



УДК: [543.544+543.544.054.9+632.95.028]

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛИФОСАТА В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Е.М. Кузнецова, А.П. Гринько, кандидат хим. наук, В.Д. Чмиль, доктор биол. наук  
Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя, Киев, Украина

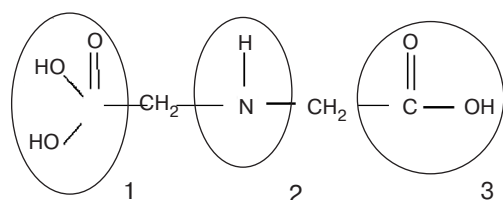
**Резюме.** У статті розглядаються методи, які використовуються для визначення залишків гліфосату — післясходового гербициду системної дії в сільськогосподарській і продовольчій сировині та харчових продуктах, пропонується розроблений метод для використання в сфері державного санітарно-епідеміологічного нагляду в Україні.  
**Ключові слова:** методи визначення, гліфосат, продукти харчування, об'єкти навколишнього середовища, гербициди, хроматографія, дериватизація

**Summary.** Methods which are utilized for determination of residues of glyphosate — post-emergence herbicide of system action in agricultural and food raw material and foodstuffs are examined in the article, and the developed method is offered for the use in the sphere of state sanitary epidemiology supervision in Ukraine.

**Keywords:** methods of determination, glyphosate, food products, environmental objects, herbicides, chromatography, derivatization.

Глифосат — N-(фосфометил)глицин (ИЮПАК) — послевсходовый, неселективный гербицид системного действия, используемый для уничтожения однолетних и многолетних сорняков на посевах и посадке многих полевых сельскохозяйственных, плодовых и citrusовых культур, на виноградниках, в лесном и городском хозяйстве, для уничтожения водных сорняков, а также для десикации листьев определенных сельскохозяйственных культур [1,2]. В Украине глифосат разрешен к применению в качестве гербицида в составе 22 формуляций на 23 сельскохозяйственных культурах и в качестве десиканта в составе 6 формуляций на 7 культурах [3].

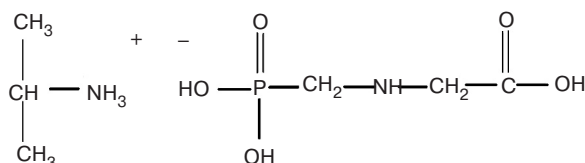
По химической природе глифосат — слабая органическая цвитерионная аминотилфосфоновая кислота:



Глифосат

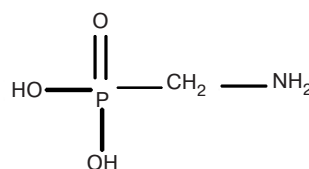
Для увеличения растворимости в формуляциях глифосат обычно находится в виде соли депротонированной аминотилфосфоновой кислоты и катиона. В большинстве торговых формуляций глифосата (Раундап, Ураган Форте и др.) в качестве

катиона используется изопропиламин. Поэтому действующее вещество большинства торговых формуляций глифосата — изопропиламинная соль глифосата:



Изопропиламинная соль глифосата

Основным метаболитом глифосата в почве, воде и растениях является аминотилфосфоновая кислота (АМФК):



Аминотилфосфоновая кислота

По химической структуре АМФК очень близка к глифосату, однако она обладает слабой токсичностью [4].

Гербицид Раундап и другие формуляции на основе глифосата широко применяются почти в 100 странах для уничтожения более чем 300 разновидностей сорняков [5]. Это и обуславливает необхо-

димось розробки методів для визначення його залишків в різних середовищах.

Фізико-хімічні властивості гербіцидів-електролітів, до яких належить глифосат, створюють особливі проблеми при розробці методів його визначення в різних матрицях. Молекула глифосату містить три фрагменти різної хімічної природи: фрагмент фосфонової кислоти (1), фрагмент вторинного аміна (2) і фрагмент карбонової кислоти (3). Сукупність цих фрагментів в молекулі призводить до того, що глифосат практично нелетучий і внаслідок своєї високої полярності нерозчиним в більшості органічних розчинників (етанол, ацетон, бензол і др.).

В складі молекул глифосату і АМФК відсутні хромофори, що робить неможливим спектральне визначення цих сполук в видимій частині спектра. Низька розчинність глифосату і АМФК в органічних розчинниках ускладнює використання більшості розповсюджених процедур дериватизації для етерифікації кислотних фрагментів молекул глифосату і АМФК або ацилювання аминних фрагментів з наступним використанням газохроматографічних детекторів. Висока розчинність глифосату і АМФК в воді (глифосат — 12 г/мл при 25°C; АМФК — 0,058 г/мл при 25 °C) і сильна адсорбція частинками ґрунту значно ускладнює процедуру вилучення глифосату і його метаболітів з різних матриць і наступну очищення отриманих екстрактів. Тому, як правило, визначення цих сполук в сільськогосподарському і продовольственому сировині і харчових продуктах — процес трудомісткий, складний і дорогостоящий.

Опубліковані методи визначення залишків глифосату [5, 6, 7] розроблені в відповідності з класичною методологією аналізу залишків пестицидів і включають наступні стадії:

- екстракція;
- очищення;
- дериватизація;
- хроматографічне розділення;
- детектування і кількісне визначення.

