

Гречина М.С., Белицкая В.В.

Новый подход к определению гербицида 2-метил-4-хлорфеноксикусной кислоты в почве

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Московская область, г. Мытищи, Российская Федерация

РЕЗЮМЕ

Введение. В связи с ужесточением гигиенического показателя допустимой концентрации в почве для гербицида на основе производного феноксикусной кислоты (МЦПА) с 0,04 до 0,003 мг/кг возникла необходимость оптимизировать аналитические подходы к его определению.

Цель исследования – разработать современный метод для определения МЦПА в почве с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС), упростив предшествующую методику изменением подготовки проб и исключением процесса дериватизации вещества перед анализом.

Материал и методы. Определение проводили методом tandemной жидкостной масс-спектрометрии с тройным квадрупольным масс-детектором в режиме мониторинга множественных реакций, используя в качестве источника ионов электро-спрей ионизацию. Вещество из проб почвы извлекали раствором гидроксида натрия с последующим подкислением соляной кислотой до pH 3. Дальнейшее очищение экстракта проводили на патроне для твердофазной экстракции на основе сополимера дивинилбензола и N-винилпирролидона.

Результаты. Метод был валидирован на стандартных образцах почв трех различных типов посредством добавок «внесено-найдено». Удалось установить уровень нижнего предела количественного определения МЦПА на уровне 0,001 мг/кг (при установленном значении ПДК – 0,003 мг/кг). Быстрый и чувствительный метод ВЭЖХ-МС/МС позволил значительно сократить время пробоподготовки в сравнении с методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), исключив стадию дериватизации вещества в метиловый эфир.

Ограничения исследования. Разработка проводилась с использованием имеющихся в распоряжении лаборатории стандартных образцов почв трех типов.

Заключение. Разработанный метод включён в Реестр аттестованных методик. Предложенный в методике подход позволяет анализировать большее количество проб за меньшее время и может быть использован при мониторинговых исследованиях уровней МЦПА в почве.

Ключевые слова: МЦПА; почва; метод определения; жидкостная масс-спектрометрия

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Гречина М.С., Белицкая В.В. Новый подход к определению гербицида 2-метил-4-хлорфеноксикусной кислоты в почве. Токсикологический вестник. 2024; 32(6): 371–378. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2024-32-6-371-378>

Для корреспонденции: Гречина Марина Сергеевна, e-mail: grechina.ms@fnrg.ru

Участие авторов: Гречина М.С. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала; статистический анализ; написание текста, редактирование; Белицкая В.В. – сбор и обработка материала; статистический анализ; написание текста, редактирование. **Все соавторы** – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Marina S. Grechina, Victoriya V. Belitskaya

A new approach to determination of the herbicide 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in soil

Federal Budgetary Institution of Science "Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman" of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, 141014, Moscow region, Mytishchi, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Due to the tightening of the hygienic indicator of permissible concentration in soil for herbicide based on phenoxyacetic acid derivative (MCPA) from 0.04 mg/kg to 0.003 mg/kg, it became necessary to optimize analytical approaches to its determination.

The aim of the study is to develop a modern method for determining MCPA in soil using high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection (HPLC-MS/MS), simplifying the previous technique by changing sample preparation and excluding the process of substance derivatization before analysis.

Materials and methods. Determination was conducted by tandem liquid mass spectrometry with triple quadrupole mass detector (HPLC-MS/MS) in multiple reaction monitoring mode, using electrospray ionization as an ion source. The substance was extracted from soil samples with sodium hydroxide solution followed by acidification with hydrochloric acid to pH 3. Further purification of the extract was carried out on a solid-phase extraction cartridge based on a copolymer of divinylbenzene and N-vinylpyrrolidone.

Results. The method was validated on standard soil samples of three different soil types by means of additions "applied-found". It was possible to set the level of the lower limit of MCPA quantification at 0.001 mg/kg (with a set MPC value of 0.003 mg/kg).

Limitations. The development was carried out using standard soil samples of three types available to the laboratory.

