



УДК 543.42+628.16
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.23>

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОГО ВМІСТУ КСЕНОБІОТИКІВ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

К. А. Нестерова¹, Н. Ю. Терещенко²

Пестициди, як ксенобіотики, здатні проникати у водні екосистеми та накопичуватися в живих організмах, що викликає потребу у постійному моніторингу їхньої присутності в навколишньому середовищі. Оскільки ефективно виявлення таких речовин у воді є важливим для захисту довкілля та здоров'я населення, дослідження було проведено в Українській лабораторії якості і безпеки продукції АПК НУБіП України, акредитованій за стандартом ДСТУ ISO/IEC 17025. У роботі досліджено оптимальні умови вилучення пестицидів з поверхневих вод та удосконалено їх кількісне визначення за допомогою хроматографії. Основна увага була приділена удосконаленню методики аналізу ліпофільних ксенобіотиків, що включає екстракцію за допомогою *n*-гексану та ацетонітрилу. Використання різних значень $\log P$ дозволяє ефективно екстрагувати ліпофільні сполуки. Для оцінки ефективності вилучення ксенобіотиків були застосовані речовини з різними $\log P$. Це дозволило дослідити, як ліпофільність речовин впливає на їх вилучення з водного середовища та перерозподіл у органічний шар під час екстракції.

Для кількісного визначення пестицидів були використані хроматографічні методи ВЕРХ/МС/МС (високоєфективна рідинна хроматографія) та ГХ/МС (газова хроматографія). Межа кількісного визначення становила 0,1 мкг/м³, з лінійним діапазоном концентрацій 0,100–1,000 мкг/м³. Запропонована методика підходить для моніторингових досліджень та дозволяє отримувати точні дані про залишкові кількості пестицидів у поверхневих водах, прогножуючи можливе забруднення водою. Постійний контроль за допомогою цієї методики забезпечує своєчасне виявлення ксенобіотиків та реагування на зміни у складі води, що запобігає негативним наслідкам для екосистем і здоров'я населення. Таким чином, використана методика є важливим інструментом для забезпечення екологічної безпеки сільськогосподарських водойм та зниження ризиків забруднення агрохімічними речовинами.

Ключові слова: пестициди, вода, елементний склад, забруднення.

¹ аспірант кафедри загальної, органічної та фізичної хімії
(Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ)
e-mail: nesterova.katarzyna@gmail.com
ORCID: 0000-0003-4081-4570

² доцент кафедри медичної біохімії та молекулярної біології
(Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, м. Київ)
e-mail: n.tereshchenko@nmu.ua
ORCID: 0000-0003-0620-2888

DETERMINATION OF THE RESIDUAL CONTENT OF XENOBIOTICS WATER OBJECTS OF THE KYIV REGION

K. A. Nesterova, N. Yu. Tereshchenko

Pesticides, as xenobiotics, are able to penetrate into aquatic ecosystems and accumulate in living organisms, which causes the need for constant monitoring of their presence in the environment. Since the effective detection of such substances in water is important for the protection of the environment and the health of the population, the study was conducted at the Ukrainian Laboratory of Product Quality and Safety of the Agricultural Industry of the NUBiP of Ukraine, accredited according to the DSTU ISO/IEC 17025 standard. The work investigated the optimal conditions for the extraction of pesticides from surface waters and improved their quantitative determination using chromatography. The main attention was paid to the improvement of the method of analysis of lipophilic xenobiotics, which includes extraction with n-hexane and acetonitrile. The use of different values of logP allows efficient extraction of lipophilic compounds. Substances with different logP were used to evaluate the efficiency of extraction of xenobiotics. This made it possible to investigate how the lipophilicity of substances affects their extraction from the aqueous medium and redistribution into the organic layer during extraction.

HPLC/MS/MS (high-performance liquid chromatography) and GC/MS (gas chromatography) chromatographic methods were used for quantitative determination of pesticides. The limit of quantification was $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, with a linear concentration range of $0.100\text{--}1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The proposed method is suitable for monitoring studies and allows obtaining accurate data on the residual amounts of pesticides in surface waters, predicting possible contamination of water bodies. Continuous monitoring using this technique ensures timely detection of xenobiotics and response to changes in water composition, which prevents negative consequences for ecosystems and public health. Thus, the used technique is an important tool for ensuring the ecological safety of agricultural reservoirs and reducing the risks of contamination by agrochemical substances.