Розглянемо докладно окремі стадії методів визначення залишків глифосату.

### Екстракція

Перед проведенням екстракції з аналізованими пробими необхідно провести деякі підготовчі процедури, які спрямовані на підвищення ефективності вилучення аналітів з проб. Тверді проби повинні бути заморожені при додаванні сухого льоду і потім дроблені з використанням відповідного обладнання (апарати для різки, блендери і др.). Перед взяттям навески дробленої проби для екстракції дають випаритися двоокиси вугле-

да. Жидкі, порошкообразні або тонко гранульовані проби не підлягають цим процедурам.

Для екстракції глифосату і АМФК з навесок дроблених проб використовують різні типи гомогенізаторів (блендерів). Проби води перед екстракцією повинні бути відфільтровані через мембранний фільтр (розмір пор 0,22 мкм). Проби пива фільтрують через гофрованою паперовий фільтр для видалення двоокиси вуглецю.

Внаслідок того, що глифосат і його основний метаболіт АМФК характеризуються високою полярністю і високою розчинністю в воді, їх важко вилучити з аналізованих матриць органічними розчинниками. Тому для вилучення цих сполук з різних матриць використовують суміш органічних розчинників з водою. Слід підкреслити, щоб звільнити отримані екстракти від твердих суспендованих частинок, використовують, як правило, центрифугування екстрактів (центрифуга, 12000 об/хв, скляні ємкості 250 мл), а не фільтрування через різні фільтруючі матеріали. Центрифугування значно прискорює процедуру отримання екстрактів і забезпечує осадження виважених частинок в екстрактах.

Для вилучення глифосату і АМФК з водних серед використовують різні варіанти твердофазної екстракції (ТФЕ). В таблиці 1 наведено дані про деякі способи екстракції глифосату і АМФК з твердих і жидких матриць.

Аналіз даних таблиці 1 показує, що для вилучення глифосату і АМФК з твердих аналізованих матриць порівняно з сумішми органічних розчинників з водою використовується і проста вода, в частині, для екстракції фруктів і овочів [32]. Однак використання в якості екстрагентів водних розчинів хлоридоводородної кислоти, в частині 0,25 М водного розчину HCl [33], має перевагу порівняно з водою, оскільки в цьому випадку створюються умови для гідролізу можливих кон'югатів глифосату з матрицею проби (наприклад, ежевіки), що призводить до підвищення відсотка повернення аналіту.

### Очищення

При визначенні більшості пестицидів, розчинимих в органічних розчинниках, в харчових продуктах рослинного і тваринного походження однією з основних проблем при підготовці проб до аналізу є необхідність видалення з отриманих екстрактів рослинних пігментів і ліпофільних речовин, які можуть заважати кінцевому визначенню пестицидів. В аналізі водорозчинимих пестицидів, до яких належить глифосат, до цієї проблеми додається необхідність видалення з отриманих екстрактів таких коекстрактивних речовин, як крохмал і білки, які також розчинимі в во-

Таблица 1

**Условия извлечения остатков глифосата и АМФК из различных матриц**

Матрица	Анализируемый объем (вес)	Растворитель или сорбент	Литература
Вода	250 мл	Дихлорметан	[8]
Вода	25 мл	Дихлорметан / 2-пропанол	[9]
Вода	1—1,5 л	Катионит, анионит	[10]
Воды подземные и поверхностные	80 мл	Картридж Strata-X (200 мг)	[11]
Воды подземные	—	Анионит, лиганд-обмен	[12]
Воды поверхностные и сточные	500 мл	Смола Chelex 100 (Fe III)	[13]
Вода	2 л	Смола Chelex 100 (Fe III)	[14]
Пиво, хлеб, хлебные злаки, виноград, трава, сено, сахарная свекла, горох, мука	30 г 15 г (сено) 100 мл (пиво)	0,1 М HCl / дихлорметан (150 мл+50 мл) 6 М HCl (сено)	[14]
Вода речная	—	Картридж PRP-X100 (анионит)	[15]
Вода питьевая	200 мл	Aminex A-9 (K <sup>+</sup> -форма)	[16]
Рис, пшеница, капуста, томаты, лук	—	Ацетонитрил; ацетон / вода (50 мл+75 мл)	[17]
Маслины, томаты, груша	—	Вода / дихлорметан; вода	[18]
Зерновые злаки, продукты животного происхождения	—	Вода; 0,1 М HCl или 0,6 % HAc	[19]
Картофель	—	Вода	[20]
Сельскохозяйственное и продовольственное сырье и продукты переработки	2–30 г	Хлороформ / 0,1 М HCl (50 мл+150 мл)	[21]
Хлебные злаки, семена масличных культур, бобовые	—	Хлороформ / вода	[22]
Сельскохозяйственные продукты	—	Вода; ацетон (соевые бобы)	[23]
Зерно кукурузы, соя (бобы), орехи	—	Вода	[24]
Томаты	—	ТФЭ, NH <sub>2</sub> -силикагель	[25]
Хлебные злаки	—	Вода	[26]
Пшеница, рожь, ячмень, картофель, клубника, спаржа	—	Вода	[27]
Ячмень, кукуруза, овес, рис, сорго, пшеница, соя, маис, трава	—	Метанол / вода (2+1, об+об)	[28]
Стебли черники, малины	5 г	Вода / хлороформ (100 мл+50 мл)	[29]
Капуста, виноград, бобы сои	30 г	Хлороформ / 0,1 М HCl (50 мл+150 мл)	[30]
Ячмень, горох, лен, соя, пшеница, белые бобы, чечевица	6 г	Вода / хлороформ (250 мл+50 мл)	[31]