Conclusion. The developed method included in the Register of certified methods. The approach proposed in the method allows analyzing a larger number of samples in less time and can be used in monitoring studies of MCPA residues in soil. Fast and sensitive HPLC-MS/MS method allowed to significantly reduce the sample preparation time in comparison with other gas-liquid chromatography methods, excluding the stage of derivatization of the substance into methyl ether.

Keywords: MCPA; soil; determination method; liquid mass spectrometry

Compliance with ethical standards. The study does not require the submission of the conclusion of the Biomedical Ethics Committee or other documents is required.

For citation: Grechina M.S., Belitskaya V.V. A new approach to determination of the herbicide 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in soil. *Toksikologicheskiy vestnik / Toxicological Review*. 2024; 32(6): 371–378. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2024-32-6-371-378>

For correspondence: Marina S. Grechina, e-mail: grechina.ms@fncg.ru

Author contribution: Grechina M.S. – the concept and design of the study, the collection and processing of the material; statistical analysis; writing a text; editing; Belitskaya V.V. – the collection and processing of the material; statistical analysis; writing a text; editing. All co-authors – approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Conflict of interest. Authors declare no conflict of interest.

Funding. The study had no sponsorship.

Accepted: July 7, 2024 / Received: November 12, 2024 / Published: December 28, 2024

Введение

Внесение химических средств защиты растений в объекты окружающей среды приводит к их циркуляции, преобразованию и накоплению. Это ведёт к рискам загрязнения сред обитания человека и требует всестороннего контроля уровней химических веществ, применяемых для защиты растений. Почва, являясь основным звеном, где начинаются и заканчиваются пищевые цепи, требует усиленного контроля остаточных количеств пестицидов и продуктов их метаболизма. Последующее попадание загрязнителей в грунтовые воды является очень серьёзной проблемой, поэтому за последние десятилетия пестициды стали важной частью обширных программ мониторинга объектов окружающей среды.

Феноксиусные гербициды являются популярными пестицидами и вызывают основной интерес для мониторинга из-за своей растворимости в воде и свободного перемещения в сельскохозяйственных экосистемах. Широко используемая по всему миру 2-метил-4-хлорфеноксиусная кислота (МЦПА) является мобильным гербицидом во всех видах почв и имеет относительно высокий потенциал выщелачивания в грунтовые воды [1], а значит может вызвать их загрязнение и нести потенциальный риск здоровью человека. Сбор и анализ надёжных данных о наличии остатков пестицида в пробах почвы и воды имеет большое значение для правильной оценки этих рисков.

Высокая биологическая активность МЦПА позволяет использовать её в малых количествах как стимулятор роста, а в более высоких дозах применять для избирательного уничтожения двудольных и широколистных растений. Обычно этот гербицид применяется в виде солей или сложных эфиров [2], а также подходит для производства смесевых препаратов. Действие МЦПА имитирует действие гормона роста растений ауксина, которое приводит к их неконтролируемому росту и, в конечном итоге, гибели восприимчивых растений. Гербицид всасывается через листья и благополучно переносится по растениям, в результате возникает потеря контроля роста, приводящая к скручиванию стебля, увяданию листьев, и гибель объекта становится неизбежной.

МЦПА является малотоксичным пестицидом для диких животных, птиц и пчёл (третий класс опасности) и умеренно опасным для человека (второй класс опасности), также может иметь выраженное кожно-резорбтивное действие. Для крыс острая токсичность при пероральном поступлении

(LD₅₀) – 962 мг/кг, острая токсичность при наружном поступлении (LD₅₀) > 4000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) > 6,36 мг/л воздуха [3, 4]. Период полураспада обычно составляет 24 дня. Из-за слабого сорбирования действующего вещества почвой происходит его свободное перемещение сквозь лёгкие почвы с низким содержанием органики. В случае дождя или ирригационных мероприятий сразу после применения пестицида миграция существенно возрастает. На скорость разложения вещества в почве оказывает влияние её механический состав. Распад в песчаной почве ниже, чем в глинистой и торфяной и зависит, в известной степени, от её микробиологического состава.

