НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКА ЛАБОРАТОРІЯ ЯКОСТІ І БЕЗПЕКИ ПРОДУКЦІЇ АПК

ФАКУЛЬТЕТ ВЕТЕРИНАРНОЇ МЕДИЦИНИ

СУЧАСНІ АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КСЕНОБІОТИКІВ У СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ СИРОВИНІ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ

(МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ)

КИЇВ – 2026

УДК: 546.295:574.64:663.911/.913:664.691:502(072)

Рекомендовано до видання рішенням Вченої ради
Української лабораторії якості і безпеки продукції АПК НУБіП України
(протокол № 2 від 11 червня 2026 р.)

Рецензенти:

Шевченко Л.В., доктор ветеринарних наук, професор кафедри гігієни тварин і харчових продуктів ім. А.К. Скороходька Національного університету біоресурсів і природокористування України

Данчук В.В., доктор сільськогосподарських наук, професор, головний науковий співробітник Інституту кліматично орієнтованого сільського господарства НААН.

Сучасні аналітичні методи визначення ксенобіотиків у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах та об'єктах довкілля (методичні вказівки)

С.В. Мідик, С.А. Сенін, В.І. Корнієнко, О.В. Березовський, О.В. Земцова, Є.В. Біщук, С.В. Хижняк, О.М. Якубчак, Т.В. Таран, А.Б. Альтанова

К.: Видавництво «Наукова столиця», 2026. - 24 с.

У методичних вказівках висвітлено результати напрацювань у рамках науково-дослідних тем з №№ держреєстрації: 0125U001874 та 0125U001918.

Надано огляд щодо існуючих методів визначення ксенобіотиків, зазначено їх переваги та недоліки. Описано техніку проведення (підготовку проб, умови хроматографування, методи обрахунку даних для методик, розроблених в Українській лабораторії якості і безпеки продукції АПК НУБіП України, а саме для методик з визначення 16-ти поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у ґрунтах та воді за використання пробопідготовки QuEChERS; визначення до 200 конгенерів поліхлорованих біфенілів (ПХБ) у ґрунтах і рослинах; методики з визначення залишків пестицидів та важких металів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах та об'єктах довкілля. Надано огляд існуючих у світі методів визначення ксенобіотиків у різних матрицях та їх порівняльний аналіз.

Зміст викладеного матеріалу впроваджено в навчальний процес для викладання дисциплін «Методика санітарних досліджень» та «Лабораторний аналіз харчових продуктів» для студентів ОС «Магістр» зі спеціальності 212 «Ветеринарна гігієна, санітарія і експертиза», а також у рамках підвищення кваліфікації для фахівців профільних хімічних лабораторій.

© Мідик С.В., Сенін С.А., Корнієнко В.І., Березовський О.В., Земцова О.В., Біщук Є.В., Хижняк С.В., Якубчак О.М., Таран Т.В., Альтанова А.Б., 2026

© НУБіП України, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП……4

1. Оптимізований метод визначення 16-ти поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у ґрунтах та воді за використання пробопідготовки QuEChERS……6

2. Удосконалений метод визначення поліхлорованих біфенілів (до 200 конгенерів) у ґрунтах і рослинах……8

3. Методики визначення залишків пестицидів за використання модифікацій методології QuEChERS……14

4. Визначення важких металів та елементного складу……17

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ ……...23

ВСТУП

Хімічні сполуки, виявлені в навколишньому середовищі, для яких характерним є тривалий період напіврозпаду в ґрунтах (зазвичай роки), донні відкладеннях водойм, повітрі (кілька днів) або біоті, визначаються як стійкі органічні забруднювачі (СОЗ). В останні роки кількість досліджень впливу СОЗ на екосистеми зростає, і ця тема стала важливою і захопливою галуззю наукових досліджень [1, 2].

Кілька класів СОЗ було внесено до списку Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі, до яких відносяться: хлоровані (та бромовані) ароматичні сполуки (серед них поліхлоровані біфеніли (ПХБ)), поліхлоровані дибензофурани, полібромовані дифенілові ефіри, ряд хлорорганічних пестицидів (наприклад, дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ) та його метаболіти (хлордан, токсафен), поліароматичні вуглеводні та важкі метали [3].

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) – є великим класом різноманітних органічних сполук, для яких характерна наявність у хімічній структурі двох і більше конденсованих бензенових кілець, що утворюють різні конфігурації. Вони є широко поширеними забруднювачами навколишнього середовища, які в основному, є продуктами неповного згоряння нафти, вугілля, деревини та біомаси. Часто ПАВ потрапляють з розлитою нафтою у воду чи грунт і кумулюються в живих організмах екосистем та організмі людини. У районах, які віддалені від міської або промислової діяльності, концентрації ПАВ у середовищі відображають фонове забруднення. У сусідстві з промисловими зонами або вздовж автомагістралей забрудненість рослинності може бути в десятки разів вищою, ніж в сільській місцевості. Обробка харчових продуктів (наприклад, сушіння та копчення) і приготування їжі при високих температурах (гриль, запікання, смаження) є також джерелами, що генерують ПАВ. Іншим способом потрапляння їх в організм людини є тютюновий дим. Потрапляючи в легені вони підвищують ризик виникнення раку легень [4]. Підтверджено їх токсичний та мутагенний вплив на живі організми за результатами багатьох досліджень, також було виявлено негативний вплив вмісту окремих ПАВ у ґрунті на ріст рослин [5, 6, 7].

Найбільш вивчені ПАВ це незаміщені багатокільцеві структури, які не здатні реагувати з молекулами ДНК. Їх канцерогенна дія проявляється після певних хімічних модифікацій, що відбувається під час проходження шляхів детоксикації. У науковій літературі детально описано три шляхи хімічних модифікацій, що призводять до утворення з ПАВ токсичних сполук: діол-епоксидний шлях, катіон-радикальний шлях і о-хіноновий шлях. Окремі ПАВ утворюються під час спалювання у формах насичених киснем, зазвичай у вигляді

хінонів. Хінони також утворюються, коли ПАВ піддаються впливу сонячного світла, наприклад, в місцях розливу нафти. Ці метаболічні продукти пошкоджують ДНК за допомогою різних механізмів: епоксиди діолів утворюють об'ємні аддукти з ДНК, катіони радикалів утворюють депуринуючі аддукти, а хінони здатні призводити до окислювально-генерованого пошкодження ДНК активними формами кисню [8].