## Способы очистки экстрактов, содержащих глифосат и АМФК

Матрица	Способ очистки	Литература
Вода	АОХ*	[8]
Вода	АОХ и КОХ**	[10]
Воды поверхностные и сточные	АОХ (AG 1x8)	[13]
Вода	АОХ (AG 1x8, Cl <sup>-</sup> -форма)	[14]
Пиво, хлеб, хлебные злаки, виноград, сахарная свекла, горох, мука	АОХ (AG 1x8, Cl <sup>-</sup> -форма)	[14]
Вода речная	КОХ	[15]
Рис, пшеница, капуста, томаты, лук	ODS-картридж (Isolute C <sub>18</sub> ); АОХ (AG 1x8, HAc <sup>-</sup> -форма)	[17]
Зерновые злаки, продукты животного происхождения	КОХ	[19]
Сельскохозяйственное и продовольственное сырье, продукты переработки	АОХ (AG 1x8, Cl <sup>-</sup> -форма)	[21]
Хлебные злаки, семена масличных культур, бобовые	АОХ и КОХ	[22]
Сельскохозяйственные продукты	Двойная система из линии картриджей (октадецил-силикагель и катионо-обменный силикагель)	[23]
Зерно кукурузы, соя, орехи	КОХ	[24]
Томаты	АОХ (силикагель SAX)	[25]
Хлебные злаки	C <sub>18</sub> -картридж	[26]
Пшеница, рожь, ячмень, картофель, клубника, спаржа	Колонка AX/Corasil Bondapack	[27]
Ячмень, кукуруза, овес, рис, сорго, пшеница, соя, маис	АОХ (A-101 Д, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -форма); Древесный уголь Darco G-60	[28]
Стебли черники, малины	Древесный уголь Darco G-60; КОХ (Dowex 50 W-x8, H <sup>+</sup> -форма)	[29]
Капуста, виноград, бобы сои	КОХ (Chelex 100 (Fe III) и АОХ (AG 1x8))	[30]
Ячмень, горох, лен, соя, пшеница, белые бобы, чечевица	КОХ (CX) и АОХ (AX)	[31]
Фрукты, овощи	КОХ	[32,33]
Черника, клубника	ГПХ*** и КОХ	[34]

\*АОХ — анионообменная хроматография; \*\*КОХ — катионообменная хроматография;

\*\*\*ГПХ — гель-проникающая хроматография.

де. Выше отмечалось, что низкая растворимость глифосата в большинстве органических растворителей и высокая растворимость в воде позволяют использовать для его экстракции из растительных проб однофазные и двухфазные системы "вода — органический растворитель" и, тем самым, уже на стадии экстракции уменьшить количество коэкстрактивных веществ липофильной природы в получаемых экстрактах.

Тем не менее, для достоверной идентификации глифосата и АМФК и определения их остаточных количеств с необходимой точностью без дальнейшей сложной и длительной процедуры очистки полученных экстрактов с использованием ионообменных и молекулярных сорбентов обойтись нельзя. Процедура очистки может включать экстракцию в системе жидкость-жидкость, ионообменную и молекулярную (в том числе и гелевую) хромато-

рафию. В таблице 2 приведены сведения о некоторых способах очистки экстрактов при определении глифосата и АМФК.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что для очистки экстрактов, содержащих глифосат и АМФК, могут использоваться ионообменные и молекулярные сорбенты как в отдельности, так и в комбинации. Конкретный способ очистки полученного экстракта зависит от природы анализируемой матрицы и ожидаемого наличия в экстракте коэкстрактивных веществ.

### Дериватизация

В связи с тем, что глифосат и АМФК обладают низкой летучестью и в их молекулах наблюдается недостаток хромофоров, для их определения методом газожидкостной (ГЖХ) или жидкостной хроматографии (ЖХ, ВЭЖХ) необходимо либо получение летучих производных для дальнейшего детектирования с использованием пламенно-ионизационного (ПИД), пламенно-фотометрического (ПФД) или электрозахватного детекторов (ЭЗД) газовых хроматографов, либо получение производных, отягощенных хромоформными группами, для детектирования с помощью спектрофотометрического (СФД) или флуориметрического детекторов (ФМД) высокоэффективных жидкостных хроматографов.

Выше отмечалось, что вследствие низкой растворимости глифосата и АМФК в органических растворителях к этим соединениям не применимы

обычно используемые процедуры этерификации и ацилирования для получения производных. В таблице 3 приведены реактивы, используемые для получения производных глифосата и АМФК в газохроматографическом анализе.

Дериватизация смесью трифторуксусного ангидрида с трифторэтанолом или гептафторбутанолом, используемая для ГЖХ-определения глифосата и АМФК, является наиболее простой и экономичной (см. табл. 3). В некоторых случаях использование этого способа позволяет обойтись в анализе без трудоемкой операции очистки водных экстрактов с помощью катионообменных смол. Так, например, при анализе картофеля непосредственно к водному экстракту добавляют смесь гептафторбутанола и трифторуксусного ангидрида для получения производных глифосата и АМФК [20].