Key words: pesticides, water, elemental composition, pollution.

Вступ

Вода є одним із найважливіших природних ресурсів необхідним для підтримки життя. Проте антропогенні дії, зокрема розсіювання забруднювачів у навколишньому середовищі, значно погіршили якість цього ресурсу. Пестициди є одними з найнебезпечніших забруднювачів водних екосистем через їхню високу токсичність, стійкість у навколишньому середовищі та здатність до біонакопичення (Мосійчук і Хоружий, 2021; Timothy et al., 2021). Серед найпоширеніших груп пестицидів – хлорорганічні сполуки, фосфорорганічні сполуки, карбамати, піретроїди та неонікотиноїди (Sousa et al., 2021). Хлорорганічні сполуки відомі своєю високою токсичністю, високою розчинністю та стійкістю в навколишньому середовищі, а також асоціюються з канцерогенними та мутагенними ефектами (Kitte et al., 2023). Карбамати та органофосфати, у свою чергу, пов'язані з інгібуванням ферменту ацетилхолінестерази, а також мають вплив на безпліддя, тератогенну, цитотоксичну та генотоксичну дію.

До 1990 року в Україні відзначалося значне зростання використання агрохімікатів, включаючи пестициди та добрива. За цей період в агроландшафти України було вне-

сено понад 1 млн тонн пестицидів, що еквівалентно 1360 тис. тонн по діючій речовині. Використання пестицидів на сільськогосподарських угіддях в 1990 році склало приблизно 104 тис. тонн, з них 24 тис. тонн інсектицидів, 26 тис. тонн фунгіцидів та 51 тис. тонн гербіцидів. Навантаження пестицидів на 1 га орної площі досягало 3 кг. Починаючи з 1990-х років, використання пестицидів в Україні поступово знижувалося. Це скорочення було частково компенсовано збільшенням токсичності діючих речовин пестицидів. Протягом 1960–2011 рр. на сільгоспугіддя України загалом було внесено понад 2 млн тонн пестицидів. Хоча пестициди широко використовуються для боротьби зі шкідниками, лише невеликий відсоток активного інгредієнта досягає сільськогосподарських культур, тоді як решта агрохімікатів розсіюється в навколишньому середовищі. Інтенсивне та постійне використання пестицидів у сільськогосподарському секторі призводить до значного підвищення їх концентрації у воді, що створює загрозу для здоров'я людини через харчовий ланцюг. Дослідження показали (Осокіна, 2022), що у підземних водах рівень хлорорганічних пестицидів складає в середньому до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, а у поверхневих водах річок та озер – до $1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³.

Газова хроматографія (GC) та високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) є стандартними методами для визначення слідових залишків ксенобіотиків. Проте, визначення ксенобіотиків у реальних пробах залишається складним завданням через складність матриці зразків і низькі рівні концентрації пестицидів. Ці фактори можуть суттєво ускладнювати точність і чутливість аналізу, вимагаючи ретельної підготовки зразків та оптимізації методів аналізу (Tong et al., 2019; O'Hara & Singh, 2021). Запропоновано прості аналітичні методології без використання розчинників, які є відносно швидкими та базуються на DI-SPME (прямій твердофазній мікроекстракції), GC-MS (газовій хроматографії з мас-спектрометрією) і GC-ECD (газовій хроматографії з електронозахоплювальним детектором). Ці методи були оптимізовані та прийняті для визначення залишків пестицидів у питній воді. Зокрема, методології дозволяють виявляти залишки пестицидів з дев'яти різних хімічних груп, серед яких фосфорорганічні сполуки, піретроїди, динітроаніліни, триазини, триазоли, тіокарбамати карбамати, хлорацетаніліди та хлорорганічних сполук. Підготовка зразків за допомогою цих методів включала використання безрозчинникових технологій, які забезпечили просту, надійну та ефективну альтернативу традиційним методам, що використовуються для визначення залишків пестицидів (Nascimento do Carmo et al., 2020). Серед сучасних методів мікроекстракції розглядаються такі техніки, як дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція, рідинно-рідинна мікроекстракція на основі утворення/розкладання на місці, однокрапельна мікроекстракція, мікроекстракція в порожнистих волокнах у рідкій фазі та мікроекстракція в твердій фазі. Інноваційні підходи демонструють значний потенціал для покращення точності та чутливості аналітичних методів, а також для забезпечення більш екологічно безпечних процедур підготовки зразків (Hu et al., 2024).

