

УДК 613.15: 543.42

**ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА TENAX-TA
ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
СПИРОКСАМИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ**

Курпединов К.С., Артемова О.В., Егорченкова О.Е.

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора,
Мытищи, Московская область, Россия

Воздух является возможной средой для распространения химических веществ, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на население, загрязняя не только аграрные территории, но и отдаленные районы, в том числе городские.

В работе представлены результаты исследований по валидации метода измерения содержания в атмосферном воздухе системного фунгицида спироксамина, относящегося к химическому классу морфолинов и обладающего лечебным, защитным и искореняющим эффектом.

Цель исследования - валидация метода измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе с применением сорбента Tenax-TA и идентификация вещества методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Материалы и методы. Для концентрирования вещества использованы сорбционные трубки «ORBO™-402», заполненные пористым гидрофобным полимерным сорбентом Tenax-TA на основе 2,6-дифенил-п-фенилоксида. Экстракцию вещества с трубок выполняли ацетоном. Количественный анализ осуществляли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (электронная ионизация) в режиме регистрации выбранных ионов (SIM).

Результаты. Средняя полнота извлечения при анализе модельных проб с внесением вещества по диапазону определяемых концентраций составила - 98% при среднем квадратичном отклонении – 7,7%. Валидированный метод обеспечил низкий уровень количественной идентификации – 0,001 мг/м³ при аспирации 10 дм³ атмосферного воздуха. Суммарная погрешность измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе составила 19%.

Разработанный метод апробирован в Московской области в натурных исследованиях при определении экспозиционных уровней спироксамина в пробах атмосферного воздуха в пределах санитарного разрыва, отобранных при штанговом опрыскивании полевых культур (ячменя и картофеля).

Ключевые слова: фунгициды, спироксамин, атмосферный воздух, сорбционные трубки «ORBO™-402», сорбент Tenax-TA, газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

Для цитирования: Курпединов К.С., Артемова О.В., Егорченкова О.Е. Применение сорбента Tenax-TA для масс-спектрометрического измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе. Медицина труда и экология человека. 2023:193-204.

Для корреспонденции: Курпединов Кирилл Сергеевич, младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, e-mail: kurpedinovks@fferisman.ru.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2023-10315>

APPLICATION OF TENAX-TA SORBENT FOR MASS-SPECTROMETRIC MEASUREMENT OF SPIROXAMINE CONCENTRATIONS IN ATMOSPHERIC AIR

Kurpedinov K.S., Artemova O.V., Egorchenkova O.E.

The F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene of the Federal Service of Surveillance in the Sphere of Consumer Rights Protection and Human Welfare, Mytishchi, Moscow Region, Russia

Air is a possible environment for the spread of chemicals that can have an adverse effect on the population, polluting not only agricultural territories, but also remote areas, including urban ones.

The paper presents the results of studies on the validation of a method for measuring the content in atmospheric air of the systemic fungicide spiroxamine, which belongs to the chemical class of morpholines, which has a curative, protective and eradicating effect.

The aim of the research was to validate the method of measuring spiroxamine concentrations in atmospheric air using Tenax-TA sorbent and identification of the substance by gas-liquid chromatography with mass spectrometric detection. **Materials and methods.** To concentrate the substance, sorption tubes "ORBOTM-402" filled with a porous hydrophobic polymer sorbent Tenax-TA based on 2,6-diphenyl-p-phenyloxide were used. Extraction of the substance from the tubes was performed with acetone. Quantitative analysis was carried out by gas chromatography with mass spectrometric detection (electron ionization) in the mode of registration of selected ions (SIM).

Results. The average completeness of extraction in the analysis of model samples with the introduction of a substance over the range of determined concentrations was 98% with a standard deviation of 7.7%. The validated method provided a low level of quantitative identification of 0.001 mg/m³ with aspiration of 10 dm³ of atmospheric air. The total error in measuring the concentrations of spiroxamine in the atmospheric air was 19%.

The developed method was tested in the Moscow region in field studies when determining the exposure levels of spiroxamine in atmospheric air samples within the sanitary gap selected during rod spraying of field crops (barley and potatoes).

Keywords: fungicides, spiroxamine, atmospheric air, «ORBOTM-402» sorption tubes, Tenax-TA sorbent, gas-liquid chromatography with mass spectrometric detection.

For citation: Kurpedinov K.S., Artemova O.V., Egorchenkova O.E. Application of tenax-ta sorbent for mass-spectrometric measurement of spiroxamine concentrations in atmospheric air. *Occupational Health and Human Ecology.* 2023:193-204.