Широкое распространение в последние годы метода ВЭЖХ в анализе остатков пестицидов стимулировало использование этого оборудования и для разработки методов определения остатков глифосата. Однако слабое молярное поглощение глифосата и АМФК не позволяет проводить прямое детектирование этих соединений с необходимой чувствительностью с помощью СФД, хотя такие методы и разработаны [40–42].

Способы получения производных глифосата и АМФК для определения их остатков методом ВЭЖХ основаны на получении дериватов аминного фрагмента молекулы глифосата / АМФК с по-

Таблица 3

### Способы получения производных глифосата и АМФК для определения с помощью ГЖХ

Анализируемая матрица	Реактив для получения производного (название производного)	Литература
Рис, пшеница, капуста, томаты, лук	Уксусная кислота / триметилортоацетат	[17]
Зерновые злаки, продукты животного происхождения	Гептафторбутанол / трифторуксусный ангидрид	[19]
Картофель	Гептафторбутанол / трифторуксусный ангидрид	[20]
Зерно кукурузы, соя, орехи	Гептафторбутанол / трифторуксусный ангидрид	[24]
Ячмень, кукуруза, овес, рис, сорго, соя, пшеница, трава, маис, хлопок, вода	Трифторуксусный ангидрид / диазометан (метильные N-трифторацетильные производные)	[28]
Черника, клубника	Трихлорид бора / 2-хлорэтанол / гептафтормасляный или хлорэтил-N-гептафтормасляный ангидрид	[34]
Вода	Изобутиловый эфир муравьиной кислоты / диазометан (метилвые эфиры N-изобутилкарбонила)	[35,36]
Вода	N-метил-N-(трет-бутилдиметилаллил)-трифторацетамид (триаллилированные производные)	[37]
Вода	Трифторэтанол / трифторуксусный ангидрид	[38]
Растения	Трифторэтанол / трифторуксусный ангидрид	[39]

мощью доколonoчных (ДКР) или послеколonoчных (ПКР) дериватизационных реакций [2]. Доколonoчные дериватизационные реакции обычно проще в исполнении, чем послеколonoчные, но последние достижения с использованием послеколonoчных флуорогенных меток в большинстве случаев обеспечивают нужную селективность и чувствительность, что во многом и определяет успех анализа остатков пестицидов.

Впервые ДКР глифосата с использованием 9-фторметилхлорформиата (ФМХФ) была разработана в 1979 году [43]. Полученное производное глифосата характеризовалось стабильностью в кислых средах и способностью к поглощению в УФ-области спектра и флуоресцирующими свой-

ствами. Эта процедура была использована в дальнейшем при определении остатков глифосата и АМФК в капусте, клюкве, перце, тыкке [44], соломе [45], воде [46, 47].

В таблице 4 приведены способы и реактивы, которые используются для получения производных глифосата и АМФК в анализе методом ВЭЖХ.

Анализ литературных данных (таблицы 4 и др.) показывает, что в качестве доколonoчных реагентов для получения производных глифосата и АМФК для ВЭЖХ-анализа могут быть использованы 9-фторметилхлорформиат (ФМХФ), фенилизотионат и 1-фтор-2,4-динитробензол, а для послеколonoчных реакций используются, главным образом, орто-фталальдегид/меркаптоэтанол и нин-

Таблица 4

## Способы получения производных глифосата и АМФК для анализа методом ВЭЖХ

Анализируемая матрица	Тип процедуры	Реактив для получения производного	Литература
Вода	—	Орто-фталальдегид	[8]
Вода	—	ФМХФ	[9]
Воды природные	ДКР	ФМХФ	[11]
Воды природные и сточные	ПКР	NaClO, орто-фталальдегид	[13]
Пиво, хлеб, хлебные злаки, виноград, сахарная свекла, мука	ПКР	Раствор окислителя (NaCl, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaOH, NaClO), Флуорогенный раствор (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NaOH, меркаптоэтанол, орто-фталальдегид, ПАВ)	[14]
Оливы (маслины), томаты, груши	ДКР	ФМХФ	[18]
Сельскохозяйственное и продовольственное сырье, продукты переработки	ПКР	NaClO+орто-фталальдегид / 2-меркаптоэтанол — для глифосата; орто-фталальдегид / меркаптоэтанол — для АМФК	[21]
Сельскохозяйственные продукты	ДКР (глифосат) ПКР (АМФК)	ФМХФ орто-фталальдегид-меркаптоэтанол, флуорогенная маркировка	[23]
Томаты	ДКР	ФМХФ	[25]
Пшеница, ячмень, рожь, картофель, клубника, спаржа	ПКР	Флуорогенная маркировка	[27]
Вода		Дансил-хлорид	[48]
Вода	ДКР	ФМХФ	[49]
Вода	ДКР	НБД-Cl-реагент*	[50]
Вода питьевая	ПКР	NaClO+орто-фталальдегид / меркаптоэтанол	[51]
Листва	ПКР	Нингидрин	[52,53]
Фураж, люцерна, капуста, виноград, соевые бобы, природные воды	ПКР	Ca(ClO) <sub>2</sub> +орто-фталальдегид / меркаптоэтанол	[54]
Ячмень, горох, лен, соя, пшеница, белые бобы, чечевица	ПКР	Ca(ClO) <sub>2</sub> +орто-фталальдегид / меркаптоэтанол	[55,56]
Воды природные	ПКР	Орто-фталальдегид / меркаптоэтанол	[57]