Визначення залишків ксенобіотиків у складних матрицях є важким завданням через значні відмінності у властивостях пестицидів, таких як полярність, розчинність, значення pK_a та летючість. Ці фактори ускладнюють аналіз, оскільки наявність матричних перешкод може суттєво вплинути на точність вимірювань, особливо коли ксенобіотики присутні у низьких кон-

центраціях (Manousi et al., 2022). Отже, етап підготовки зразка, який включає збагачення та очищення, є критично важливим для усунення матричних перешкод перед проведенням детекції. Правильна техніка підготовки зразка також є необхідною для попереднього концентрування аналізованих речовин, що підвищує чутливість та точність подальшого аналізу. Цей етап є ключовим у аналітичній процедурі, оскільки забезпечує очищення зразків від матричних перешкод і підготовку їх до подальшого аналізу за допомогою аналітичних інструментів (Veni Veloo & Ibrahim, 2021).

За останні роки метод QuEChERS (швидкий, легкий, дешевий, ефективний, міцний і безпечний) здобув популярність у лабораторіях по всьому світу завдяки своїй універсальності та ефективності для екстракції органічних сполук з харчових матриць. Основою цього методу є екстракція аналіту за допомогою невеликого об'єму ацетонітрилу (ACN), після чого проводиться збір органічної фракції після етапу висолювання та її очищення за допомогою дисперсійної твердофазної екстракції (d-SPE). Метод QuEChERS дозволяє використовувати різні буферні солі на етапі висолювання в залежності від матриці та властивостей пестицидів. Для покращення етапу очищення зразків були розроблені модифіковані варіанти QuEChERS, що використовують такі сорбенти, як первинні вторинні аміни (PSA), графітована сажа (GCB) та октадецилсилан (C18). Для аналізу залишків малополярних, летких і напівлетких пестицидів у продуктах часто застосовується газова хроматографія в поєднанні з мас-спектрометрією (GC-MS). Для визначення напівполярних і полярних пестицидів використовується рідинна хроматографія з мас-спектрометрією (LC-MS), при цьому для точного визначення використовують потрійний квадрупольний мас-спектрометр у режимі обраної реакції (García-Vara et al., 2023).

Дослідження ксенобіотиків у зразках природної води ускладнюється наявністю завислих частинок, які можуть сорбувати ці аналіти. Підготовка проби до дослідження повинна включати два етапи: вилучення ксенобіотиків із дисперсного середовища (води) та десорбцію їх із дисперсної фази (завислих частинок). Такий підхід дозволяє адаптувати методіку до конкретних умов та складу забруднень, що зустрічаються в зразках води, і забезпечити ефективно вилучення та аналіз ксенобіотиків. Для про-

гнозування ефективності екстракційного вилучення кожного ксенобіотику використовуються такі основні параметри:

1) дипольний момент молекули, який відображає розподіл заряду в молекулі, що впливає на її взаємодію з різними фазами;

2) константа розподілу (K_{ow}): показує співвідношення концентрацій речовини між октанолом і водою, що дає уявлення про ліпофільність (схильність розчинятися в жирових середовищах);

3) логарифм коефіцієнту розподілу ($\log P$): Логарифмічне значення константи розподілу, яке використовується для оцінки ліпофільності речовин.

З огляду на важливість питної води, вивчення впливу агрохімікатів на підземні води є надзвичайно актуальним питанням для України.

Мета роботи – дослідження умов вилучення залишкових кількостей активних інгредієнтів ксенобіотиків з поверхневої води та їх подальше вимірювання за допомогою хроматографічних методів.