For correspondence: Kirill S. Kurpedinov, Junior researcher of an analytical control methods; E-mail: kurpedinovks@fferisman.ru

Financing: the study had no financial support.

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

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2023-10315>

Использование пестицидов в сельском хозяйстве – одна из причин загрязнения объектов окружающей среды. Мировое использование пестицидов в сельском хозяйстве в 2020 году достигло 2,6 миллиона тонн, что почти вдвое превышает показатели 1990 года [1].

В рамках регистрации новых фунгицидных препаратов на основе спироксамина 8-третбутил-1,4-диокса Spiro[4,5]декан-2-ил-метил(этил) (пропил) амин (IUPAC) были проведены гигиенические исследования оценки условий труда при обработке зерновых культур и картофеля. Данное соединение, относящееся к классу морфолинов, показало положительные результаты в борьбе с мучнистой росой [2, 3].

Поскольку существующие в Российской Федерации официальные методы не обеспечивают контроль измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе в соответствии с установленным ориентировочным безопасным уровнем воздействия (ОБУВ) – 0,003 мг/м³ [4], появилась необходимость в создании (валидации) нового надежного метода анализа с применением современных высокоточных средств измерения.

Обеспечение безопасного применения спироксамина на территории Российской Федерации не представлялось возможным без разработки эффективных профилактических мероприятий, опирающихся на определении уровней содержания данного вещества в атмосферном воздухе [5].

Скорость и объем выбросов в атмосферу во время применения пестицидных препаратов зависит от способа обработки, метеорологических факторов, а также физико-химических свойств входящих в состав препаратов действующих веществ [6]. В атмосфере органические вещества могут находиться либо в газообразной (пары), либо в дисперсной фазе (аэрозоль), установление их агрегатного состояния определяет способ отбора проб воздушной среды [7].

Выбор подходящего сорбента играет решающую роль для получения достоверной информации о содержании химических веществ в атмосферном воздухе. Для поглощения паров и аэрозолей химических веществ при отборе проб воздушной среды долгое время использовались бумажные фильтры высокой плотности, совмещенные с фильтрами из пенополиуретана. Однако в последние годы стали активно применяться эффективные и удобные в эксплуатации пробоотборные сорбционные трубки, содержащие различные сорбенты [8].

Для высокочувствительного измерения веществ в атмосферном воздухе недостаточно использовать метод газовой хроматографии с применением селективных детекторов. В настоящее время масс-спектрометрический анализ является самым надежным способом не только для измерения предельно низких концентраций пестицидов, но и для их достоверной идентификации [9].

Анализ структуры и физико-химических свойств исследуемого вещества [10], а также изучение литературных источников [11, 12], показали, что для решения поставленной задачи приемлем метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Цель исследования – валидация метода измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе с применением сорбционных трубок, содержащих сорбент Tenax-TA, с последующей идентификацией вещества методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Материалы и методы

Реактивы, материалы. Ацетон особо чистый (99,9 %) фирмы «Fisher Chemical», Великобритания; (99,8 %) фирмы «PanReac», Испания; гелий газообразный высокой чистоты фирмы «Линде Газ Рус», Россия; пробоотборные трубки «ORBO™-402 Tenax» (кат. № 20832-U) фирмы SUPELCO, США.

Объект исследования. Атмосферный воздух.

Приготовление градуировочных растворов. Аналитический стандартный образец спироксамина (содержание основного компонента 97,4 %, CAS.№.1181 34-30-8) фирмы «Bayer CropScience», Германия. Раствор спироксамина с концентрацией 100 мкг/см³, раствор для внесения в модельные пробы 1,0 мкг/см³, а также рабочие градуировочные растворы (0,005-0,050 мкг/см³) готовились разбавлением ацетоном. Приготовленные рабочие растворы хранились не более 14 дней в холодильнике при температуре + (2-6) °С.

Подготовка образцов. Концентрирование спироксамина из атмосферного воздуха осуществляли с применением пробоотборного устройства (аспиратор воздуха «ПУ-4Э» исполнение 1, ЗАО «Химко», Россия) на сорбционные трубки «ORBO™-402» со скоростью аспирации 2 дм³/мин при отборе 10 дм³ атмосферного воздуха.

Для извлечения вещества с сорбента проводили трехкратную экстракцию 20 см³ ацетона под действием ультразвука в течение 10 минут. Полученный экстракт объединяли и упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе (температура бани <35 °С). Для измерения вещества на уровне установленного нижнего предела количественного определения сухой остаток растворяли в 2 см³ ацетона.