Хотя МЦПА не является сильно токсичным веществом, выяснилось, что этот гербицид увеличивает биодоступность ионов металлов за счёт комплексообразования, в настоящее время ведутся работы по нахождению способа устранения этой нежелательной способности. Карбоксильная группа МЦПА может образовывать сопряжённый комплекс с металлами в качестве лиганда [5]. В общем диапазоне pH водных сред комплекс МЦПА-металл обладает более высокой растворимостью, чем ионы металлов, таким образом, 2-метил-4-хлорфеноксиусная кислота может представлять опасность для окружающей среды, влияя на подвижность и биологическую доступность тяжёлых металлов, таких как кадмий и свинец.

Также известно, что при разложении пестицидов в окружающей среде могут образовываться стойкие и агрессивные продукты трансформации. Выяснено, что биологические и фотохимические метаболиты МЦПА могут считаться экологически опасными. В мировом сообществе её токсичность и биологическое разложение являются темами многочисленных текущих исследований, так как основной продукт деградации МЦПА – 4-хлор-2-метилфенол, который считается очень токсичным для водных организмов [6]. В этой связи с проведением новых исследований и получением дополнительных данных происходит пересмотр нормативов для контроля действующих веществ. Такое изменение регламентируемых показателей безопасности пестицидов зачастую приводит к ужесточению нормативов. В свою очередь, это требует разработки современных методов, обеспечивающих контроль новых установленных уровней.

Мониторинговые исследования 2-метил-4-хлорфеноксиусной кислоты широко проводятся в странах Европы. Обзоры данных исследований

представляют большой интерес из-за возможности увидеть составы почв, которые были отобраны и проанализированы, а также поведение действующего вещества в объектах окружающей среды.

В Словакии были проведены исследования на пяти поверхностных почвах, трёх донных и двух речных отложениях, а также на одном образце подземной почвы. Было обнаружено и подтверждено, что большое влияние на сорбцию-десорбцию МЦПА оказывает органический состав почв, а именно содержание углерода. Сорбция почвой полярных гербицидов кислой природы, к которым относится МЦПА, увеличивается по мере возрастания общего содержания органического углерода в ней. И, соответственно, десорбция МЦПА из почвы в грунтовые воды выше в районах с низким содержанием углерода. Также вещество оказалось очень подвижным во всех поверхностных почвах, что ведет к потенциальному загрязнению грунтовых вод. Такую подвижность кислотного гербицида можно объяснить его анионной формой, входящей в диапазон pH почв. Два отрицательных заряда отталкиваются, что и вызывает миграцию вещества [7, 8].

В Норвегии также проводились исследования по поведению и выявлению данного пестицида. Установлено, что высокие значения сорбции были в почве с самым высоким содержанием органических веществ и самым низким pH [9].

В Испании МЦПА используется для борьбы с сорняками в цитрусовых садах. В качестве проб почвы использовали почвы из цитрусового сада и из теплицы, проб воды – воду из колодцев и озёр. Определяли сам пестицид и его метаболит 4-хлор-2-метилфенол. В качестве метода исследования использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС), который обеспечил разделение и идентификацию данных веществ, а также ускорил время анализа в целом [10].

В Франции продукт трансформации МЦПА – 4-хлор-2-метилфенол был обнаружен в водах дельты реки Роны, где МЦПА широко используется в качестве послевсходового гербицида при выращивании затопленного риса, причём в концентрациях, сравнимых с уровнями исходного гербицида [11].

В Российской Федерации в сезоны 2018–2019 гг. были организованы мониторинговые гигиенические исследования по изучению возможности загрязнения водоисточников хозяйственно-питьевого назначения и почвы при применении препарата на основе МЦПА-кислоты. Контроль

почвы осуществляли по аттестованной методике, с пределом обнаружения 0,01 мг/кг. Подготовка проб включала экстракцию вещества из анализируемых образцов почвы ацетоном, затем третибутил-метиловым эфиром после подкисления до pH 2, дальнейшая очистка экстрактов проходила перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Для количественного определения использовали метод капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ), а измерению предшествовала стадия дериватизации вещества в метиловый эфир раствором диазометана согласно МУК 4.1.2666–10 «Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии». Обнаружение в верхних слоях почвы (до 20 см) уровней МЦПА, показало важность проведения таких мониторинговых исследований для контроля.