\*НБД-Cl-реагент — 4-хлор-7-нитро-2,1,3-бензоксадиазол



гидрин для получения флуорогенных производных глифосата и АМФК [7]. При этом следует отметить, что доколониальные реакции зачастую более быстры в исполнении и не требуют специального оборудования и опыта от химика-аналитика, тогда как послеколониальные методы выполняются в режиме "online" (режим "реального времени"), что требует наличия специального оборудования и соответствующего опыта от химика-аналитика. Тем не менее, следует отметить, что наиболее общей и популярной методологией получения производных глифосата и АМФК является послеколониальная методология с использованием орто-фталальдегида/ меркаптоэтанола [2]. Большинство последних разработок в области анализа остатков глифосата и АМФК основаны на этой методологии [14, 21, 51].

### Методы определения

Методы для определения глифосата и АМФК, описанные в литературе, включают тонкослойную хроматографию (ТСХ) [57, 58, 10], колориметрию [59], дифференциальную пульс-полярографию [60], газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию [2, 7] и <sup>31</sup>P ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) [61].

Некоторые из этих методов недостаточно точны и селективны (ТСХ) или требуют для их воспроизведения сложной аппаратуры (ЯМР), которая не используется в большинстве аналитических лабораторий, и поэтому, как правило, такие методы не применяются для рутинных анализов.

Газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография в настоящее время наиболее широко распространена для определения остатков глифосата и АМФК.

### Хроматографическое разделение

В таблицах 5 и 6 приведены условия хроматографирования (ГЖХ и ВЭЖХ) подготовленных экстрактов анализируемых матриц, содержащих глифосат и АМФК (или их производные).

В таблице 7 приведены параметры количественного определения глифосата и АМФК в различных анализируемых матрицах.

Количественная оценка содержания глифосата и АМФК в анализируемых матрицах основана на измерении высот пиков производных этих соединений по отношению к высотам пиков производных их аналитических стандартов в диапазоне ожидаемых концентраций остатков и определения процента возврата известных добавленных количеств аналитических стандартов глифосата и АМФК к контрольным пробам.

Проведенный анализ литературных данных по методам определения глифосата и его основного метаболита АМФК позволяет сделать вывод о том, что ввиду низкой летучести этих соединений, их высокой растворимости в воде и свойству находиться в водных растворах в ионизированном состоянии, метод ВЭЖХ, по сравнению с методом ГЖХ, приобретает все более широкое распространение для их определения. Метод послеколониальных реакций по-

Таблица 5

### Определение глифосата и АМФК методом ГЖХ

Матрица	Насадка колонки	Размеры колонки	Температура колонки, °С	Детектор	Литература
Воды подземные	—	—	—	МСД*	[12]
Рис, пшеница, капуста, томаты, лук	5% метил-силикон HP-5	Плавленный кварц (30 м 0,25 мм)	50-250	ПФД	[17]
Зерновые злаки, продукты животного происхождения	—	Капиллярная колонка	—	МСД	[19]
Картофель	—	Капиллярная колонка	—	МСД	[20]
Зерно кукурузы, соя, орехи	—	Капиллярная колонка	—	МСД	[24]
Ячмень, хлопок, кукуруза, овес, рис, сорго, соя, пшеница, трава, фураж, маис, вода	10 % ДС-200 на Хромосорбе W (HP), 80/100 меш; 3,8 % OV-17 на Газ-Хром Q, 80/100 меш	6 футов x 0,25 дюймов	185 (ДС-200) 150 (OV-17)	ПФД (P, 526 нм)	[28]
Вода	ДВ-1701	15 м x 0,53 мм	170-270	ПФД	[35,36]
Растения	Ультра-Бонд 20 SE, 80/100 меш	1,8 м x 3 мм	146	NPD**	[39]