Условия измерений. Для измерения содержания спироксамина использовали газовый хроматограф «Agilent 6890N» с масс-селективным детектором «Agilent 5975C». Для хроматографического разделения применяли 30-метровую капиллярную колонку HP-5MS (Agilent Technologies, США) с внутренним диаметром и толщиной пленки неподвижной фазы (5% - фенил, 95% - диметилполисилоксан), равными 0,25 мм и 0,25 мкм соответственно.

Масс-спектрометрический анализ осуществляли сканированием положительно заряженных масс-ионов, полученных в результате фрагментации ионизированных электронами *цис*- и *транс*-изомеров спироксамина (энергия электронов 70 эВ). Температура источника ионов - 230 °С, квадруполя - 150 °С, переходной камеры - 280 °С. Для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров спироксамина был использован режим регистрации выбранных ионов (SIM) с отношением масса/заряд (*m/z*), дающих в масс-спектре максимальную интенсивность спектральных полос: 100 (количественный расчет), 126, 198. На рисунке 1 проиллюстрирована предлагаемая схема фрагментации, которая наглядно подтверждает принадлежность спироксамину выбранных масс-ионов.

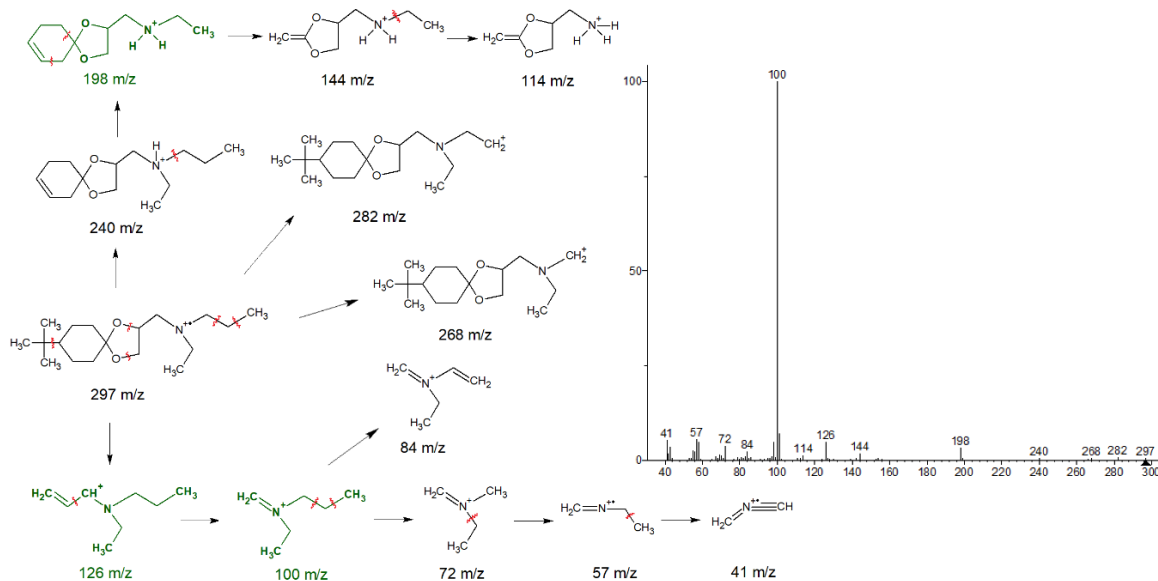


Рис. 1. Масс-спектр и предлагаемая схема фрагментации спироксамина при электронной ионизации

Figure 1. Mass spectrum and proposed scheme for the fragmentation of spiroxamine by electron ionization

В качестве подвижной фазы для хроматографирования использован гелий, ввод в испаритель без деления потока (splitless), поток в колонке - 1,3 см³/мин. Температурный режим термостата колонки: 120 °С (2 мин), нагрев 10 °С/мин до 220 °С (2 мин), нагрев 20 °С/мин. до 270 °С (выдержка 3 мин).

Линейный диапазон детектирования суммы изомеров: 0,005-0,050 нг.

Результаты. Для измерения спироксамина на уровне 0,001 мг/м³ через сорбционные трубки «ORBO™-402» с объемным расходом 1-2,0 дм³/мин отобрали 10 дм³ воздуха. Отбор воздушной среды выполнен в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ 17.23.01-86 [13]. Для экстракции вещества с поверхности сорбента использовали ацетон.