Матеріал і методи

В роботі використовували аналітичні стандарти, з яких готували вихідні стандартні розчини кожної з досліджуваних сполук, проводили хроматографічний аналіз для удосконалення умов визначення діючих речовин системи захисту об'єктів сільського господарства. До досліджуваних сполук належали: гербіциди – біфенокс, ацетохлор, паракват, гліфосат, атразин; інсектициди – дельтаметрин, імідоклоприд, ДДТ; фунгіциди – пропамокарб, ципроконазол, оксадиксил. Для оптимізації умов підготовки проб створено модельні системи на основі деіонізованої води та лабораторних проб поверхневої води. Зразки води були відібрані відповідно до стандартів DSTU ISO 5667-4:2003 та DSTU ISO 5667-6:2009. Ці зразки містили завислі речовини. Модельні системи містили ліпофільні та гідрофільні ксенобіотики, додані шляхом розчинення аналітичних стандартів Sigma-Aldrich. Використані розчинники та реактиви, такі як ацетонітрил, ізопропанол, ацетон, деіонізована вода, н-гексан, натрію хлорид, натрію цитрат і магнію сульфат, які відповідали кваліфікації «для хроматографії» та «чда». Проведено вакуумну фільтрацію з використанням нейлонових мембранних фільтрів для виділення завислих речовин із проб води. Маса завислих речовин була визначена за допомогою аналітичних ваг першого класу точності. Масову концентрацію

(C_z) обчислено за формулою $C_z = m/V$. Сухий залишок був екстрагований н-гексаном та ацетонітрилом, після чого зразки були концентровані в ротаційному випаровувачі до кратності 30:1. Вміст хімічних сполук у концентраті досліджувався методами високо-ефективної рідинної та газової хроматографії з мас-селективними детекторами на приладах HPLC UltiMate 3000-MSD 3200 Q TRAP та Agilent Technologies 7890-MSD 5975C. Експериментальні дані оброблялися за допомогою Microsoft Excel, похибка вимірювання розраховувалась через стандартне відхилення (S_r , %), а ступінь вилучення ксенобіотиків оцінювалась у відсотках (r , %).

Результати та обговорення

При лабораторному контролі необхідно оцінити можливість вилучення цільових аналітів зі зразків природної води, зокрема ліпофільних ксенобіотиків. Різні значення $\log P$ дозволяють дослідити ефективність екстрагування як сильно ліпофільних, так і менш ліпофільних сполук. Для встановлення ефективності вилучення цільових компонентів у дослідженні були використані суміші ксенобіотиків, які характеризуються різними величинами $\log P$. Це дозволило оцінити, як ліпофільність речовин впливає на їхнє вилучення з водного середовища та перерозподіл в органічний шар під час екстракції (табл. 1).

Із табл. 1 можна зробити висновок, що ксенобіотики, які використовуються як гербіциди, такі як гліфосат і паракват, не можна ефективно екстрагувати октанолом через їхню ліпофобну (гідрофільну) природу. Це означає, що вони переважно залишаються у водному шарі і мають

Таблиця 1
Показники логарифму коефіцієнту розподілу молекул засобів хімізації сільського господарства

№	Засіб хімізації сільського господарства	($\log P$)
1	Дельтаметрин	6.2
2	Імідоклоприд	1.2
3	ДДТ	6.9
4	Гліфосат	-3.1
5	Паракват	-4.5
6	Ацетохлор	4.1
7	Біфенокс	4.4
8	Атразин	2.6
9	Пропамокарб	0.8
10	Ципроконазол	3.1
11	Оксадиксил	1.4

низьку схильність до розчинення в органічних розчинниках, таких як октанол. З іншого боку, такі сполуки, як ацетохлор, біфенокс, ДДТ, дельтаметрин, оксидиксил і пропамокарб, є ліпофільними. Це означає, що вони мають високу схильність до розчинення в органічних розчинниках і можуть ефективно перерозподілятися в органічний шар при екстракції. Ліпофільність цих сполук забезпечує їх легке виділення з водного середовища шляхом екстракції в органічний шар, що дозволяє їх ефективно аналізувати методами хроматографії. Відповідно до їхніх фізико-хімічних властивостей, гідрофільні ксенобіотики не екстрагуються органічними розчинниками, що означає, що вони залишаються у водному шарі і не заважають процесу хроматографічного аналізу цільових ліпофільних речовин. Це спрощує процес підготовки проб, оскільки можна зосередитись на вилученні ліпофільних аналітів, які дійсно підлягають екстракції в органічний шар. Особливу увагу привертає різниця у значеннях параметру logP для різних ліпофільних аналітів. Значення logP відображає ліпофільність сполуки: чим вище значення logP, тим більша здатність сполуки розчинятися в органічному середовищі та, відповідно, ефективніше екстрагуватися з водного середовища. Ця різниця в logP вказує на те, що різні ліпофільні аналіти можуть вимагати специфічних умов для оптимального вилучення і хроматографічного аналізу, що слід враховувати при розробці методик лабораторного контролю.