Канцерогенність ПАВ пов'язана зі складністю молекули (тобто збільшення кількості бензольних кілець). Хоча багато хімічних речовин відносяться до ПАВ, Агентство з охорони навколишнього середовища США (EPA) визначило лише 28 з них небезпечними для здоров'я. Серед яких 16 вважаються пріоритетними забруднювачами з точки зору їх токсичності. Цей список став основою для розробки аналітичних методів із визначення ПАВ.

Методичні вказівки мають на меті уніфікувати підходи до пробопідготовки та аналітичного визначення ксенобіотиків хроматографічними методами, забезпечуючи високу відтворюваність і достовірність результатів контролю. Орієнтовані на профільних спеціалістів (хіміків-аналітиків), а також аспірантів та студентів в галузі аналітичних методів досліджень за такими напрямками: хімія, екологія, біологія, медицина, ветеринарія, безпека сировини та кормів для тварин.

1. Оптимізований метод визначення 16-ти поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у ґрунтах та воді за використання пробопідготовки QuEChERS

Р

е

а

к

т

и

в

и

т

а

о

б

л

а ***Пробопідготовка зразків ґрунту методом QuEChERS.*** Відбирання проб

д проводили відповідно до ISO 10381-5, висушували згідно з ISO 11464.

І Пробопідготовку здійснювали без етапів, які вимагають випарювання

р розчинників. Це дозволяє уникнути випарювання найбільш летких і

н низькомолекулярних ПАВ (нафтален, аценафтилен, аценафтен), зменшити

в витрати часу та розчинників на екстрагування в порівнянні з стандартними

х методами DIN EN 17503:2022 і ДСТУ ISO 13877:2005 (діючий в Україні), створює переваги для використання саме цього методу.

У 10 грам подрібненого зразка ґрунту, попередньо висушеного при 30 ºС, поміщали у центрифужну пробірку місткістю 50 мл. Додавали 10 мл води у

ц центрифужну пробірку та перемішували на вортексі протягом 1 хв. Після цього

у у пробірку додавали 10 мл ацетонітрилу, перемішували на вортексі протягом 1

к хвилини і додавали 4 г безводного сульфату магнію та 1 г хлориду натрію.

в Вмістиме пробірки інтенсивно струшували протягом 1 хв. Отриману суміш

ц центрифугували протягом 10 хв при 8000 об/хв. Після цього переносили 5 мл

є екстракту у центрифужну пробірку місткістю 12 мл із 1.2 г сорбенту QuEChERS Mix VI Clean-up-Mix та інтенсивно струшували протягом 1 хв. Отриману суміш

ц центрифугували протягом 2 хв при 8000 об/хв. Отриманий супернатант

у пропускали через шприцевий фільтр з діаметром пор 0.45 мкм, після чого 1 мл

в ацетонітрильного екстракту переносили у віали та аналізували методами високоефективної рідинної хроматографії (HPLC-FLD та HPLC-DAD).

в

и

к

о

Підготовка проб води для визначення 15 поліароматичних вуглеводнів (ПАВ). Зразки води для аналізу зберігаються 72 години після їх збору при температурі + 4 °С, в місці захищеному від світла.

До 1 л води додають 50 мг натрій тіосульфату (дехлорування води), додають 25 мл гексану (може бути використаний інший розчинник придатний для розчинення ПАВ) і перемішують у магнітній мішалці при 1000 об./хв протягом 60 хв.

За допомогою ділильної лійки відділяють фазу розчинника.

Переносять 25 мл гексану в конічну колбу. Прополіскують колбу 5 мл гексану і добавляють його у загальний екстракт.

Висушують екстракт із сульфатом натрію 30 хвилин у конічній колбі кілька разів перемішуючи її вмістиме.

Поміщають висушений екстракт у випарювальну колбу. Промивають конічну колбу двічі 5 мл гексану, який додають у випарювальну колбу.

Випарюють екстракт до ємності 2 мл при температурі 30°С повільно знижуючи тиск. Повністю екстракт не потрібно випарювати (оскільки існує ризик втрати при цьому 2-3 кільцевих ПАВ).

Після цього пробу очищають за допомогою ТФЕ картриджа Silica (0,5 г). Промивають сорбент сумішшю розчинників дихлорметан:гексан 1:1 у кількості 5 об'ємів сорбенту і таким самим об'ємом гексану. Із випарювальної колби переносять 2 мл екстракту і концентрують його до 500 мкл випарюванням у струмені азоту. Переносять концентрований екстракт на сорбент. Елюють 3 мл сумішшю розчинників дихлорметан : гексан 1:1 (або іншими розчинниками).

До вмістимого додають 250 мкл N,N-диметилформаміду, гомогенізують на мішалці і концентрують (випарюють) до об'єму 200-250 мкл у струмені азоту.

Перерозчиняють екстракт до відомого об'єму (1 мл) ацетонітрилом чи іншим розчинником, який використовується для розведення аналітичного станарту.

Умови хроматографування для визначення ПАВ. Рухома фаза має бути дегазована і відфільтрована перед аналізом, вона складається з деіонізованої води (А) та ацетонітрилу (В). Швидкість потоку елюенту становила 1.2 мл/хв. Градієнт для рухомих фаз: 0.0 хв – 30 % В; 17.5 хв – 100 % В; 25.0 хв – 100 % В; 25.1 хв – 30 % В; 30.0 хв – 30 % В.

Для HPLC-FLD хвилі збудження (Ex) і детекції (Em) були такими: 0.0 хв: Ex – 275 нм, Em – 350 нм (для нафталену, аценафтену, флуорену, фенантрену); 11,0 хв: Ex – 260 нм, Em – 420 нм (для антрацену); 11.6 хв: Ex – 270 нм, Em – 440 нм (для флуорантену, пірену); 13.8 хв: Ex – 260 нм, Em – 420 нм (для бенз(а)антрацену, хризену); 15.6 хв: Ex – 290 нм, Em – 430 нм (для

бензо(b)флуорантену, бензо(k)флуорантену, бензо(a)пірену, дибензо(a,h)антрацену, бензо(ghi)перилену); 19.0 хв: Ex – 250 нм, Em – 500 нм (для індено(1,2,3-cd)пірену).

Для визначення ПАВ за допомогою HPLC-DAD (діодно-матричний детектор) використовували детектування з довжиною хвилі поглинання – 254 нм.

Масові частки окремих ПАВ розраховували за методом абсолютного градуювання (зовнішнього стандарту) з використанням програмного пакету Chromeleon і виражали у мкг/кг. Додатково для візуалізації даних та ідентифікації окремих хроматографічних піків використовували пакет мови програмування

У результаті оптимізації хроматографічних умов для розділення ПАВ за допомогою хроматографічної колонки Kinetex 3.5 mμ LC Column PAH 250 *4.6 mm були отримані хроматограми з можливістю детектування 15-ти компонентів (окрім ацетинафтилену) з використанням флуоресцентного детектора та додатково з використанням детектора HPLC-DAD.