Спироксамин состоит из 2 диастереоизомеров (рис. 2), которые формируют на хроматограмме два близких по площади симметричных пика [14]. Количественное измерение вещества в пробах атмосферного воздуха выполнено на основе построенных градуировочных характеристик зависимости площадей пиков от концентрации *цис*- и *транс*-изомеров спироксамина в ацетоне.

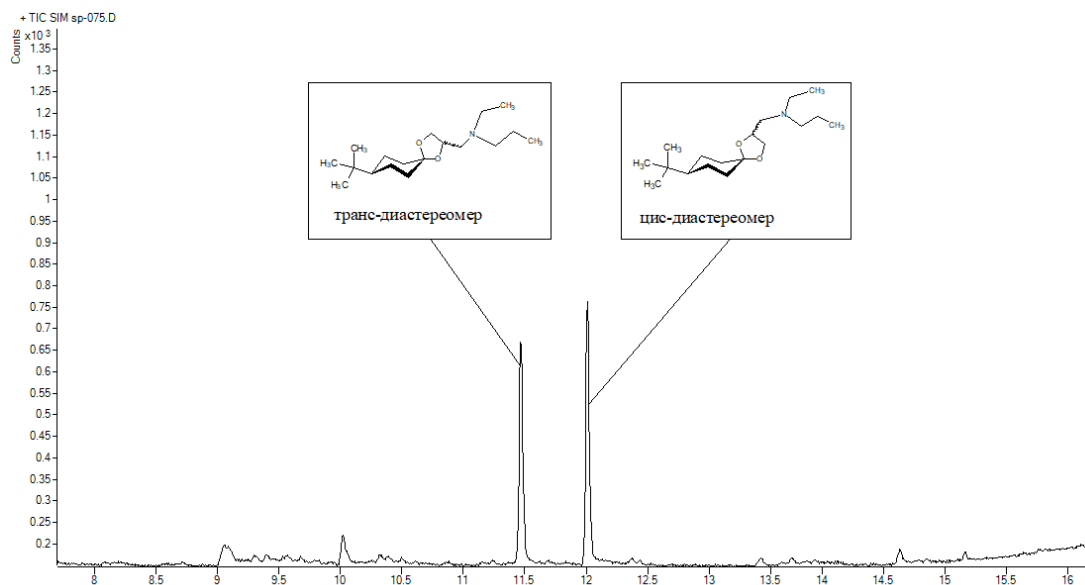


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного раствора спироксамина с концентрацией - $0,005 \text{ мкг/см}^3$

Figure 2. Chromatogram of the calibration solution of spiroxamine with a concentration of - $0.005 \text{ }\mu\text{g/cm}^3$

Градуировочные графики линейной зависимости площадей пиков *цис*- и *транс*-изомеров от концентрации в ацетоне построены в диапазоне $0,005\text{-}0,050 \text{ мкг/см}^3$, среднеквадратичное отклонение – $7,2\%$, коэффициенты корреляции – более $0,99$. Для концентрации спироксамина, равной $0,005 \text{ мкг/см}^3$, соотношение сигнал-шум для *цис*-изомера составило $16:1$; для *транс*-изомера – $19:1$.

Нижний предел измерения каждого изомера спироксамина в анализируемом объеме пробы – $0,0025 \text{ нг}$.

Среднее значение полноты извлечения по диапазону измеряемых концентраций составило $98,2\%$ при среднем квадратичном отклонении $7,7\%$. Суммарная погрешность валидированного метода измерения концентраций спироксамина в атмосферном воздухе не превысила 25% [15].

Экспериментально установлено, что экспонированные сорбционные трубки «ORBOTM-402» с нанесением спироксамина на пористый полимерный сорбент Tenax-TA могут храниться в холодильной камере не более 10 дней при температуре $+2\text{-}6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результатом проведенных исследований являются методические указания по измерению концентраций спироксамина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии (МУК 4.1. 3760-20).

При аспирации 10 дм^3 воздуха валидированный метод обеспечивает низкий уровень измерения ($0,001 \text{ мг/м}^3$), который в 3 раза ниже величины установленного норматива.

Обсуждение. Рассчитанное с учетом давления паров ($9,7 \text{ мПа}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$) и массы молекулы ($297,5 \text{ г/моль}$) значение летучести ($1,27 \text{ мг/м}^3$) определяет нахождение спироксамина в атмосферном воздухе в виде паров и аэрозоля.

При подборе адсорбирующего материала для концентрирования вещества из атмосферного воздуха предпочтение было отдано пористым полимерным сорбентам,

которые успешно используются для улавливания органических веществ из воздушной среды [16, 17].