С введением в действие с 2021 г. СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», вместо ориентировочной допустимой концентрации (ОДК) МЦПА в почве, равной 0,04 мг/кг, определена предельно-допустимая концентрация (ПДК), установленная на уровне 0,003 мг/кг (м.-в.). Такое ужесточение привело к потребности в разработке и внедрению в практику новых методов, обеспечивающих контроль действующего норматива.

Цель исследования – разработать современный метод для определения МЦПА в почве с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, упростив предшествующую методику изменением подготовки проб и исключением процесса дериватизации вещества перед анализом. Предложенный метод должен был отвечать всем нормативным документам, касающихся методик измерений и обеспечивать гигиенический норматив действующего вещества в почве.

Материалы и методы

Объекты исследования. Для подготовки соответствующих модельных образцов использованы стандартные образцы почв трех различных типов: чернозём выщелоченный тяжелосуглинистый (ОСО № 20601), солонец бурый тяжёлосуглинистый (ОСО № 30901) и дерново-подзолистая среднесуглинистая (ГСО 10413-2014 (САДПП-10)). Государственные СО и Отраслевые СО. Данные виды почв отличаются по содержанию органических веществ, pH и распределению частиц по размерам.

Реактивы и материалы. В исследовании использован аналитический стандартный образец МЦПА, с содержанием основного компонента 99,17% (производитель Dr. Ehrenstorfer GmbH, Германия), метанол, формиат аммония, ацетонитрил, натрия гидроксида, соляная кислота. Все используемые химические вещества имели наивысшую доступную степень чистоты. Деионизированная вода была получена из системы Milli-Q, pH растворов контролировали с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Очистку экстрактов проводили на картриджах для твёрдофазной экстракции Oasis HLB с сорбентом на основе сополимера N-винилпирролидона и дивинилбензола (масса сорбента 60 мг, средний размер частиц 30 мкм). Для доочистки использовали мембранные шприцевые фильтры с размером пор 0,45 и 0,20 мкм с гидрофильтрной мембраной (политетрафторэтилен).

Пробоподготовка образцов почвы. В полипропиленовую центрифужную пробирку на 50 см³ помещали навеску почвы массой 5 г, добавляли 25 см³ 0,01М раствора гидроксида натрия, активно перемешивали и помещали на вихревой шейкер на 15 мин, а затем на аппарат для встряхивания на 1 ч. Пробу центрифугировали в течение 5 мин при скорости вращения 6000 оборотов в одну минуту. Надосадочную жидкость переливали в чистую полипропиленовую пробирку на 50 см³. Для экстрактов почвы, содержащих большое количество взвеси в объёме пробы, дополнительно проводили фильтрование шприцевыми фильтрами с размером пор 0,45 мкм. Экстракт подкисляли концентрированной соляной кислотой, добавляя ее по каплям до pH 3 с контролем по индикаторной бумаге.

Очистку проб проводили на патронах для твёрдофазной экстракции, предварительно промытых 2 см³ метанола и 2 см³ деионизированной воды. Картриджи готовили непосредственно перед использованием.

Через подготовленный патрон пропускали весь объём полученного экстракта со скоростью прохождения раствора примерно 2 см³ в одну минуту. После нанесения пробы остатки водного раствора удаляли под вакуумом. Элюировали МЦПА с патрона 5 см³ метанола, собранный элюат тщательно перемешивали и доочищали через шприцевой фильтр с размером пор 0,2 мкм.

Метод исследования. Для идентификации и хроматографического определения использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с тройным квадрупольным детектором.

После изучения данных литературы и проведения собственной оптимизации действующего вещества, были экспериментально подобраны параметры масс-детектора. В качестве источника ионизации использовали ионизацию распылением в электрическом поле, осуществляли регистрацию отрицательных ионов в режиме мониторинга множественных реакций.

Условия хроматографирования. Хроматографическое определение МЦПА было проведено на аналитической колонке (длина 50 мм, внутренний диаметр 2,1 мм, зернение 1,8 мкм), заполненной обращённо-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами C18 со скоростью потока элюента 0,3 мл/мин при температуре колонки 50 °C и объёмом инжекции образца 10 мкл. Элюирование проводили в градиентном режиме раствором A: 0,1% раствор формиата аммония в воде и раствором B: чистый ацетонитрил, с линейным градиентом от 100% компонента A до 100% компонента B за 4 мин, с последующей промывкой колонки и возвращением к исходному положению в течение 2,5 мин.