\*МСД — масс-селективный детектор; \*\*NPD —я азот-фосфорный детектор

**Определение глифосата и АМФК методом ВЭЖХ**

Матрица	Насадка колонки	Размеры колонки	Элюент (подвижная фаза)	Детектор	Литература
Воды подземные, поверхностные	—	—	—	ESI*-МС/МС	[11]
Вода	Катионообменная колонка (K <sup>+</sup> -форма)	15 см x 4 мм	0,005 М КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> (рН 2,0)	ФМД	[13]
Вода, пиво, хлеб, хлебные злаки, виноград, трава, сено, сахарная свекла, горох, мука	Aminex A-9 (K <sup>+</sup> -форма)	30 см x 4,6 мм	Фосфатный буфер (рН 2,0)	ФМД	[14]
Вода питьевая	Aminex A-9 (K <sup>+</sup> -форма)	25 см x 4 мм	0,005 М КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> /вода+метанол (24+1)	ФМД	[16]
Маслины, томаты, груши	—	—	—	ФМД	[18]
Сельскохозяйственное и продовольственное сырье, продукты переработки	Aminex A-9 (K <sup>+</sup> -форма) HRLC	30 см x 4,6 мм 10 см x 4,6 мм	0,005 М КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> (рН 1,5-2,4)	ФМД	[21]
Хлебные злаки, семена масличных культур, бобовые	—	—	—	ФМД	[22]
Сельскохозяйственные культуры	—	—	—	ФМД	[23]
Томаты	—	—	—	ФМД	[25]
Хлебные злаки	PLRP-S (100 А, 5 мкм) Shodex IEC QA-824 (анионообменная колонка)	15 см x 42,1 мм 7,5 см x 48 мм	вода/Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> вода/ННО <sub>3</sub>	МСД	[26]
Пшеница, рожь, ячмень, картофель, клубника, спаржа	Анионообменная колонка Ионосфера А	—	Раствор буфера	ФМД	[27]
Вода	OASIS HLB-картридж, Дискавери	—	—	ЕСИ-МС/МС	[49]
Вода	Амино-колонка	—	—	ФМД	[50]
Листва	Аминекс А-9 (K <sup>+</sup> -форма)	10 см x 4,6 мм	КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> /метанол/вода (рН 1,9)	УФ-ВИД**	[52,53]
Люцерна, капуста, виноград, соевые бобы, вода	Аминекс А-9 (K <sup>+</sup> -форма)	30 см x 4,6 мм	КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> /метанол/вода (рН 1,9)	ФМД	[54]
Ячмень, горох, лен, соя, пшеница, белые бобы, чечевица	Аминекс А-9 (K <sup>+</sup> -форма)	10 см x 4,6 мм	КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> /метанол/вода (рН 1,9)	ФМД	[55,56]

\* ESI – электроспрей-ионизация; \*\*УФ-ВИД – УФ-видимая область



Таблица 7

## Параметры количественного определения глифосата и АМФК

Матрица	Метод	Предел количественного определения		Величина возврата, %		Литературная ссылка
		глифосат	АМФК	глифосат	АМФК	
Вода	ВЭЖХ-ПКР	—	1,2 мкг/л	—	86	[8]
Вода	ГЖХ	0,1 мкг/л				[12]
Воды подземные и поверхностные	ВЭЖХ-ПКР	0,7 нг/л	0,8 нг/л	91 - 107		[12]
Воды природные и сточные	ВЭЖХ-ПКР	1,755 мкг/л		59–82		[13]
Вода	ВЭЖХ-ПКР	0,1 мкг/л	0,1 мкг/л	101	85	[14]
Пиво, хлеб, хлебные злаки, виноград, трава, сено, сахарная свекла, горох, мука	ВЭЖХ-ПКР	0,02–0,05 мг/кг	0,02–0,05 мг/кг	65–101	66–100	[14]
Вода питьевая	ВЭЖХ-ПКР	6,0-9,0 мкг/л		96–108		[16]
Рис, пшеница, капуста, томаты, лук	ГЖХ	0,02 ppm		57–100		[17]
Маслины, томаты, груши	ВЭЖХ-ПКР	0,05 мг/кг		80–97		[18]
Картофель	ГЖХ	0,05 мг/кг	0,05 мг/кг	43–169	26–165	[20]
Сельскохозяйственное и продовольственное сырье, продукты переработки	ВЭЖХ-ПКР	0,05 ppm	0,05 ppm	70–95	70–95	[21]
Хлебные злаки, семена масличных культур, бобовые	ВЭЖХ-ПКР	0,07–0,14 ppm	0,05–0,12 ppm	90–98	87–99	[22]
Зерно кукурузы, соя, орехи	ГЖХ	0,05 мг/кг	0,05 мг/кг	91	87	[24]
Томаты	ВЭЖХ-ДКР	0,05 мг/г	0,03 мг/г	87	78	[25]
Пшеница, ячмень, рожь, картофель, клубника, спаржа	ВЭЖХ-ДКР	1,0 мг/кг		80		[27]
Ячмень, хлопок, кукуруза, овес, рис, сорго, соя, пшеница, трава, фураж, маис, вода	ГЖХ	0,05-0,1 мг/кг 2,5 ppb*	0,05–0,1 мг/кг 2,5 ppb*	55–70**	45–60**	[28]
Черника, стебли малины	ГЖХ	0,03 мг/кг	0,01 мг/кг	76–89	63–71	[29]
Капуста, виноград, соевые бобы	ВЭЖХ-ДКР	0,05–5,00 ppm	0,05–5,00 ppm	65–95	65–93	[30]
Ячмень, горох, лен, соя, пшеница, белые бобы, чечевица	ВЭЖХ-ДКР	0,07–0,14 ppm	0,05–0,12 ppm	90–98	87–99	[31]
Фрукты, овощи	ВЭЖХ-ДКР	0,05 ppm	0,05 ppm	60	60	[32]
Фрукты, овощи	ВЭЖХ-ДКР	0,05 ppm		85		[33]
Черника, клубника, ежевика	ГЖХ	0,01 мкг/г	0,05 мкг/г			[34]
Вода	ГЖХ	10 пг	15 пг	96–100	96–100	[35,36]
Воды подземные и поверхностные	ВЭЖХ-ДКР	50 нг/л	50 нг/л	89–106	97–116	[49]
Вода	ВЭЖХ-ДКР	1,0 мкг/л	1,0 мкг/л			[50]
Растения	ГЖХ		0,01 мг/кг		61–73	[63]
Листва	ВЭЖХ		0,008 мг/кг		55–70	[53]

\* — вода;

\*\* — соевые бобы.