Так как молекула спироксамина является слабо полярной, для ее улавливания из воздушной среды необходим сорбент, который будет адсорбировать вещество на своей гидрофобной поверхности без проникновения на большую глубину в микросферы, что обеспечит его быстрое элюирование органическим растворителем.

Согласно анализу литературных источников [18, 19], для извлечения спироксамина из атмосферного воздуха были выбраны неполярные полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола (ХАД-2) и 2,6-дифенил-п-фениленоксида (Тенах-ТА) [20], структура которых наглядно проиллюстрирована на рисунке 3.

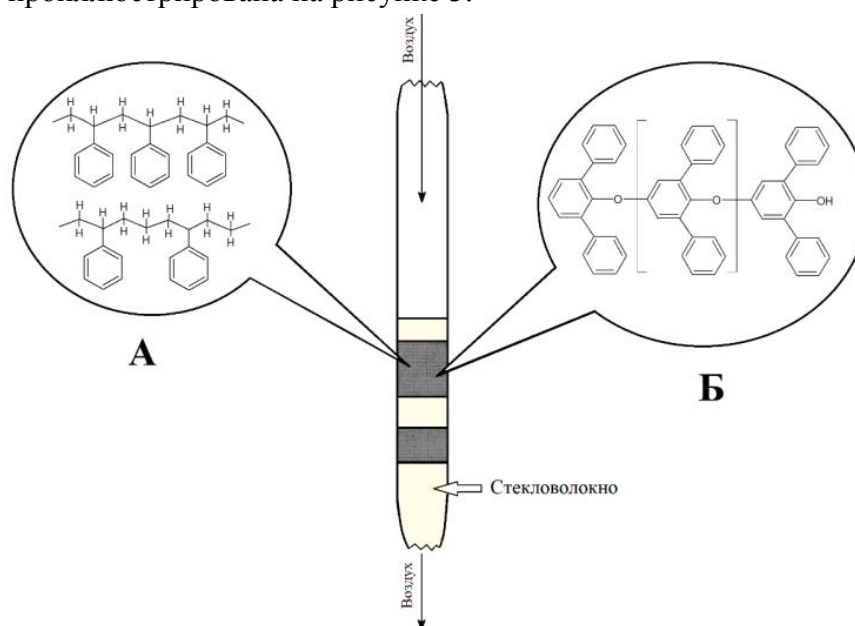


Рис. 3. Стандартные пробоотборные трубки с сорбентом для десорбции растворителем: А – сорбент ХАД-2 (стирол и дивинилбензол), Б – Тенах-ТА (2,6-дифенил-п-фенилоксид)
Figure 3. Standard sampling tubes with a sorbent for solvent desorption: А – XAD-2 sorbent (styrene and divinylbenzene), В – Tenax-TA (2,6-diphenyl-p-phenyl oxide)

Сорбционные трубки ORBO-44, заполненные смолой (ХАД-2) на основе гидрофобного сополимера дивинилбензола и стирола, характеризующегося большой удельной поверхностью, равной $300 \text{ м}^2/\text{г}$, широко используются для анализа веществ с молекулярной массой до 200 г/моль . К сожалению, данный тип сорбента оказался неэффективным, потери вещества достигали 45%, а также при хроматографировании наблюдалась интерференция пиков коэкстрактивных с поверхности сорбента веществ.

Сорбент Тенах-ТА (сорбционные трубки «ORBOTM-402») гидрофобен, не поглощает влагу из воздуха, характеризуется удельной поверхностью, равной $35 \text{ м}^2/\text{г}$ и позволяет выполнять десорбцию веществ с поверхности с применением органических растворителей. Тенах-ТА отличается высокой степенью чистоты с минимальным количеством примесей (рис. 4), поэтому широко используется в различных исследованиях по измерению концентраций загрязнителей в атмосферном воздухе [21, 22].