Правильність методики визначення діючих речовин у модельних пробах води підтверджували методом «введено – визначено». Це дозволяє перевірити, наскільки ефективно методика відтворює реальний вміст аналітів у пробах та оцінити її надійність і точність. Результати хроматографічного аналізу штучно контамінованих зразків були порівняні з очікуваними концентраціями ксенобіотиків. На основі цього порівняння у таблиці 2 наведено кількісні параметри виконаних вимірювань.

Для визначення ефективності вилучення аналітів із водних зразків із високим вмістом завислих частинок (від $135,0 \pm 20,0$ до $1500,0 \pm 100,0$ мг/м³) була проведена екстракція аналітів із дисперсійного середовища (води) та дисперсної фази (завислих частинок). Отримані ацетонітрильні витяжки були об'єднані для подальшого хроматографічного контролю.

Для контролю чистоти методики та виявлення можливих матричних впливів було досліджено один холостий зразок поверхневої води без додавання ксенобіотиків. Це дозволило виявити нецільові коекстрактивні речовини, які могли б вплинути на результати аналізу. Три інші зразки води були досліджені після штучного додавання ксенобіотиків у кількості 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 та 1,0 мкг/м³.

Таблиця 2
Лабораторний контроль кількісного вмісту гідрофільних ксенобіотиків пестцидної дії у пробах води

Ксенобіотик		Внесено	Визначено
		мкг/м ³	
Дельтаметрин		0.10	0.10
		0.20	0.20
		0.30	0.29
		0.50	0.50
		0.60	0.61
		1.00	1.00
Імідаклоприд	Інсектецид	0.10	0.12
		0.20	0.18
		0.30	0.31
		0.50	0.50
		0.60	0.60
		1.00	1.00
ДДТ		0.10	0.11
		0.20	0.20
		0.30	0.29
		0.50	0.50
		0.60	0.61
Ацетохлор		0.10	0.10
		0.20	0.20
		0.30	0.28
		0.50	0.51
		0.60	0.62
		1.00	1.00
Біфенокс	Гербицид	0.10	0.11
		0.20	0.19
		0.30	0.27
		0.50	0.48
		0.60	0.57
		1.00	1.00
Атразин		0.10	0.12
		0.20	0.18
		0.30	0.29
		0.50	0.49
		0.60	0.59
		1.00	1.00

Продовження таблиці 2

Пропамокарб	Фунгіцид	0.10	0.11
		0.20	0.17
		0.30	0.26
		0.50	0.45
		0.60	0.61
1.00		1.00	
Ципроконазол		0.10	0.10
		0.20	0.20
		0.30	0.29
		0.50	0.50
		0.60	0.62
1.00		1.00	
Оксадиксил		0.10	0.11
		0.20	0.18
		0.30	0.32
	0.50	0.48	
	0.60	0.58	
1.00	1.00		

Порівняння введених та визначених кількостей ксенобіотиків у зразках показало, що в оптимальних умовах запропонованої методики можливі як втрати аналітів, так і їхнє збільшення. Зі збільшенням

кількості введеного аналіту ступінь вилучення наближається до 100%, що свідчить про високу ефективність методики при більших концентраціях. Однак, для найменших концентрацій ксенобіотиків результати часто перевищують очікувані значення. Це може бути пов'язано з тим, що аналітичні сигнали на хроматограмі інтегруються разом із випадковими шумами, які мають найбільший вплив на сигнали від низьких концентрацій аналітів. Такий ефект може призводити до завищення результатів, особливо коли концентрація ксенобіотиків наближається до межі виявлення методу. Це підкреслює важливість ретельного контролю за точністю вимірювань при роботі з низькими концентраціями та можливість подальшої оптимізації методики для мінімізації таких впливів.