Метод HPLC-DAD застосовували як додатковий метод для детекції ПАВ, хоча його чутливість менша. Цим методом зручніше вимірювати зразки з більш високими концентраціями ПАВ (вищими за 100 мкг/кг) і в даному випадку проводити вимірювання в межах концентрацій 100-3000 мкг/кг. Також він дозволяє вимірювати концентрацію ацетанафтилену і виявляти всі 16 досліджуваних ПАВ. Чутливість флюорисцентного детектора до ацетанафталену є дуже низькою але його можна визначати за допомогою HPLC-DAD. Підбір довжин хвиль поглинання з використанням HPLC-DAD дозволяє розширити можливість цього методу для визначення окремих ПАВ, оскільки дозволяє підібрати довжини хвилі які б дали можливість збільшити чутливість методу для вимірювання конкретних сполук. Тому для цього методу хроматографічного розділення використовували два способи детектування.

Методика оцінена за основними валідаційними характеристиками, що підтверджують придатність методу для використання в хіміко-аналітичних лабораторіях для визначення поліароматичних вуглеводнів у ґрунтах та воді.

2. Удосконалений метод визначення поліхлорованих біфенілів (до 200 конгенерів) у ґрунтах і рослинах

Реактиви. У роботі використовували аналітичний стандартний зразок 14 поліхлорованих біфенілів (ПХБ) з концентрацією 10 мкг/мл, виробництва (Sigma-Aldrich, Німеччина). Ізооктан HPLC якості (Merck, Німеччина), діетиловий ефір (purity GC 98%), Merck (Німеччина). Картриджі для

твердофазної екстракції: Copure® Silica SPE Cartridge, Biocomma (Китай), Copure® Florisil SPE Cartridge, Biocomma (Китай). Аналітичні стандарти:

1) PCB Test solution 14 for ECD 10 mg/mL in heptane, analytical standard // PCB тестова суміш 14 для ECD 10 мкг/мл у гептані, аналітичний стандарт, 10 мл (містить PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-149, PCB-153, PCB-170, PCB-180, PCB-194, PCB-208;

2) Aroclor 1242 solution, 1000 µg/mL in isooctane, analytical standard // стандартний розчин Арохлору 1242,1000 мкг/мл,

3) Aroclor 1254 solution, 1000 µg/mL in isooctane, analytical standard // стандартний розчин Арохлору 1254, 1000 мкг/мл,

4) Aroclor 1260 solution, 1000 µg/mL in isooctane, analytical standard // стандартний розчин Арохлору 1260, 1000 мкг/мл,

5) Аналітичний стандартний розчин 41612-5 мл PCB №209 в ізооктані// analytical standard 41612-5 ml PCB No209, 10 µg/ml in isooctane, Lot# BCBW4940.

6) Аналітичний стандартний розчин 72793-5 ml PCB №30 в ізооктані// analytical standard 72793-5 ml PCB No30, 10 µg/ml in isooctane, Lot# BCCB6145.

Обладнання. Апарат (екстрактор) Сокслета (SER 148), Velp Scientifica (Італія), газорідинний хроматограф, Trace GC Ultra, Thermo Fisher Scientific (США), капілярна хроматографічна колонка SGE HT8-PCB (60 m × 0.25 mm, Part number 054236), вакуумний маніфолд (Restek Corporation) та апарат для струшування Vortex MS 3 digital, IKA (Німеччина).

Екстракція ПХБ з проб ґрунту та рослин. Проби ґрунту та рослин подрібнювали до однорідної маси. Зважували 10 ± 0.1 г ґрунту (5 ± 0.1 г для рослин) та переносили у целюлозний патрон для екстракції. У патрон над пробою поміщали шар вати та проводили екстракцію ПХБ в апараті Сокслета. Екстрагування відбувалося при температурі 80 °C – 30 хв у діетиловому ефірі, 60 хв – над ефіром, 30 хв тривало випаровування діетилового ефіру. До сухого залишку отриманого екстракту додавали 2 мл ізооктану, інтенсивно струшували протягом 1 хв та переносили у пробірки місткістю 5 мл. Додавали другу порцію ізооктану (2 мл), інтенсивно струшували протягом 1 хв та об'єднували екстракт у пробірці місткістю 5 мл. Після цього проводили очищення екстракту за допомогою твердофазної екстракції використовуючи два картриджі: верхній – Florisil SPE Cartridge, нижній – Silica SPE Cartridge. Картриджі кондиціювали 2-ма мл ізооктану та наносили на верхній картридж (Florisil SPE) отриманий екстракт. Елюювання проводили ізооктаном (3 рази по 2 мл). Отримані очищені екстракти доводили до об'єму 10 мл та аналізували методом газорідинної хроматографії з детектором захоплення електронів (Electron Capture Detector, ECD). При цьому застосовували умови хроматографування, рекомендовані

виробником капілярної хроматографічної колонки SGE HT8-PCB, на якій відбувалося розділення ПХБ.

Для визначення вмісту ПХБ використовували газорідинний хроматограф, Trace GC Ultra, Thermo Fisher Scientific (США) з детектором захоплення електронів (ECD). Розділення ПХБ здійснювали на кварцовій капілярній колонці SGE HT8-PCB (60 m × 0.25 mm, Part number 054236). Хроматографічні умови: температура інжектора – 270°C; газ-носій – азот; швидкість потоку газу на колонку – 2.0 мл /хв; температуру термостату колонки програмували від 70 до 290°C; температура ECD – 300°C. Об'єм введеної проби – 2 мкл. Тривалість аналізу – 75 хв. Оцінку результатів здійснювали за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення приладу Xcalibur. Масову частку кожного ПХБ розраховували за методом зовнішнього стандарту і виражали у мг/кг.

Оцінювання придатності методики проводили відповідно до Регламенту комісії ЄС № 589/2014 та Commission Decision 2002/657/EC, що забезпечує виконання Директиви ЄС 96/23/ЄС, яка стосується ефективності аналітичних методів та інтерпретації результатів.