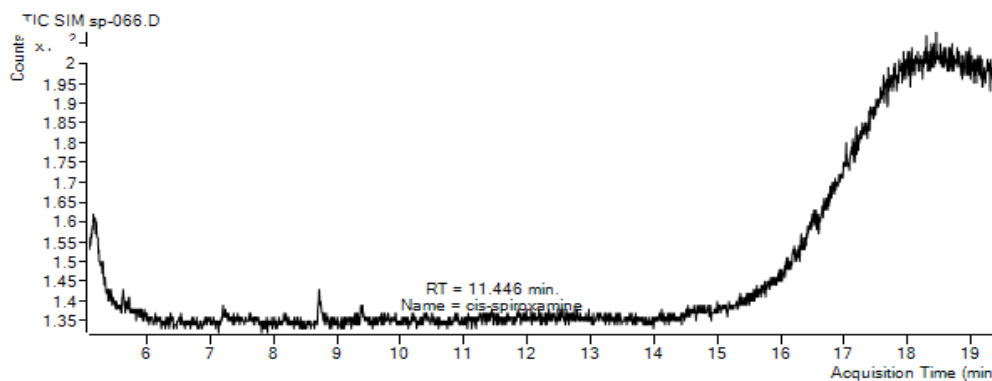


Рис. 4. Хроматограмма экстракта неэкспонированной пробоотборной системы (сорбционная трубка ORBO™-402, заполненная Tenax-TA)

Figure 4. Chromatogram of an extract from an unexposed sampling system (ORBO™-402 sorption tube filled with Tenax-TA)

Использование сорбционных трубок с сорбентом Tenax-TA позволило эффективно улавливать спироksamин из воздушной среды с приемлемым проскоком при аспирации и допустимой полнотой извлечения.

Созданный метод апробирован при проведении гигиенических исследований в Московской области в период регистрационных испытаний для оценки экспозиционных уровней в пробах атмосферного воздуха, отобранных при наземном штанговом опрыскивании полевых культур (ячменя и картофеля) препаратами (содержание действующего вещества 300 г/л и 150 г/л) с нормой расхода 1,0 и 1,2 л/га и через три дня после обработки.

При аспирации 20 дм³ атмосферного воздуха, отобранного на расстоянии 50-300 м от участка обработки, спироksamин не выявлен на уровне установленного нижнего предела количественного определения – 0,001 мг/м³. Отсутствие спироksamина в атмосферном воздухе свидетельствует о безопасности данного фунгицида для населения и объектов окружающей среды.

Заключение. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность сорбента Tenax-TA при отборе проб атмосферного воздуха для измерений концентраций спироksamина на уровне 0,001 мг/м³ методом капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Валидированный метод обеспечивает контроль содержания спироksamина в атмосферном воздухе и может быть использован в научных исследованиях при выполнении работ по оценке риска, а также для доказательства отсутствия неблагоприятного воздействия препаратов на основе спироksamина на население и окружающую среду.

Список литературы:

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Pesticides Use, [дата обращения 10.03.2023]. [Электронный ресурс]. Доступно по: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>.

2. Нищук Д.С., Ляпунова О.Ф., Жижина Е.Ю., Голубцов Д.Н., Фролов А.И. Эффективность фунгицидов против септориоза на озимой пшенице. Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2022. Т. 15. № 3 (74). с. 79-86.
3. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. ООО «Издательство Листерра». 20215. Выпуск 25. с. 261-262.
4. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». 2021.
5. МУ 1.2.3017-12. Оценка риска воздействия пестицидов на работающих. 2012.
6. Gil, Y., Sinfort, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmos. Environ.* 2005; 39: 5183-5193. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.05.019.
7. ГОСТ Р ИСО 16000-1-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 1. Отбор проб. Общие положения. М. Стандартинформ. 2007.
8. Josephine Al-Alam, Marine Navy, Housseynou Ba, Cuong Pham-Huu, Maurice Tillet. Passive air samplers based on ceramic adsorbent for monitoring of organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in outdoor air. *Environmental Technology & Innovation*; 2020. Volume 20, 101094. DOI:10.1016/j.eti.2020.101094.
9. J A Turner. A World Compendium the Pesticide Manual eighteenth edition. British Crop Production Council. January 1; 2018. с. 1067-1069.
10. Claude Schumer 1, Elodie Mothiron, Brice MR Appenzeller, Anne-Laure Rizet, Robert Wennig, Maurice Millet. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environ Pollut.* 2010 Feb; 158(2): 576-84. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.08.019.
11. K. Martin S, Dévier M-H, Cruz J, Duporté G, Barron E, Gaillard J, Le Menach K, Pardon P, Augagneur S, Flaud P-M, Villenave É, Budzinski H. Passive Sampling as a Tool to Assess Atmospheric Pesticide Contamination Related to Vineyard Land Use. *Atmosphere.* 2022; 13(4):504. DOI:10.3390/atmos13040504.
12. МУК № 1824-03 «Методические указания по измерению концентраций спироксамина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии». Сборник «Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды»; 2007. с. 208-217.
13. ГОСТ 17.23.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов». 1987.
14. Etzel, W.A.; Gau, W.; Kramer, W.; Stelzer, U.; Weissmuller, J. Assignment of the stereochemistry of spiroxamine by two-dimensional NMR spectroscopy and stereoselective chemical synthesis. *Magnetic Resonance in Chemistry.* 1998; 36(1): 64-68.
15. Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. Постановление Правительства Российской Федерации от 16.11.2020 № 1847.
16. Павлюк М.А., Ануфриев О.Н., Понаморева Т.С. Сорбционные трубки Терах-ТА как эффективный инструмент при выполнении анализа воздушной среды методом газовой хроматографии. *Известия ТулГУ. Естественные науки.* 2016. 4: 75-82.
17. А. В. Пирогов, Е. С. Маркова, В. Ю. Ананьев. Пассивные сорбенты на основе углеродных материалов и их сравнение для оценки нефтегазоносности пород. *Журнал аналитической химии*; 2021. Т. 76 (10): 876-889.