Висновки

Удосконалено умови визначення пестицидів системи захисту об'єктів сільського господарства в пробах води методом хроматографії, що дозволяє значно прискорити аналіз і зменшити витрати на його проведення. Це вдосконалення підвищує ефективність аналітичного контролю, забезпечуючи швидше отримання точних результатів при мінімальних витратах ресурсів.

Список використаної літератури

- ДСанПін 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Київ : Міністерство охорони здоров'я України. 2010. 60 с.
- ДСТУ 7369:2013. Національний стандарт України. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення. Київ : ДП «УкрНДНЦ». 2014. 18 с.
- Мосійчук Я., Хоружий П. Кількісні та якісні показники природних і стічних вод у басейні Дніпра. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. 2021. № 36. С. 39–47. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.36.39-47>.
- Омельчук С.Т., Коршун О.М., Ліпавська А.О., Зінченко Т.І., Мілохов Д.С., Аврамчук А.О., Благая А.В. Аналітичний контроль у воді та повітрі залишкових кількостей пестицидів системи захисту хлібних злаків. *Медична та клінічна хімія*. 2022. № 24 (4). С. 86–94. <https://doi.org/10.11603/mcch.2410-681X.2022.i4.13578>.
- Осокіна Н.П. Процеси міграції пестицидів і поведіння з пестицидами в геологічному середовищі. *Мінеральні ресурси України*. 2022. № 2. С. 42–46.
- García-Vara M., Postigo C., Palma P., Lopez de Alda M. Development of QuEChERS-based multiresidue analytical methods to determine pesticides in corn, grapes and alfalfa. *Food Chem*. 2023. Vol. 405(B). P. 134870. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134870>.
- Hu C., Feng J., Cao Y., Chen L., Li Y. Deep eutectic solvents in sample preparation and determination methods of pesticides: Recent advances and future prospects. *Talanta*. 2024. Vol. 266(2). P. 125092. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125092>.
- Kitte S.A., Chirfa G., Gure A. Effervescent powder-assisted floating organic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organochlorine pesticides in water by GC-MS. *Heliyon*. 2023. Vol. 9. P. 12023–12954. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12954>.
- Manousi N., Kabir A., Zachariadis G.A. Recent advances in the extraction of triazine herbicides from water samples. *JSSCCJ*. 2022. Vol. 45(1). P. 5(113–133). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100313>.
- Nascimento do Carmo S., Dorácio Mendes L., Corazza G., Comelli H., Merib J., Carasek E. Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water

of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. P. 43870–43883. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10287-0>.

O'Hara T., Singh B. Electrochemical Biosensors for Detection of Pesticides and Heavy Metal Toxicants in Water: Recent Trends and Progress. *ACS EST Water*. 2021. Vol. 1(3). P. 462–478. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00125>.

Sousa J., Oliveira do Nascimento H., de Oliveira Gomes H., Ferreira do Nascimento R. Review Article Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J.* 2021. Vol. 168. P. 106359. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106359>.

Timothy O., Opeyemi A., Oyewo D. Onwudiw Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. *Chemosphere*. 2021. Vol. 262. P. 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>.

Tong Y., Liu X., Zhang L. One-pot fabrication of magnetic porous Fe₃/C/MnO/ graphitic carbon microspheres for dispersive solid-phase extraction of herbicides prior to their quantification by HPLC. *Microchim Acta*. 2019. Vol. 186 (4). P. 256. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3358-0>.

Veni Veloo K., Ibrahim N.A.S. Analytical Extraction Methods and Sorbents' Development for Simultaneous Determination of Organophosphorus Pesticides' Residues in Food and Water Samples: A Review. *Mol.* 2021. Vol. 26. P. 5495. <https://doi.org/10.3390/molecules26185495>.

References

DSanPiN 2.2.4-171-10. (2010). Gigiyenichni vimogi do vodi pitnoyi, priznachenoyi dlya spozhivannya lyudinoyu [Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption]. Kyiv : Ministerstvo okhorony zdorov'ya Ukrainy [in Ukrainian].