Оптимізація хроматографічних умов дозволила встановити часи утримування (Rt) для всіх досліджуваних ПХБ. Хроматограма 14-ти компонентного аналітичного стандарту ПХБ (Rt для PCB 18 – 24.80; для PCB 31 – 28.64; для PCB 28 – 28.94; для PCB 52 – 31.18; для PCB 44 – 32.93; для PCB 101 – 38.20; для PCB 149 – 42.39; для PCB 118 – 43.72; для PCB 153 – 45.05; для PCB 138 – 47.08; для PCB 180 – 52.31; для PCB 170 – 54.32; для PCB 194 – 59.21; для PCB 209 – 61.84) на рівні 0.05 мкг/мл.

З метою визначення селективності методики аналізували зразки ґрунту та рослин, що не містять ПХБ (холості проби) та змодельовані зразки, що містять 14 ПХБ (ПХБ-18, ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209) у концентраціях: 0,005 мг/кг (для ґрунту), 0,01 мг/кг, 0,02 мг/кг; 0,05 мг/кг (для ґрунту та рослин). Порівнюючи отримані хроматограми нами було встановлено, що визначенню вмісту ПХБ у грунті та у рослинах не заважають інші компоненти проби (рис. 1, 2). Варто також зазначити, що газорідинна хроматографія з електронно-захоплюючим детектором (GC/ECD) це метод, який має високу селективність і дозволяє визначати аналіт у присутності компонентів матриці за рахунок роботи детектору.

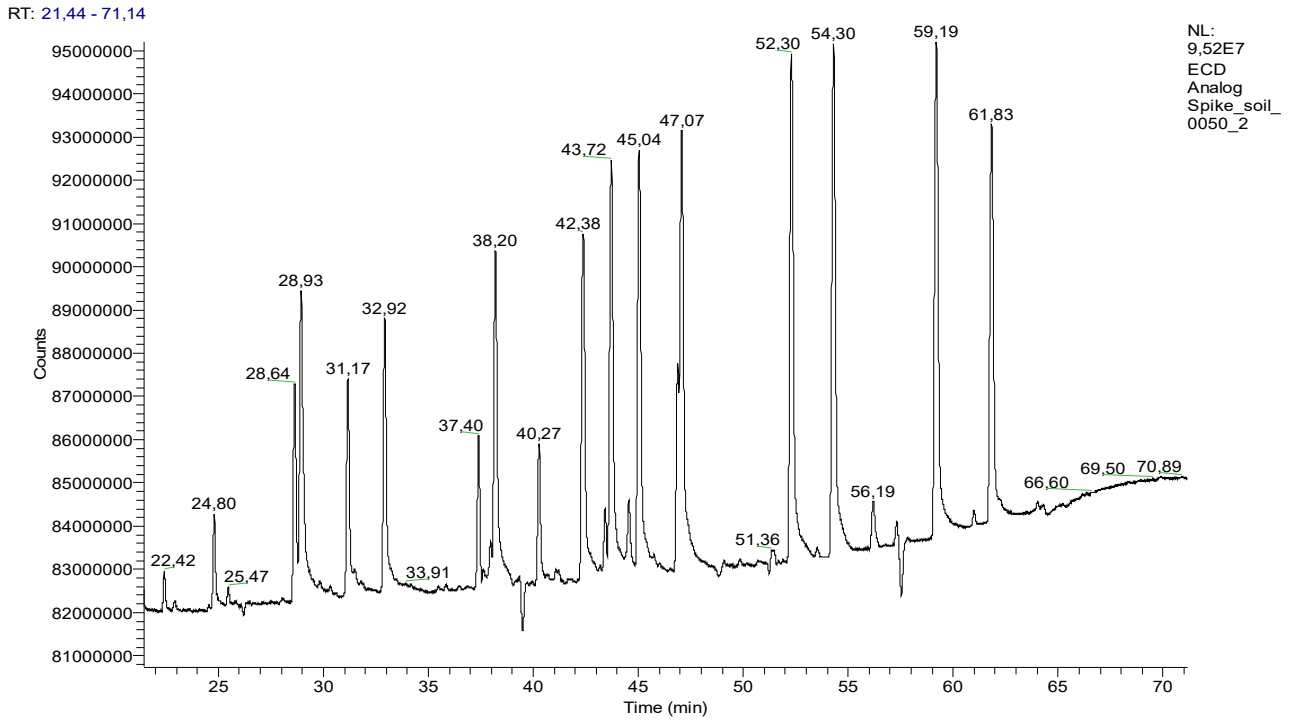


Рис. 1. Хроматограма штучно збагаченого зразку ґрунту ПХБ (14 компонентів) з концентрацією 0,050 мг/кг.

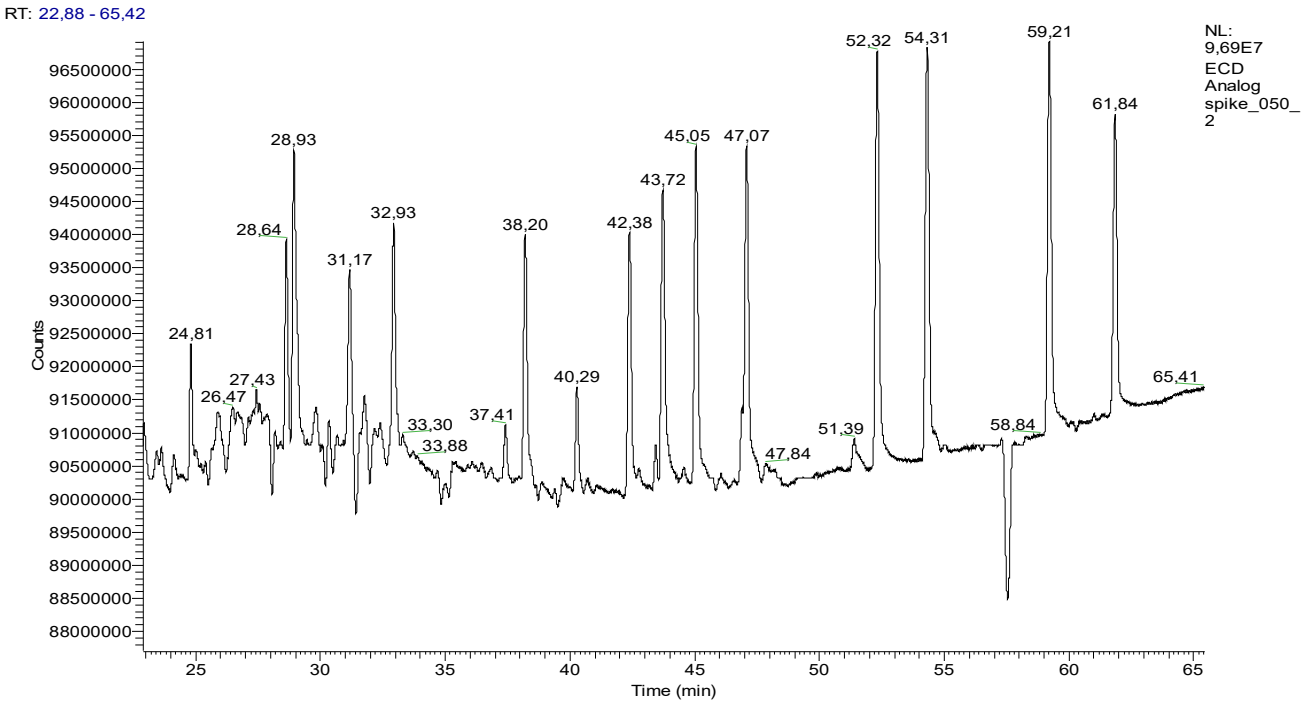


Рис. 2. Хроматограма штучно-збагаченого зразку рослини ПХБ (14 компонентів) з концентрацією 0,050 мг/кг.