лучения производных глифосата и АМФК является особенно эффективным, так как обеспечивает необходимую чувствительность и селективность.

Сравнение различных послеклоночных реакций, используемых в ВЭЖХ-анализе глифосата и его метаболита (таблица 4), показывает, что чаще всего для этих целей в последнее время используется послеклоночная реакция глифосата и АМФК с реактивом на основе орто-фталальдегида-меркаптоэтанола [63].

В этой процедуре первой стадией является окисление элюата после хроматографической колонки, содержащего глифосат и АМФК, хлорноватистой кислотой —  $\text{HClO}$  (в форме гипохлорита натрия или кальция). При этом АМФК практически не подвергается воздействию окислителя, а глифосат полностью разрушается с образованием глицина и аммиака (~20 %). Затем первичные амины — глицин и АМФК — взаимодействуют с орто-фталальдегидом-меркаптоэтанолом с образованием высокочувствительных флуорогенных изоиндольных аддуктов, которые и позволяют обнаруживать аналиты с высокой чувствительностью с помощью флуориметрического детектора (ФМД).

#### Получение флуорогенных продуктов при взаимодействии глифосата и АМФК с орто-фталальдегидом-меркаптоэтанолом

Разные параметры удерживания производных глицина и АМФК в условиях ВЭЖХ позволяют надежно идентифицировать аналиты.

В собственных исследованиях по разработке методов определения глифосата в сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах была использована послеклоночная реакция аналитов с орто-фталальдегидом-меркаптоэтанолом [64–67].

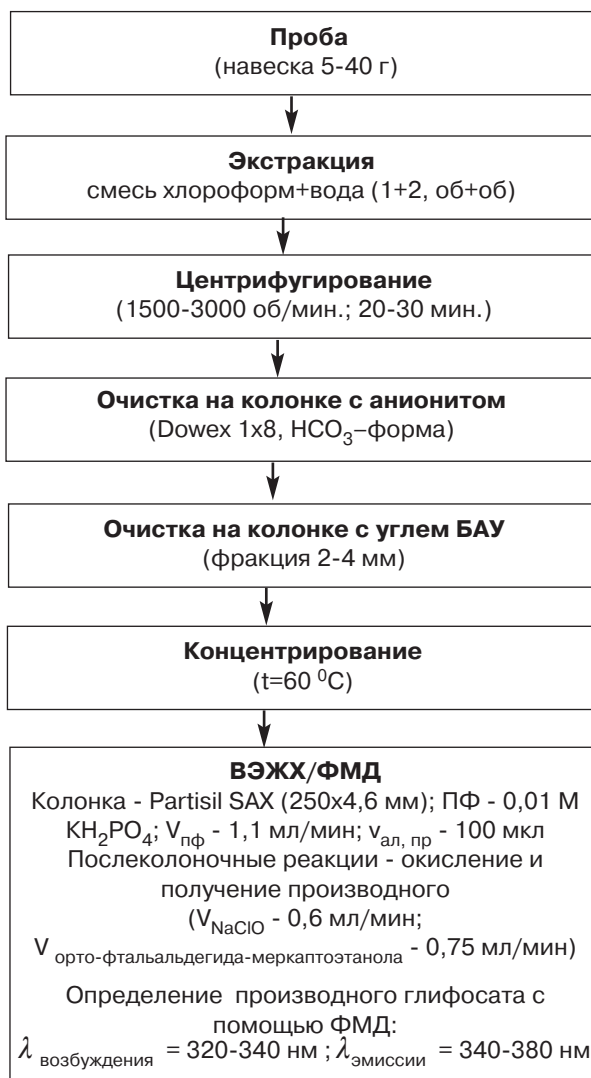
При разработке способов пробоподготовки для извлечения глифосата из растительных проб мы использовали смесь хлороформа с водой (1+2, об+об). Использование такого экстрагента, как указывалось выше, позволило нам получать экстракты с низким содержанием растительных липофильных коэкстрактивных веществ и тем самым создало предпосылки для возможного упрощения последующей процедуры очистки экстрактов.

При выборе способа очистки растительных экстрактов в анализе остатков пестицидов от веществ, мешающих последующему определению аналитов, химику-аналитику всегда приходится искать разумный компромисс между достижением высокой степени очистки экстрактов в результате использования длительных процедур, которые неизбежно сопровождаются потерями аналитов, и необходимостью достижения достаточно высоких процентов возврата аналитов, которые бы позволяли максимально минимизировать потери аналитов и получать в процессе анализа дос-

товерные данные о наличии аналитов в анализируемых матрицах. В большинстве рассмотренных методов определения глифосата и АМФК для очистки растительных экстрактов используется последовательная очистка на катионообменной и анионообменной колонках. В наших исследованиях с целью уменьшения длительности процедуры очистки и потерь аналитов использована процедура последовательной очистки растительных экстрактов на анионообменной колонке (анионит Dowex 1x8) и колонке с углем БАУ.

Для определения глифосата мы использовали метод ВЭЖХ — метод послеклоночных реакций получения производного глифосата с орто-фталальдегидом-меркаптоэтанолом — с применением колонки с сильным анионообменником Partisil SAX (силикагель с привитым триметиламинопропилом,  $\text{Cl}^-$ -форма).