UkrNDNC. (2014). DSTU 7369:2013. Natsionalnyi standart Ukrainy. Stichni vody. Vymohy do stichnykh vod i yikhnikh osadiv dlya zroshuvannya ta udobryuvannya [DSTU 7369:2013 National Standard of Ukraine. Sewage. Requirements for wastewater and its sediments for irrigation and fertilization]. Kyiv : DP «UkrNDNC» [in Ukrainian].

Mosijchuk, Ya., & Horuzhij, P. (2021) Kilkisni ta yakisni pokazniki prirodnih i stichnih vod u basejni Dnipro [Quantitative and qualitative indicators of natural and wastewater in the Dnipro basin] *Problemi vodopostachannya, vodovidvedennya ta gidravliki [Problems of water supply, water drainage and hydraulics]*, 36, 39–47. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.36.39-47> [in Ukrainian].

Omelchuk, S.T., Korshun, O.M., Lipavska, A.O., Zinchenko, T.I., Milohov, D.S., Avramchuk, A.O., & Blagaya, A.V. (2022). Analitichnij kontrol u vodi ta povitri zalishkovih kilkostej pesticidiv sistemi zahistu hlibnih zlakiv [Analytical monitoring of residual amounts of pesticides in the water and air of the grain protection system]. *Medychna ta klinichna khimiia [Medical and clinical chemistry]*, 24 (4), 86–94. <https://doi.org/10.11603/mcch.2410-681X.2022.i4.13578> [in Ukrainian].

Osokina, N.P. (2022). Procesi migraciyi pesticidiv i povodzhennya z pesticidami v geologichnomu seredovishi [Pesticide migration processes and pesticide management in geological environments]. *Mineralni resursy Ukrainy [Mineral resources of Ukraine]*, 2, 42–46 [in Ukrainian].

García-Vara, M., Postigo, C., Palma, P., & Lopez de Alda, M. (2023). Development of QuEChERS-based multiresidue analytical methods to determine pesticides in corn, grapes and alfalfa. *Food Chem*, 405 (B), 134870. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134870> [in English].

Hu, C., Feng, J., Cao, Y., Chen, L., & Li, Y. (2024). Deep eutectic solvents in sample preparation and determination methods of pesticides: Recent advances and future prospects. *Talanta*, 266 (2), 125092. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125092> [in English].

Kitte, S.A., Chirfa, G., & Gure, A. (2023). Effervescent powder-assisted floating organic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organochlorine pesticides in water by GC-MS. *Heliyon*, 9, 12023–12954. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12954> [in English].

Manousi, N., Kabir, A., & Zachariadis, G.A. (2022). Recent advances in the extraction of triazine herbicides from water samples. *JSSCCJ*, 45 (1), 5 (113–133). <https://doi.org/10.1002/jssc.202100313> [in English].

Nascimento do Carmo, S., Dorácio Mendes, L., Corazza, G., Comelli, H., Merib, J., & Carasek, E. (2020). Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 27, 43870–43883. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10287-0> [in English].

O'Hara, T., & Singh, B. (2021). Electrochemical Biosensors for Detection of Pesticides and Heavy Metal Toxicants in Water: Recent Trends and Progress. *ACS EST Water*, 1 (3), 462–478. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00125> [in English].

Sousa, J., Oliveira do Nascimento, H., de Oliveira Gomes, H., & Ferreira do Nascimento, R. (2021). Review Article Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J*, 168, 106359. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106359> [in English].

Timothy, O., Opeyemi, A., & Oyewo, D. (2021). Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. *Chemosphere*, 262, 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379> [in English].

Tong, Y., Liu, X., & Zhang, L. (2019). One-pot fabrication of magnetic porous Fe₃/C/MnO/graphitic carbon microspheres for dispersive solid-phase extraction of herbicides prior to their quantification by HPLC. *Microchim Acta*, 186 (4), 256. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3358-0> [in English].

Veni Veloo, K., & Ibrahim, N.A.S. (2021). Analytical Extraction Methods and Sorbents' Development for Simultaneous Determination of Organophosphorus Pesticides' Residues in Food and Water Samples: A Review. *Mol*, 26, 5495. <https://doi.org/10.3390/molecules26185495> [in English].

Отримано: 11.10.2024

Прийнято: 18.11.2024