Для побудови градуювальної залежності було використано 5 розчинів аналітичного стандарту 14 ПХБ із заданими концентраціями (0,05 мкг/мл, 0,02 мкг/мл, 0,01 мкг/мл, 0,005 мкг/мл, 0,002 мкг/мл). Для кожного із стандартних розчинів було отримано 2 значення аналітичного сигналу (площі

хроматографічного піку) з використанням однієї партії реактивів, обладнання та витратних матеріалів. Регресійний аналіз отриманих даних проводили методом найменших квадратів з використанням лінійної моделі.

Встановлено, що градуювальні криві для всіх ПХБ показали значення R^2 від 0,9950 до 0,9983, які відповідають необхідному рівню ≥ 0.995.

Таким чином, можна зробити висновок, що стандартні криві у діапазоні від 0,002 до 0,050 мкг/мл для поліхлорованих біфенілів (ПХБ-18, ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209) є лінійними.

Результати досліджень показали, що межа виявлення (LOD) ПХБ в грунті та рослин для ПХБ-18 становить 0,0009 мг/кг; для ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209 – 0,0003 мг/кг.

Межа виявлення (LOD) та межа кількісного визначення (LOQ). Межу виявлення для кожного з 14-ти ПХБ визначали на основі співвідношення сигнал/шум (S/N) хроматографічного піку, що у 3 рази перевищує S/N базової лінії (S/N = 3).

Межу кількісного визначення для кожного ПХБ визначали на основі співвідношення сигнал/шум (S/N) хроматографічного піку, що у 10 разів перевищує S/N базової лінії (S/N=10).

Встановлено, що межа кількісного визначення (LOQ) ПХБ в грунті та рослин для ПХБ-18 становить 0,003 мг/кг, для ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209 – 0,001 мг/кг.

Отже, отримані значення межі виявлення (LOD) та межі кількісного визначення (LOQ) для досліджуваних ПХБ дають підставу вважати, що за допомогою розробленої методики можна проводити аналізування ґрунту та рослин на вміст даних компонентів на рівні їх залишкових кількостей.

Оцінку правильності визначення ПХБ у грунті та рослин здійснювали методом «введено-знайдено». До досліджуваних зразків ґрунту та рослин, що не містять залишкових кількостей ПХБ, додавали аналітичний стандарт 14 ПХБ (ПХБ-18, ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209) на рівні 0,005 мг/кг (для ґрунту); 0,010 мг/кг; 0,020 мг/кг та 0,050 мг/кг (для ґрунту та рослин). Після проведення всіх етапів підготовки проб та GC/ECD аналізу отриманих екстрактів, визначали концентрацію ПХБ та розраховували ступінь вилучення (recovery) – R, % для всіх модельних матриць штучно збагачених ПХБ.

Результати досліджень показали, що найнижчий ступінь вилучення (R, %) ПХБ спостерігали на рівні 0,010 мг/кг для ПХБ-18 у грунті – 81,0% та на рівні 0,010 мг/кг для ПХБ-52 у рослинах – 80,0%. Найвищий ступень вилучення (R, %) ПХБ у грунті спостерігали на рівні 0,010 мг/кг для ПХБ-118 та на рівні 0,005 мг/кг для ПХБ-138, що склав 106,0%. Найвищий ступень вилучення (R, %) ПХБ у рослинах спостерігали на рівні 0,050 мг/кг для ПХБ-194, що склав 98,6 %.

Таким чином, отримані результати ступеня вилучення ПХБ у грунті та рослин відповідають діапазону допустимих значень (80 – 120 %), які наведені в Регламенті комісії ЄС № 589/2014.

Отже, відносне середнє квадратичне відхилення результатів вимірювання в умовах збіжності не перевищує встановлених значень (RSD ≥15%), наведених у Регламенті комісії ЄС № 589/2014. Отримані результати оцінки збіжності свідчать про відсутність системних помилок у розробленій методиці.

Оцінка придатності (валідація) методики з визначення 14 ПХБ (ПХБ-18, ПХБ-31, ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-170, ПХБ-194, ПХБ-209) у грунті та у рослинах методом GC/ECD з використанням автоматичної екстракції (automated Soxhlet) з наступним очищенням екстрактів методом SPE (Florisil, Silica) показала прийнятні метрологічні характеристики.

Розширену невизначеність (U) розраховували шляхом множення абсолютного значення стандартного відхилення відтворюваності $\sigma_{R(H)}$, обчисленого за уточненим рівнянням Горвіца-Томпсона, на коефіцієнт охоплення k=2, що визначає інтервал з рівнем довіри, який приблизно дорівнює 95 % при допустимому нормальному розподілі.

Валідацію методики проводили на 14 ПХБ, тобто на основних (маркерних). На даному етапі ця методика також випробувана для визначення 130 конгенерів ПХБ. За наявності аналітичних стандартів інших арохлорів методика передбачає визначення до 200 конгенерів ПХБ.

Розроблена методика з визначення поліхлорованих біфенілів у грунті та рослинах методом газорідинної хроматографії з електрон-захватним детектором (GC/ECD) та використання автоматичної екстракції (Soxhlet) з наступним очищенням екстрактів методом SPE (Silica, Florisil SPE Cartridges) показала прийнятні метрологічні характеристики і може бути використана для визначення до 200 конгенерів ПХБ у відповідних матрицях.

3. Методики визначення залишків пестицидів за використання модифікацій методології QuEChERS

Вимірювання масової частки багатозалишкових кількостей пестицидів у зернових

Методика працює в діапазоні визначення масових концентрацій 0.01-1.0 мг/кг.