Результаты

Линейность калибровки для МЦПА была показана в рабочем диапазоне от 0,001 до 0,05 мкг/см³ с коэффициентом корреляции более 0,9999. Соотношение сигнал-шум на пределе обнаружения составило 90:1, среднеквадратичное отклонение не превышало 2%.

Экспериментально устанавливали достоверную полноту извлечения из подготовленных модельных проб почвы в 4 точках по диапазону линейности определяемых концентраций, а также на уровне, в 50 раз превышающем верхнюю границу градуировки. Средний уровень восстановления действующего вещества из матриц колебался от 75 до 107%, в зависимости от типа почвы, при этом относительные стандартные отклонения составляли менее 9%. Наиболее трудоёмким для подготовки проб стал чернозём, так как экстракт содержал большое количество взвешенных частиц и требовал дополнительной стадии фильтрации.

Предложенный способ подготовки образцов почвы лаконичен, использование небольших объёмов растворителей, отсутствие стадии дериватизации перед анализом позволяет экономить время и трудозатраты.

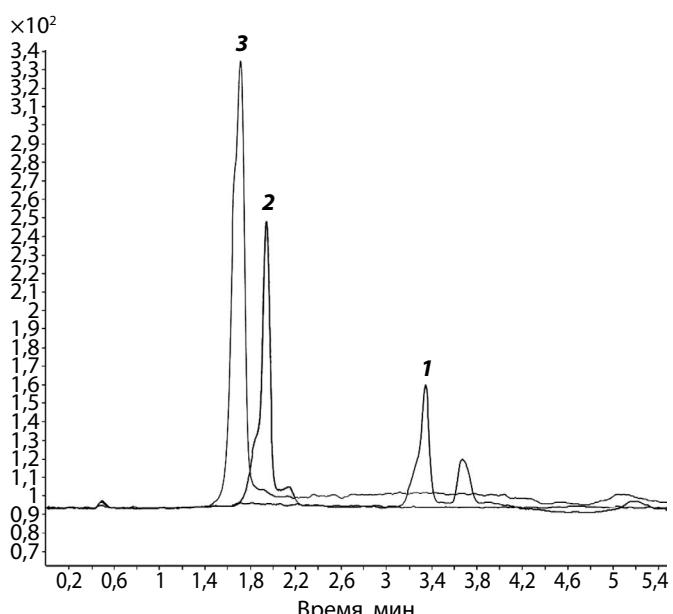
Достигнутый нижний предел количественного определения МЦПА в почве разработанным методом составляет 0,001 мг/кг.

Обсуждение

С установлением ПДК в почве для МЦПА на уровне 0,003 мг/кг (м.-в.), существующие официальные метрологически аттестованные методы – МУК 4.1.2666–10 «Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии» (ФР.1.31.2010.07446) и «Количественный химический анализ продукции растительного происхождения и почв. Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии» (ФР.1.31.2010.07610) не являются актуальными в части обеспечения контроля МЦПА на уровне установленной величины ПДК.

Потребность в проведении мониторинговых исследований МЦПА требует обеспеченности методами контроля, в частности методом определения действующего вещества в почве. Тенденции мирового сообщества направлены на использование последних достижений в области оборудования, материалов и методов. Переход аналитиков от контроля данного гербицида методом ГЖХ с электронозахватным детектором (ЭЗД) или МС-детектором в пользу метода ВЭЖХ-МС/МС объясним существенным сокращением времени и трудозатрат [12]. Возможность проведения анализа сразу после экстракции и очистки, без проведения процедуры превращения вещества в летучий метиловый эфир, выводит методы высокоэффективной жидкостной хроматографии на первый план для контроля таких действующих веществ.

