальная скорость потока (0,6 см<sup>3</sup>/мин) выбрана на основе изучения изменения давления и ВЭТТ от ско-

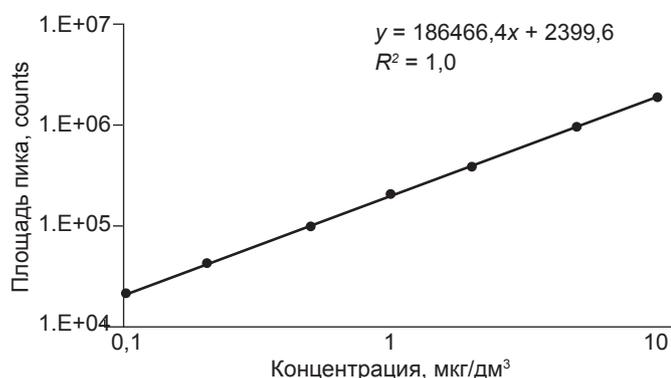


Рис. 2. Калибровочная зависимость на примере прометрина.

рости потока. Изучение влияния температуры хроматографической колонки на разделение выявило незначительное влияние температуры на удержание метрибузина. Однако значительного температурного эффекта не наблюдалось, поэтому в дальнейшем хроматографирование проведено при температуре 25 °С. Показано влияние рН водной части подвижной фазы для прометрина: его коэффициент удерживания значительно изменялся в диапазоне рН от 2,0 до 4,0. Наиболее оптимальные условия для определения методом ВЭЖХ-МС/МС, отличающегося высокой селективностью, получены при рН 2,5 водной части элюента.

Калибровочные зависимости откликов количественного MRM-сигнала соответствующего соединения от его концентрации в калибровочном растворе получены в диапазоне 0,1–10 мкг/дм<sup>3</sup> для всех соединений. Во всех случаях наблюдалась высокая степень линейности отклика ( $R^2 > 0,99$ ). Пример полученной калибровочной зависимости (прометрин) приведён на рис. 2. Повторный анализ калибровочных образцов и образцов контроля качества показал высокую точность полученных зависимостей (относительная ошибка и относительное стандартное отклонение не превышали 20%).

Для оценки чувствительности методики определены пределы детектирования (LOD) и пределы количественного определения (LOQ) методики. LOD определяли в соответствии с формулой [30]:

$$\text{LOD} = 3,3 \cdot \text{SD}_{\text{Noise}} / k,$$

где  $\text{SD}_{\text{Noise}}$  – стандартное отклонение шума базовой линии количественного ионного перехода в холостых пробах ( $n = 6$ );  $k$  – угловой коэффициент соответствующего аналита.

LOQ определялся как наименьшая концентрация из калибровочного диапазона, на которой возможно определение аналита с относительной погрешностью, не превышающей 20% [30]. Данное требование выполнялось для всех изученных соединений по всему диапазону калибровки, поэтому

Таблица 2

## Среднее время удерживания аналитов, найденные калибровочные зависимости и пределы детектирования

Соединение	Среднее время удерживания, мин	Уравнение калибровочной зависимости	Предел детектирования (LOD), мкг/дм <sup>3</sup>
Метамитрон	0,9	$y = 8716,8x + 104,4$	0,056
Симазин	1,8	$y = 16473,8x + 33,9$	0,035
Метрибузин	2,1	$y = 17879,6x + 20,5$	0,002
Атразин	2,9	$y = 73109,2x + 1363,1$	0,043
Прометрин	3,8	$y = 186466,4x + 2399,6$	0,012
Пропазин	5,0	$y = 72247,0x + 262,7$	0,039

LOQ составил 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> для всех аналитов. Найденные уравнения калибровочных зависимостей (типа  $y = kx + b$ , где  $y$  – аналитический сигнал,  $k$  – угловой коэффициент,  $x$  – концентрация вещества,  $b$  – свободный коэффициент), а также времена удерживания и значения пределов детектирования приведены в табл. 2.