18. С.М. Лещев, А.Н. Черновец, А.В. Каплин, В.А. Винарский, Р.А. Юрченко. Сравнительная характеристика сорбционной способности неподвижных хроматографических фаз по отношению к летучим веществам различной природы. Вестник БГУ. № 2; 2012.
19. Caroline Rueppel, Bruce M. Appenzeller maurice Millet. Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA passive tubes. Talanta Volume 131, January 2015; с. 309-314. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.098.
20. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. 6-е изд. Москва: Лаборатория знаний, 2020. с. 127-128.
21. Bin Wang, Zhaoxia Jin, Xiaoyi Xu, Hang Zhou, Xuewen Yao, Fang ying Ji. Effect of Tenax addition amount and desorption time on desorption behaviour for bioavailability prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons. Science of The Total Environment. Volume 651, Part 1, 2019; с. 427-434. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.097.
22. Alexandre Sonnette, Maurice Millet, Ruben Ocampo, Laurent Alleman & Patrice Coddeville. Tenax-TA Spiking Approach of Thermal Desorption Coupled to GC-MSMS for the Quantification of PAHs in Indoor Air and Dust, Polycyclic Aromatic Compounds. Polycyclic Aromatic Compounds. Volume 37, 2017, с. 170-177. DOI:10.1080/10406638.2016.1253594.

References:

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Pesticides Use, [cited 03/10/2023]. [Internet]. Available from: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>.
2. Nishchuk D.S., Lyapunova O.F., Zhizhina E.YU., Golubkov D.N., Frolov A.I. *Effektivnost' fungicidov protiv septorioza na ozimoj pshenice*. [The effectiveness of fungicides against septoria on winter wheat]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. [Bulletin of Voronezh State Agricultural University]. 2022. T. 15. № 3 (74). p. 79-86. (In Russ)
3. *Spravochnik pesticidov i agrohimiKatov, razreshennyh k primeneniyu na territorii Rossijskoj Federacii*. [Directory of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation]. ООО «Izdatel'stvo Listerra». [Listerra Publishing LLC. 20215]. 2021. Vol. 25. p. 261-262 (In Russ.)
4. *SanPin 1.2.3685-21. Gigiyenicheskiye normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya*. [Sanpin 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans]. 2021 (In Russ)
5. *MU 1.2.3017-12. Otsenka riska vozdeystviya pesticidov na rabotayushchih*. [MU 1.2.3017-12. Assessing the risk of exposure to pesticides on workers]. 2012 (In Russ)
6. Gil, Y., Sinfort, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmos. Environ.* 2005; 39: 5183-5193. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.05.019.
7. *GOST R ISO 16000-1-2007. Воздух замкнутых помещений. ЧАст' 1. Отбор проб. Общечие poloZheniya*. [GOST R ISO 16000-1-2007. Air of enclosed spaces. Part 1. Sampling. General provisions]. M. Standartinform. 2007 (In Russ)
8. Josephine Al-Alam, Marine Navy, Housseynou Ba, Cuong Pham-Huu, Maurice Tillet. Passive air samplers based on ceramic adsorbent for monitoring of organochlorine pesticides,

- polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in outdoor air. *Environmental Technology & Innovation*; 2020. Volume 20, 101094. DOI:10.1016/j.eti.2020.101094.
9. J A Turner. *A World Compendium the Pesticide Manual* eighteenth edition. British Crop Production Council. January 1; 2018. p. 1067-1069.
 10. Claude Schumer 1, Elodie Mothiron, Brice MR Appenzeller, Anne-Laure Rizet, Robert Wennig, Maurice Millet. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environ Pollut.* 2010. 158(2): 576-84. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.08.019.
 11. K. Martin S, Dévier M-H, Cruz J, Duporté G, Barron E, Gaillard J, Le Menach K, Pardon P, Augagneur S, Flaud P-M, Villenave É, Budzinski H. Passive Sampling as a Tool to Assess Atmospheric Pesticide Contamination Related to Vineyard Land Use. *Atmosphere.* 2022. 13(4):504. DOI: 10.3390/atmos13040504.
 12. MUK № 1824-03 «*Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracij spiroksamina v vozduhe rabochej zony metodom gazozhidkostnoj hromatografii*». *Sbornik «Opredelenie ostatochnyh kolichestiv pesticidov v pishchevyh produktah, sel'skohozyajstvennom syr'e i ob"ektah okruzhayushchej sredy»*. [MUK No. 1824-03 "Guidelines for measuring the concentration of spiroxamine in the air of the working area by gas-liquid chromatography." Collection "Determination of residual quantities of pesticides in food products, agricultural raw materials and environmental objects"]. 2007. p. 208-217 (In Russ)
 13. GOST 17.23.01-86 «*Ohrana prirody. Atmosfera. Pravila kontrolya kachestva vozduha naseleennyh punktov*». [GOST 17.23.01-86 "Nature protection. Atmosphere. Rules for air quality control in settlements]. 1987 (In Russ.)
 14. Etzel, W.A.; Gau, W.; Kramer, W.; Stelzer, U.; Weissmuller, J. Assignment of the stereochemistry of spiroxamine by two-dimensional NMR spectroscopy and stereoselective chemical synthesis. *Magnetic Resonance in Chemistry.* 1998. 36(1): 64-68.
 15. Perechen' izmerenij, odnosyashchih'sya k sfere gosudarstvennogo regulirovaniya obespecheniya edinstva izmerenij. *Postanovlenie Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 16.11.2020 № 1847* (In Russ)
 16. Pavlyuk M.A., Anufriev O.N., Ponamoreva T.S. Sorbcionnye trubki Tenax-TA kak effektivnyj instrument pri vypolnenii analiza vozdušnoj sredy metodom gazovoj hromatografii. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki.* 2016. 4: 75-82 (In Russ)
 17. Pirogov A. V, Markova E. S., Anan'ev V. YU. *Passivnye sorbenty na osnove uglerodnyh materialov i ih sravnenie dlya ocenki neftegazonosnosti porod.* [Passive sorbents based on carbon materials and their comparison for assessing the oil and gas potential of rocks]. *Zhurnal analiticheskoj himii*; [Journal of analytical chemistry]. 2021. Vol. 76 (10): 876-889 (In Russ).
 18. Leshchev S.M., Chernovets A.N., Kaplin A.V., Vinarskiy V.A., Yurchenko R.A. *Sravnitel'naya harakteristika sorbcionnoj sposobnosti nepodviznyh hromatograficheskikh faz po otnosheniyu k letuchim veshchestvam razlichnoj prirody.* [Comparative characteristics of the sorption capacity of stationary chromatographic phases in relation to volatile substances of various nature]. *Vestnik BGU.* [BSU Bulletin]. № 2, 2012. (In Russ)
 19. Caroline Rueppel, Bruce M. Appenzeller maurice Millet. Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA passive tubes. *Talanta* Volume 131, January 2015. p. 309-314. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.098.

20. Drugov YU. S., Rodin A. A. *Gazohromatograficheskiy analiz zagryaznennogo vozduha: prakticheskoe rukovodstvo*. [Gas chromatographic analysis of polluted air: a practical guide]. 6-е изд. Москва: Laboratoriya znaniy, Issue 6, Moscow, Laboratory knowledge, 2020. p. 127-128 (In Russ)
21. Bin Wang, Zhaoxia Jin, Xiaoyi Xu, Hang Zhou, Xuewen Yao, Fang ying Ji. Effect of Tenax addition amount and desorption time on desorption behaviour for bioavailability prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of The Total Environment*. Volume 651, Part 1, 2019. p. 427-434. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.097.
22. Alexandre Sonnette, Maurice Millet, Ruben Ocampo, Laurent Alleman & Patrice Coddeville. Tenax-TA Spiking Approach of Thermal Desorption Coupled to GC-MSMS for the Quantification of PAHs in Indoor Air and Dust, Polycyclic Aromatic Compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds*. Volume 37, 2017, p. 170-177. DOI:10.1080/10406638.2016.1253594.

Поступила/Received: 31.03.2023

Принята в печать/Accepted: 18.04.2023