Екстрагування. Зважують (10±0.1) г подрібненої наважки зерна у центрифужну пробірку місткістю 50 мл, додають 10 мл ацетонітрилу, закривають пробірку кришкою та струшують 1 хв. Додають у пробірку 10 мл дистильованої води, 4 г сульфату магнію,1 г хлориду натрію, 1 г натрію цитрату дигідрату та 0,5 г натрію гідроцитрату півтораводного, струшують 1 хв. Центрифугують 7 хв при 7000 об/хв. Відбирають 1 мл аліквоти, висушують безводним сульфатом натрію або магнію та хроматографують. При необхідності екстракт концентрують, розводять або очищують.

Концентрування. З центрифужної пробірки дозатором відбирають 7-8 мл ацетонітрильного шару, переносять у грушоподібну колбу і випарюють досуха за допомогою ротаційного випаровувача (температура водяної бані 40-50°С при залишковому тиску 20 мм.рт.ст). Також може бути відібраний ацетонітрильний шар з двох паралельних аналітичних проб, об'єднаний екстракт потрібно випарити досуха за допомогою ротаційного випаровувача.

Очищення. Дисперсійне ТФЕ-очищення. Очищення кінцевого екстракту виконують методом дисперсійної ТФЕ використовуючи картридж Supelco 55229-U (склад: 150 мг PSA, 150 мг C18, 900 мг $MgSO_4$) або аналогічного типу. До сухого залишку додають 1 мл ацетонітрилу (обережно по стінках або при обертанні) і переносять у поліпропіленову пробірку із сумішшю сорбентів та струшують 1 хв. Центрифугують при 7000 об/хв. протягом 7 хв. Після концентрування 1 мкл очищеного екстракту вводять за допомогою автодозатора у газовий хроматограф (ГХ/МС). Порівнюють отриману хроматограму з хроматограмами, отриманими при аналізуванні аналітичних стандартів. Виконують якісне та кількісне оцінювання хроматограми. Хроматограму перевіряють на наявність сторонніх піків на тих ділянках, що відповідають часу утримання досліджуваних компонентів. Якщо на хроматографі з'явилися такі піки, для усунення матричного ефекту необхідно застосувати додатковий метод очищення, наприклад колонкова ТФЕ з використанням силикагеля або оксиду алюмінію та сульфату натрію. Набір сорбентів для очищення залежить від специфіки хімічного складу зразка (наявність жирів, каротиноїдів, хлорофілу, інтенсивність забарвлення) за рекомендаціями виробника сорбентів для дисперсійної твердофазної екстракції.

Колонкове очищення. При необхідності в додатковому концентруванні відбирають по 5-7 мл ацетонітрильного шару з трьох центрифужних пробірок (3 паралельні повтори), випарують насухо, додають два рази по 10 мл гексану (обережно по стінках або при обертанні) і переносять на колонку з оксидом алюмінію), яку попередньо промито 10 мл петролейного ефіру. Елювання пестицидів виконують 60 мл суміші діетилового та петролейного ефіру 15/85 (об.%) зі швидкістю 3-5 мл /хв., збираючи елюат у грушоподібну колбу на 100 мл. Випаровують елюат на роторному випаровувачі та розчиняють в 1 мл гексану.

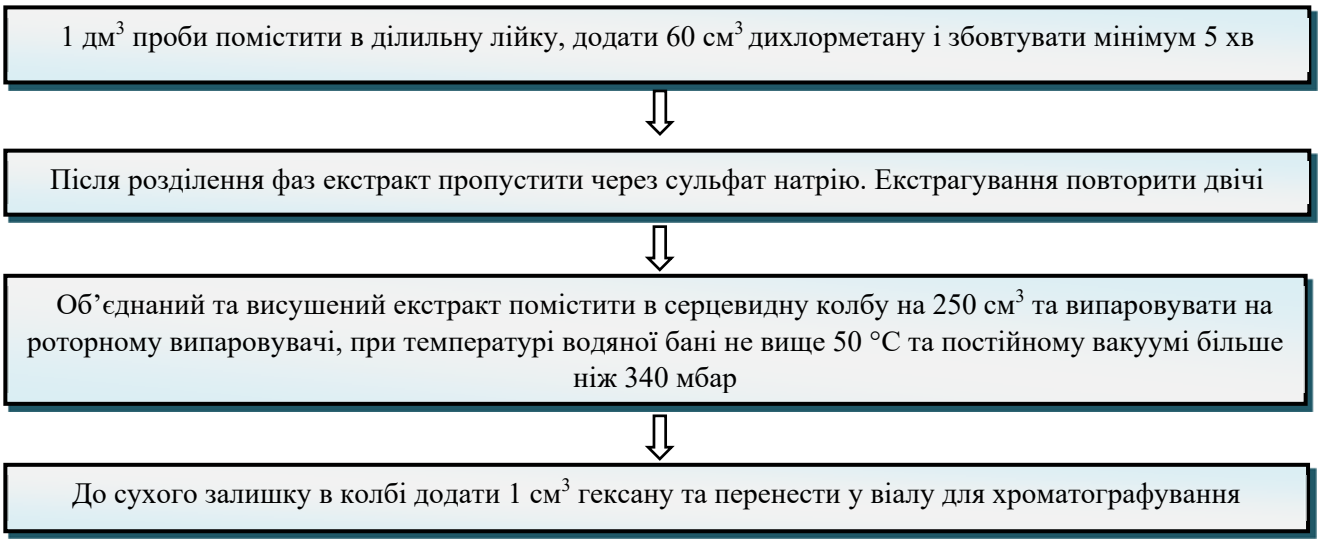
Блок-схема для підготовки проб зерна



Умови хроматографування для газового хроматографа з мас-спектрометричним детектором *(ГХ/МС) Agilent Technologies 7890-MSD 5975C:* капілярна колонка HP-5 MS 15 m × 0.25 mm ID × 0.25 um**.** GC-MS method DRS Scan/Sim. Температура інжектора 250ºC**.** Температура колонки 70ºC (2min) 20ºC/min до 270º(0 min)**.** Температура інтерфейсу 280ºC**.** Температура філамента 230ºC. Температура квадруполю 150ºC**.** Ділення потоку 1:50, 50 мл/хв. Тиск газу-носія (гелій) 60,7 кПа (постійний тиск). Full Scan 45-500 а.е.м.