## Обсуждение

Показано, что методика позволяет определять массовые доли триазиновых пестицидов в концентрациях, меньших соответствующих значений ПДК для данных пестицидов в питьевой бутилированной воде. Установлено, что методика позволяет достоверно определять целевые соединения без применения труднодоступных дейтерированных стандартных образцов. Для повышения надёжности методики рекомендовано использование в качестве внутреннего стандарта одного из изученных соединений, не являющегося широко применяемым пестицидом (например, пропазина) с обязательным контролем исходной (холостой) матрицы на содержание данного компонента.

## Заключение

Разработана новая методика отдельного определения массовой доли группы триазиновых пестицидов в питьевой воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Изучены факторы, влияющие на процесс экстракции и хроматографического разделения анализируемых соединений. Предложены методические приёмы, способствующие повышению степени извлечения аналитов, воспроизводимости и точности методики. Комплекс методических приёмов позволил разработать надёжную высокочувствительную методику отдельного определения группы триазиновых пестицидов в питьевой воде с чувствительностью 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> для контроля на соответствие гигиеническим нормативам по СанПиН 2.1.4.1116-02.

## Литература

(пп. 2, 4, 9–16, 30, 32 – см. References)

1. Глебов В.В., Кочетков П.П., Абрамов В.Е. Оценка воздействия комплекса агротехнических работ на биоту пахотной дерново-подзолистой почвы. *Мир науки, культуры, образования*. 2016; 5 (60): 265–8.
3. Литвишко В.С. Пути снижения токсического действия химических средств защиты растений. *Инновации в науке*. 2013; 28: 67–71.
5. Трифонова А.С., Трушина В.П. Методы оптимизации ассортимента химических средств защиты растений. *Science Time*. 2014; 12: 527–40.
6. Шабалдас О.Г., Гудиев О.Ю., Степин П. Влияние применения химических и биологических средств защиты растений на развитие болезней в посевах сои. *Научные труды SWorld*. 2015; 11 (4): 71–4.
7. Самченко Н.А., Самонина О.И., Васильева И.А., Подвизников М.Л., Самонин В.В. Определение следовых количеств органических соединений в очищенной питьевой воде с использованием твердофазной микроэкстракции. В кн.: *Современные проблемы экологии. Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции*. 2016: 148.
8. Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растяников Е.Г., Козлова Н.Ю. Химико-аналитические аспекты исследования комплексного действия факторов окружающей среды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*. 2016; 94 (7): 5–10.

17. Гладилевич В.Д., Подольская Е.П. Возможности применения метода ГХ-МС (обзор). *Научное приборостроение*. 2010; 20 (4): 36–49.
18. Вожаева М.Ю., Гребнева Ю.В., Кантор Л.И., Гагарина Л.Н., Замилова Л.М., Труханова Н.В. и соавт. Определение пестицидов в воде методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006; 72 (2): 3–8.
19. Бабенко Н.К., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Николаева С.Н. Определение органических соединений в природных водах методом хромато-масс-спектропии. В кн.: *Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии*. 2005: 177.
20. Вожаева М.Ю., Цыпышева Л.Г., Кантор Л.И., Кантор Е.А. Использование газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием для определения органических загрязняющих компонентов воды. *Журнал аналитической химии*. 2007; 62 (11): 1186–91.
21. Минаева Л.А., Минаев Д.В. *Физико-химические методы контроля природной среды: монография*. Иркутск: ИРНИТУ; 2016. 161 с.
22. Шорманов В.К., Андреева Ю.В., Герасимов Д.А., Маркелов М.Ю., Омельченко В.А. Применение методов обращённо-фазовой хроматографии для идентификации и количественного определения флутиамида и близких по структуре веществ в биологических жидкостях. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016; 16 (6): 868–79.
23. Никитин Ю.С., Кирсанов Р.С., Ланин С.Н., Леденкова М.Ю. Теоретическое исследование механизмов сорбции, разработка хроматографических моделей удерживания и их применения в аналитической химии для предсказания параметров удерживания, идентификации веществ и оптимизации хроматографических систем. Отчёт о НИР № 95-03-09105 (Российский фонд фундаментальных исследований).
24. Информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии. В кн.: *Материалы Международной конференции. Весенняя сессия. Под ред. проф. Е.Л. Глоризова*. 2018.
25. Амелин В.Г., Лаврушин Д.К., Третьяков А.В., Ефремова А.А. Определение полярности пестицидов в воде, овощах и фруктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. 2012; 54 (6): 392–400.
26. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. *Успехи химии*. 2005; 74 (1): 41–66.
27. Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды. *Журнал аналитической химии*. 2013; 68 (10): 940–56.
28. Москвин Л.Н., Катыхин Г.С., Якимова Н.М. Что такое хроматография? Какие бывают хроматографии? *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия*. 2015; 2 (3): 244–68.
29. Кочетков П.П., Малышева А.Г., Глебов В.В. Определение формальдегида в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием твердофазной экстракции. *Гигиена и санитария*. 2017; 96 (3): 281–4.
31. Карасева О.А. Определение фенолов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В кн.: *Сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных с международным участием «Россия молодая»*; 2018: 53206.1–53206.4.