Ориентируясь на опыт зарубежных коллег, акцент был сделан на двух, наиболее приемлемых экстрагентах для МЦПА из почвы – это смесь ацетон-вода-уксусная кислота и гидроксид натрия. В результате проведённой работы сочетание щелочной экстракции различных видов почв, отличающихся по составу, с последующей твёрдофазной экстракцией на концентрирующих патронах, позволило получить приемлемые результаты по извлечению МЦПА, поэтому было взято за основу разработки. Важную роль сыграла простота в исполнении такой подготовки и минимальный расход растворителей. Подбор концентрации раствора гидроксида натрия был определён экспериментальным путём. Повышение концентрации экстракционного раствора более 0,01 моль/л оказалось не целесообразным, так как приводило к замет-



Хроматограмма градуировочного раствора МЦПА с концентрацией 0,001 мкг/см³: **1** – ПФ: А – 0,05% муравьиная кислота в воде, Б – метанол; **2** – ПФ: А – 0,05% формиат аммония в воде, Б – ацетонитрил; **3** – ПФ: А – 0,1% формиат аммония в воде, Б – ацетонитрил. Градиент: от 100% компонента А (0 мин, старт) до 60% компонента А (1,0 мин), до 30% компонента А (2,0 мин), до 20% компонента А (3,0 мин), 100% компонента Б (4 мин), до 100% компонента А (5,5 мин, финиш).

Chromatogram of the MCPA calibration solution with a concentration of 0.001 µg/cm³: **1** – Mobile phase: A – 0.05% formic acid in water, B – methanol; **2** – Mobile phase: A – 0.05% ammonium formate in water, B – acetonitrile; **3** – Mobile phase: A – 0.1% ammonium formate in water, B-acetonitrile. Gradient: from 100% component A (0 min, start) to 60% component A (1.0 min), to 30% component A (2.0 min), to 20% component A (3.0 min), 100 % component B (4 min), up to 100% component A (5.5 min, finish).

ному уменьшению площади пика на хроматограмме и, соответственно, меньшему извлечению пестицида из пробы.

Опираясь на публикации [13–15] и результаты собственной оптимизации 2-метил-4-хлорфеноксикусной кислоты, были подобраны оптимальные масс-переходы для идентификации действующего вещества: количественный переход 199→141, подтверждающий 201→143. Материнские ионы выбраны, основываясь на присутствии 2 стабильных изотопов хлора с молекулярными массами 35 и 37. Однако такой подход привел к получению двух пиков на хроматограмме при использовании наиболее распространенной подвижной фазы: компонент А – вода, подкисленная муравьиной или уксусной кислотой, компонент Б – ацетонитрил или метанол и в градиентном режиме элюирования.

В работах [13–15] в качестве компонента по-движной фазы используется фосфатный или аммиачный буфер. Процесс подбора подходящего буфера для нашего оборудования и условий показал, что использование именно формиатного буфера (0,05% формиат аммония в воде) с органической ацетонитрильной фазой позволило собрать пики в один, но потребовало дальнейшей корректировки концентрации формиата аммония и подбора градиентного режима.

Опытным путём была определена оптимальная концентрация формиатного буфера и скорректирован режим элюирования. Подбор условий анализа проиллюстрирован на рисунке.

Экспериментально подобранные компоненты подвижной фазы и режим элюирования позволили получить приемлемый интегрируемый пик для детектирования аналита.

Ограничения исследования. Разработка проводилась с использованием имеющихся в распоряжении лаборатории стандартных образцов почв трёх типов.

Заключение

Разработанный метод «Определение остаточных количеств МЦПА в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» на данный момент имеет свидетельство об аттестации. Методика дополнила базу аналитических методов в части контроля почв и обеспечивает определение действующего вещества на уровне $1/3$ от величины ПДК.