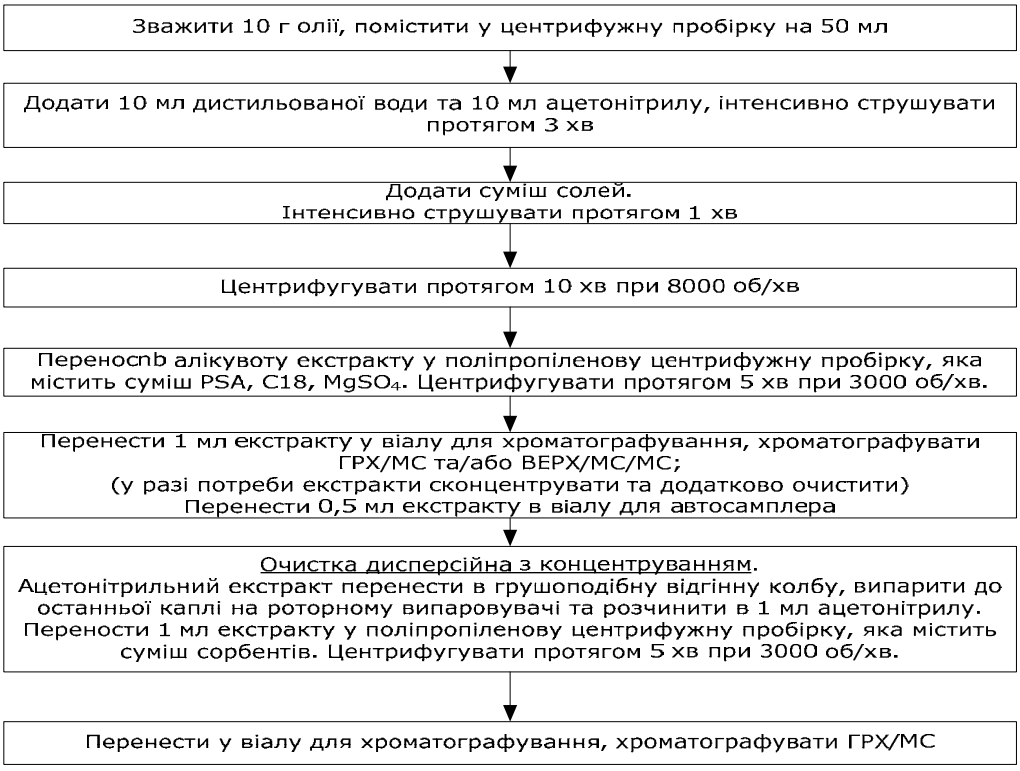
Умови для ГХ/МС Thermo Finnigan Focus-DSQ: іонізація електронним ударом 70 ев (в режимі повного іонного сканування SCAN та селективного іонного моніторингу SIM). Колонка DB-5MS (30 м × 0.25 мм×0.25 мкм). Інтервал мас: 40-550 а.е.м. Час сканування: 5-1сек/скан. Початкова температура: 60°С (тримається 1 хв), нагрівання 10°С/хв до 280° С. Кінцева температура: 280°С (тримається 7-10 хв). Температура інжектора: 250°С. Температура трансфер лайн.: 275°С. Температура іонного джерела: 200°С. Інжектор: спліт-сплітлес. Об'єм зразка складає 1-2 мкл. Газ-носій – гелій, потік: 1 мл/хв. Розподіл потоку складає 1 : 50.

Блок-схема аналізу залишків хлорорганічних пестицидів у воді



Блок-схема аналізу залишків пестицидів у рослинній олії

Екстракція-QuEChERS



4. Визначення важких металів та елементного складу

Дана методика передбачає визначення вмісту елементів та важких металів (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, Se, Be, Mo, Ti, V, As, Hg, S, P) методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Цей метод пробопідготовки є придатним для наступних матриць: вода (усі види); добрива (мінеральні та органічні: тваринного і рослинного походження); крохмаль та крохмалепродукти; корми для тварин (макуха і борошно макухове); зернові, бобові культури та продукти їх переробки; ґрунти гумусові, компости і мінеральні ґрунти; культури олійні (насіння та продукти їх переробки); овочеві культури та продукти їх переробки; продукція птахівництва; риба та рибна продукція; м'ясо свіже та заморожене; олії; молочні продукти.

***Принцип методики*:** атомну емісію вимірюють методом оптичної спектрометрії. Пробу розпилюють, утворений аерозоль транспортують у плазмовий пальник, де відбувається збудження. Характеристичні атомно-емісійні лінії генерує радіочастотна індуктивно-зв'язана плазма. Спектр випромінювання розкладається на дифракційній гратці спектрометра, а інтенсивність ліній реєструють детектори. Сигнали від детекторів контролюють та обробляють комп'ютерною системою. Щоб компенсувати змінний внесок фону, використовують відповідний метод коригування.

Відбирання та готування проб. Зерно подрібнюють та відбирають наважку 0,5 г в трьох паралелях. Отриману наважку зернових гомогенізують з метою забезпечення однорідності зразка. Грунт висушують при кімнатній температурі, перетирають в ступці з метою забезпечення однорідності зразка, та беруть наважку 1 г. Органічні добрива висушують при температурі 102-105°С до абсолютно сухої речовини, розтирають і відбирають наважку 0,5 г у трьох паралелях.

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРМІВ, ЗЕРНА ТА КРОХМАЛЮ

↓

0,5 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 2 мл H_2O_2

↓

Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° С
7.30	200	80
6.30	500	165
7.30	700	200
12.00	600	200

Фільтрація в пластикову пробірку місткістю 10 мл



Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ГРУНТУ, ДОБРИВ



1 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 2 мл H_2O_2



Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° С
7.30	200	80
6.30	500	165
7.30	700	200
12.00	600	200



Фільтрація в мірну колбу на 100 мл (грунт), 10 мл (добриво)



Визначення вмісту елементів на приладі

<u>БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДИ</u>

100 мл води випаровують до вологих солей



Додають 2 мл концентрованої HNO_3



Переносять у пластикову пробірку на 10 мл



Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК- СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКЦІЇ НА ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ, СЕЛЕНУ

0,5 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 2 мл H_2O_2



Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° С
7.30	200	80
6.30	500	165
7.30	700	200
12.00	600	200



Вносимо 20 мл 3 М HCl, нагріваємо (не доводячи до кипіння) 20 хв



Перенесення змиванням в скляний стакан місткістю 50 мл, випаровуємо до вологих солей (процедуру повторюємо 2-3 рази) для видалення азотної кислоти



Переносимо в мірну скляну колбу місткістю 25 мл, доводячи до мітки деіонізованою водою



Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКЦІЇ НА ВИЗНАЧЕННЯ МИШ'ЯКУ (АРСЕНУ)

0,5 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 2 мл H_2O_2



Розкладання в мікрохвильовій печі

№ п/п	Час, хв	Потужність, Ват	Температура, ° С
1	4,3	200	80
2	3,3	500	165
3	20	600	200

↓

Перенесення змиванням в скляний стакан місткістю 50 мл, випаровуємо до вологих солей (процедуру повторюємо 2-3 рази) для видалення азотної кислоти

↓

Вносимо 2 мл концентрованої HCl + 1 мл 10 %розчину хлориду гідроксиламіна, перемішуємо і залишаємо на 15 хв.