References

1. Glebov V.V., Kochetkov P.P., Abramov V.E. Assessment of the impact of complex agrotechnical works on the biota of arable sod-podzolic soil. *Mir nauki, kul'tury, obrazovaniya*. 2016; 5 (60): 265–8. (in Russian)
2. Rebouh N.Y., Pakina E., Plushikov V.G. et al. Impact of three integrated crop protection treatments on the varieties of winter wheat (*Triticum aestivum* L.) in Moscow area, Russia. *Res Crop*. 2019; 20 (1): 161–8.
3. Litvishko V.S. Ways to reduce the toxic effect of chemical plant protection products. *Innovatsii v nauke*. 2013; 28: 67–71. (in Russian)
4. Askarova D.A., Glebov V.V., Rodionova O.M., Anikina E.V. Various approaches for reduction of heavy metal pollution of topsoil. *AIP Conf Proc*. 2019; 2063 (1): id.040003. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5087335>
5. Trifonova A.S., Trushina V.P. Methods for optimizing the assortment of chemical plant protection products. *Science Time*. 2014; 12: 527–40. (in Russian)
6. Shabalda O.G., Gudiev O.Yu., Stepin P. Influence of chemical and biological plant protection agents on the development of diseases in soybean crops. *Nauchnyye trudy SWorld*. 2015; 11 (4): 71–4. (in Russian)
7. Samchenko N.A., Samonina O.I., Vasileva I.A., Podvyaznikov M.L., Samonin V.V. Determination of trace amounts of organic compounds in purified drinking water using solid-phase microextraction. In: *Modern problems of ecology. Abstracts of the XIV International scientific and technical conference*. 2016: 148.
8. Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu. Chemical and analytical aspects of the study of the complex action of environmental factors on public health. *Gigiena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2016; 94 (7): 5–10. (in Russian)
9. Lopez-Blanco C., Gomez-Alvarez S., Rey-Garrote M., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. Determination of pesticides by solid phase extraction followed by gas chromatography with nitrogen-phosphorous detection in natural water and comparison with solvent drop microextraction. *Anal Bioanal Chem*. 2006; 384: 1002–6.
10. Pico Y., Louter A.J., Vreuls J.J., Brinkman U.A. On-line trace level enrichment gas chromatography of triazine herbicides, organophosphorous pesticides, and organosulfur compounds from drinking and surface waters. *Analyst*. 1994; 119 (9): 2025–31.
11. Vryzas Z., Papadopoulou-Mourkidou E. Determination of Triazine and Chloroacetanilide Herbicides in Soils by Microwave-Assisted Extraction (MAE) Coupled to Gas Chromatographic Analysis with Either GC-NPD or GC-MS. *J Agric Food Chem*. 2002; 50: 5026–33.
12. Ahel M., Evans K.M., Fileman T.W., Mantoura R.F.C. Determination of atrazine and simazine in estuarine samples by high-resolution gas chromatography and nitrogen selective detection. *Anal Chim Acta*. 1992; 268: 195–204.
13. El Bouraie M.M., El Barbary A.A., Yehia M.M. Examining the Concentration of Organonitrogen Pesticides in Water at Nile Delta, Egypt. *Iran J Energy Environ*. 2011; 2 (4): 331–8.
14. US EPA Method 619: The Determination of Triazine Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater. US Environ. Protect. Agency. 1992.
15. Felding G. Leaching of Atrazine into Ground Water. *Pestic Sci*. 1992; 35: 39–43.
16. Zambonin C.G., Palmisano F. Determination of triazines in soil leachates by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2000; 874: 247–55.
17. Gladilovich V.D., Podol'skaya E.P. Possibilities of applying the GC-MS method (review). *Nauchnoye priborostroyeniye*. 2010; 20 (4): 36–49. (in Russian)
18. Vozhdaveva M.Yu., Grebneva Yu.V., Kantor L.I., Gaгарина L.N., Zamilova L.M., Trukhanova N.V. et al. Determination of pesticides in water by gas chromatography with atomic emission detection. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2006; 72 (2): 3–8. (in Russian)