Использование в качестве модельных проб образцов почвы с различным составом и размером частиц, показывает универсальность метода и возможность применения для анализа почв из различных областей и регионов. В дальнейшем разработанная методика послужит важным инструментом контроля гербицида МЦПА в микро- и следовых количествах при проведении мониторинговых исследований почв на территории Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Hiller E., Khun M., Zemanova L., Bartal M. Investigation of the retention and release of the herbicide MCPA by soils and potential environmental impact to groundwater quality. *Slovak Geol. Mag.* 2006; 12(1): 11–6.
- Bojanowska-Czajka A., Drzewicz P., Kozyra C., Nałęcz-Jawecki G., Sawicki J., Szostek B., Trojanowicz M. Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by γ -radiation for environmental protection. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2006; 65: 265–77. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.07.015>
- FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. MCPA: Available at: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/61b89408-9e8c-4fb2-8a57-40ac61c00dfa/content> (Accessed 22 July 2024)
- PPDB: Pesticide Properties DataBase. Available at: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/427.htm> (Accessed 22 July 2024)
- Kobylecka J., Ptaszynski B., Rogaczewski R., Turek A. Phenoxyalkanoic acid complexes. Part I. Complexes of lead(II), cadmium(II) and copper(II) with 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA). *Thermochimica Acta.* 2003; 407: 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00287-9)
- Costa C., Maia S., Silva P., Garrido J., Borges F., Garrido E.M. Photostabilization of Phenoxyacetic Acid Herbicides MCPA and Mecoprop by Hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *International Journal of Photoenergy.* 2013; 4: 8. <https://doi.org/10.1155/2013/542783>
- Hiller E., Khun M., Zemanova L., Jurkovic L., Bartal M. Laboratory study of retention and release of weak acid herbicide MCPA by soils and sediments and leaching potential of MCPA. *Plant, Soil and Environment.* 2006; 52(12): 550–8. <https://doi.org/10.17221/3546-PSE>
- Haberhauer G., Pfeiffer L., Gerzabek M.H. Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2000; 48: 3722–7. <https://doi.org/10.1021/jf9912856>
- Thorstensen C.W., Lode O., Eklo O.M., Christiansen A. Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in Reference Soils from Norway. *Journal of Environmental Quality.* 2001; 30(6): 2046–52. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.2046>
- Pozo O., Pitarch E., Sancho J.V., Hernandez F. Determination of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its main metabolite, 4-chloro-2-methylphenol in water and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 2001; 923(1–2): 75–85. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)01006-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)01006-8)
- Rahemi V., Garrido J.M., Borges F., Brett C.M., Garrido E.M. Electrochemical sensor for simultaneous determination of herbicide MCPA and its metabolite 4-chloro-2-methylphenol. Application to photodegradation environmental monitoring. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015; 22(6): 4491–9. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3693-y>
- Cai K., Zhang Y.-P., Bhadury P.S., Lin B., Hu D.-Y., Xu W. Derivatization and Determination of MCPA in Soil by GC. *Chromatographia.* 2010; 72(9): 933–9. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1737-0>
- Thorstensen C.W., Christiansen A. Determination of bentazone, dichlorprop, and MCPA in different soils by sodium hydroxide extraction in combination with solid-phase preconcentration. *J. Agric Food Chem.* 2001; 49(9): 4199–202. <https://doi.org/10.1021/jf0104415>
- Analytical method for 2,4-DP-p, 2,4-D, 2,4-DB, MCPA, MCPB, Mecoprop-p and their 2-EHs in soil. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/der_-phenoxy_in_soil_-_mrld_49775206.pdf (Accessed 22 July 2024)
- Chin-Kai Meng. Determination of Pesticides in Water by SPE and LC/MS/MS in Both Positive and Negative Ion Modes. Agilent Technologies, Inc. 2008. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-5320EN.pdf> (Accessed 22 July 2024)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гречина Марина Сергеевна, научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Московская область, г. Мытищи, Россия. E-mail: grechina.ms@fncg.ru

Белицкая Виктория Васильевна, младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Московская область, г. Мытищи, Россия. E-mail: grechina.ms@fncg.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Marina S. Grechina, Researcher at the Department of Analytical Control Methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Rospotrebnadzor, 141014, Moscow region, Mytishchi, Russian Federation, Scopus Author ID: 57203791606, <https://orcid.org/0000-0003-3324-5090> E-mail: grechina.ms@fncg.ru

Victoria V. Belitskaya, Junior Researcher at the Department of Analytical Control Methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Rospotrebnadzor, 141014, Moscow region, Mytishchi, Russian Federation, Scopus Author ID 57203779304, <https://orcid.org/0000-0002-7715-3238> E-mail: belitskaya.vv@fncg.ru