↓

До отриманого розчину додаємо 2% KI та 2% аскорбінову кислоту в 4М HCl. Перемішуємо та залишаємо на 45 хв.

↓

Визначення вмісту миш'яку на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛОКА

3 мл молока + 7 мл концентрованої азотної кислоти

↓

Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° C
4.30	200	80
3.30	500	165
5.00	750	205
15.00	600	205

↓

Переносимо у пластикову пробірку місткістю 10 мл

↓

Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ М'ЯСА, ОВОЧІВ

2 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 1 мл H_2O_2

↓

Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° С
7.30	200	80
6.30	500	165
7.30	700	200
12.00	600	200

↓

Переносимо у пластикову пробірку місткістю 10 мл

↓

Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ОЛІЇ

0,35 г проби + 7 мл концентрованої азотної кислоти + 1 мл H_2O_2

↓

Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° С
4.30	200	80
3.30	500	170
5.00	750	210
17.00	600	210

↓

Переносимо у пластикову пробірку місткістю 10 мл

↓

Визначення вмісту елементів на приладі

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ГРУНТУ ЗА МЕТОДОМ 3051A

0,25 г проби + 9 мл концентрованої азотної кислоти + 3 мл HCl

↓

Розкладання в мікрохвильовій печі

Час, хв.	Потужність, W	Температура,° C
15	1800	175
15	1800	175
30	1800	охолодження

↓

Переносимо у пробірку місткістю 25 мл

↓

Визначення вмісту елементів на приладі

Розрахунки та опрацювання результатів. Результати представляють в міліграмах (чи мікрограмах) на кілограм, для води міліграмах (чи мікрограмах) на дециметр кубічний.

$$\mathbf{X = a \times в,}$$

X – кількісний вміст хімічного елементу в пробі, мг/кг або мкг/кг (для води: мг/дм^3 або мкг/дм^3); **а** – концентрація хімічного елементу, яка знімається з приладу згідно перерахунку калібрувальної кривої певного хімічного елементу (мг/кг або мкг/кг); **в** – коефіцієнт розведення проби.

Контролювання точності результату вимірювання: перевірка стандарту з відомою концентрацією хімічних елементів через кожних двадцять вимірювань: використання внутрішнього стандарту; контроль збіжності (повторюваності); контроль відтворюваності; контроль повернення (середнє значення повернення з паралельних визначень повинно перебувати в межах від 70 до 110%, в цьому випадку відносне стандартне відхилення має бути менше або дорівнювати 20% - згідно директиви ЕС 657-2002).

Розширену невизначеність результатів випробувань отримують шляхом множення стандартного відхилення відтворюваності, обчисленого за уточненим рівнянням Горвіца-Томпсона, на коефіцієнт охоплення k=2, що визначає інтервал з рівнем довіри, який приблизно дорівнює 95 % при допустимому нормальному розподілі. Точність та правильність методу визначається застосуванням сертифікованих референс-матеріалів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Pironti C., Ricciardi M., Proto A., Bianco P.M., Montano L., Motta O. Endocrine-Disrupting Compounds: An Overview on Their Occurrence in the Aquatic Environment and Human Exposure. Water. 2021. Vol. 13. P. 1347. DOI:10.3390/w13101347

2. Vasseghian Y., Hosseinzadeh S., Khataee A., Dragoi E.-N. The Concentration of Persistent Organic Pollutants in Water Resources: A Global Systematic Review, Meta-Analysis and Probabilistic Risk Assessment. Sci. Total Environ. 2021. Vol. 796. P. 149000. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.149000

3. Lallas P.L. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. American Journal of International Law. 2001. Vol. 95(3). P. 692-708. doi:10.2307/2668517.

4. Buculei, I.; Dobrin, M.E.; Matei, D.; Onu, I.; Vicol, C.; Cioroiu, I.B.; Niculaua, M.; Iordan, D.A.; Cernomaz, A.; Trofor, A.C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Induced by Smoking and Air Pollution: Correlation with Oxidative Stress in Chronic Obstructive Pulmonary Disease Patients. Toxics 2022, 10, 681. https://doi.org/10.3390/toxics10110681

5. Takam, P.; Schäffer, A.; Laovitthayanggoon, S. Charerntantanakul, W.; Sillapawattana, P. Toxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on co-culture model of human alveolar epithelial cells (A549) and macrophages (THP-1). Environ Sci Eur 2024, 36, 176. https://doi.org/10.1186/s12302-024-01003-7

6. Honda, M.; Suzuki, N.; Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. Int J Environ Res Public Health. 2020, 17(4), 1363. https://doi.org/10.3390/ijerph17041363

7. Mallah, M.A.; Changxing, L.; Mallah, M.A.; Noreen, S.; Liu, Y.; Saeed, M.; Xi, H.; Ahmed, B.; Feng, F.; Mirjat, A.A.; Wang, W.; Jabar, A.; Naveed, M.; Li, J.-H.; Zhang, Q. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Its Effects on Human Health: An Overeview. Chemosphere 2022, 296, 133948. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133948

8. Sen, S.; Field, J.M. Chapter Three - Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites: Radical Cations and Ketones. Advances in Molecular Toxicology 2013, 7, 83-127. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62645-5.00003-1

Науково-методичне видання

Мідик Світлана Вікторівна
Сенін Сергій Андрійович
Корнієнко Валентина Іванівна
Березовський Олексій Васильович
Земцова Ольга Василівна
Біщук Євгенія Віталіївна
Хижняк Світлана Володимирівна
Якубчак Ольга Миколаївна
Таран Тетяна Володимирівна
Альтанова Альона Борисівна

СУЧАСНІ АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КСЕНОБІОТИКІВ У СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ СИРОВИНІ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ (МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ)

Підписано до друку 01.10.2026р.
Ум. др. арк. 1,4. Формат 60х84/16
Тираж 100 прим. Папір офсетний. Зам. №0110/2026
Свідотство ДК 5941 від 11.01.2018 р.
м. Київ, вул. Героїв Оборони, 8. Тел.: (050)411-66-51
Видавництво
ДРУК НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ
www.science.org.ua