19. Babenko N.K., Kotova D.L., Krysanova T.A., Nikolayeva S.N. Determination of organic compounds in natural waters by chromatography-mass spectroscopy. In: *Theory and Practice of Chromatography. Application in petrochemistry [Teoriya i praktika khromatografii. Primeneniye v neftekhimii]*. 2005: 177. (in Russian)
20. Vozhdaveva M.Yu., Tsyppysheva L.G., Kantor L.I., Kantor E.A. Using gas chromatography with atomic emission detection to determine organic pollutants in water. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2007; 62 (11): 1186–91. (in Russian)
21. Minaeva L.A., Minaev D.V. Physical and chemical methods of environmental control: monograph. *[Fiziko-khimicheskiye metody kontrolya prirodnoy sredy: monografiya]*. Irkutsk: IRNITU; 2016. 161 p. (in Russian)
22. Shormanov V.K., Andreyeva Yu.V., Gerasimov D.A., Markelov M.Yu., Omel'chenko V.A. Application of reverse-phase chromatography methods for identification and quantitative determination of flutamide and similar substances in biological fluids. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2016; 16 (6): 868–79. (in Russian)
23. Nikitin Yu.S., Kirsanov R.S., Lanin S.N., Ledenkova M.Yu. Theoretical study of sorption mechanisms, development of chromatographic retention models and their application in analytical chemistry to predict retention parameters, identification of substances and optimization of chromatographic systems. Research Report No. 95-03-09105 (Russian Foundation for Basic Research). (in Russian)
24. Information technology in medicine, biology, pharmacology and ecology. In: *Proceedings of the International Conference. Spring session. Edit. by prof. E.L. Glorizov. [Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii. Vesenniyaya sessiya. Pod red. prof. E.L. Glorizova]*. 2018. (in Russian)
25. Amelin V.G., Lavruhin D.K., Tret'yakov A.V., Efremova A.A. Determination of the polarity of pesticides in water, vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography. *Vestnik MGU. Seriya 2. Khimiya*. 2012; 54 (6): 392–400. (in Russian)
26. Zolotov Yu.A., Cizin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. Sorption concentration of microcomponents for chemical analysis. *Uspexi khimii*. 2005; 74 (1): 41–66. (in Russian)
27. Zenkevich I.G., Drugov Yu.S. Fundamentals of gas chromatographic identification of organic pollutants of the natural environment. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2013; 68 (10): 940–56. (in Russian)
28. Moskvin L.N., Katykhin G.S., Yakimova N.M. What is chromatography? What are the types of chromatography? *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Fizika i khimiya*. 2015; 2 (3): 244–68.
29. Kochetkov P.P., Malysheva A.G., Glebov V.V. Determination of formaldehyde in water by high-performance liquid chromatography using solid-phase extraction. *Gigiena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2017; 96 (3): 281–4. (in Russian)
30. Greulich K., Alder L. Fast multiresidue screening of 300 pesticides in water for human consumption by LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem*. 2008; 391: 183–97.
31. Karaseva O.A. Determination of phenols by high performance liquid chromatography. In: *Proceedings of the X All-Russian scientific-practical conference of young scientists with international participation "Young Russia" Opredeleniye fenolov metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii [Sbornik materialov X versossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchennykh s mezhdunarodnym uchastiyem "Rossiya molodaya"]*; 2018: 53206.1–53206.4. (in Russian)
32. EPA Document#: 815-B-07-002. Method 536. Determination of triazine pesticides and their degradates in drinking water by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS). 2007.