Рабочая схема разработанного метода определения глифосата в сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах (схема).



**Схема метода определения глифосата в сельскохозяйственном, продовольственном сырье и пищевых продуктах**

Пределы количественного определения глифосата в сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах с помощью разрабатываемого метода составляют от 0,04 мг/кг до 0,10 мг/кг, величины возврата добавленных количеств аналитов к анализируемым матрицам — от 70 % до 90 %.

Анализ многочисленных литературных данных и собственные исследования позволяют авторам сделать следующие выводы:

— для определения остатков глифосата и его метаболита АМФК в сельскохозяйственной продукции все более широкое применение, по сравнению с методом ГЖХ, приобретает метод

ВЭЖХ, что основано на высокой растворимости этих соединений в воде и низкой летучести;

— метод послеклоночных реакций получения производных глифосата и АМФК является особенно эффективным и обеспечивает высокую чувствительность и селективность;

— пределы количественного определения остатков глифосата в сельскохозяйственной продукции и пищевых продуктах в разработанных методиках составляют от 0,04 мг/кг до 0,10 мг/кг, что позволяет осуществлять контроль этого соединения на уровне международных и национальных гигиенических нормативов.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Мельников Н. Н. –М. : Химия, 1987. –712 с.
2. Franz J.E. Glyphosate: A Unique Global Herbicide; Acs Monograph 189 / Mao M. K., Sinorski J. A. –American Chemical Society: Washington, DC, 1997. –653 p.
3. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. –Офіц. вид. –К. : Юнівест Медіа: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2008. –448 с.
4. Glyphosate and AMPA in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality : WHO/SDE/WSH/03/04/97.
5. The herbicide Glyphosate / [Bardalaye P.C. Weller W. B., Moye H. A. Grossbard E., Atkinson D., Eds.]. – Butterworths : London, 1985. –263 p.
6. Sherma Ed. J. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators / Sherma Ed. J. –Academic Press, 1988. –Specific Applications. –Vol. 16.
7. International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria 159. Glyphosate. –1994. –113 p.
8. Wigfield Y. Y. Simplified liquid chromatographic determination of glyphosate and metabolite residues in environmental water using post-column fluorogenic labelling / Y. Y. Wigfield, M. Lanouette // Analytica Chimica Acta. –1990. –Vol. 233(2). –P. 311–314.
9. Gauch R. The determination of the herbicide glyphosate and its chief metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) in drinking water with the aid of HPLC / R. Gauch, U. Leuenberger, U. Miller // Z. Lebensm Unters Forsch. –1989. –Vol. 188 (1) . –P. 36–38.
10. Бунатян Б. В. Определение действующего вещества препарата раундап и его метаболита в объектах окружающей среды / Б. В. Бунатян, А. А. Геворгян // Гигиена и санитария. –1984. –№ 5. –С. 43–44.
11. Hanke I. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and gluphosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: performancetuning of derivatization, enrichment and detection / I. Hanke, H. Singer, J. Hollender // Analytical and Bioanalytical Chemistry. –2008. –Vol. 391, № 6. –P. 2265–2276.
12. Berjesson E. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in water and soil / E. Berjesson, L. Torstensson // J. Chromatogr. A. –2000. –Vol. 886, Issues 1–2. –P. 207–216.
13. Determination of Glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) in Runoff Waters. : California Dept. of Food and Agriculture, 1997. –Method № 33.5.
14. Manual of Pesticide Residue Analysis. –Pesticide Commission VCH. Glyphosate German version, 1989. –Vol. 1,2. –P. 229–238.
15. Patsias J. Automated trace level determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line anion-exchange solid-phase extraction followed by cation-exchange liquid chromatography and post-column derivatization / J. Patsias, E. Papadopoulou-Mourkidou // J. Chromatogr. A. –2001. –Vol. 932 (1–2). –P. 83–90.
16. Winfield T. W. Determination of Glyphosate in Drinking Water by Direct-Aqueous-Injection HPLC, Post Column Derivatization, and Fluorescence Detection, in Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water / T. W. Winfield, W. J. Bashe, T. V. Baker // Environmental Protection Agency. –Method 547. –Supplement I. –1990. –EPA/600/4-90/020. –P. 63–80.

17. Tsuji M. Simultaneous Determination of Glyphosate and Its Metabolite, and Glyphosate in Crops / M. Tsuji, Y. Akiyama, M. Yano // *Analytical Sciences*. –1997. –Vol. 13, № 2. –P. 283–285.
18. Hernandez F. Determination of Glyphosate Residues in Plants by Precolumn Derivatization and Coupled-Column Liquid Chromatography with Fluorescence Detection / F. Hernandez, C. Hidalgo, J. V. Sancho // *Journal Association of Official Analytical Chemists International*. –2000. –Vol. 83, № 3. –P. 728–734.
19. Alferness P.L. Determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in soil, plant and animal matrices, and water by capillary gas chromatography with mass-selective detection / P. L. Alferness, Y. Iwata // *Journal of agricultural and food chemistry*. –1994. –Vol. 42, № 12. –P. 2751–2759.
20. Thomson B. Glyphosate in targeted foods / B. Thomson // *A Crown research Institute*. –2004. –10 p.
21. Analytical Method for Glyphosate and AMPA in Raw Agricultural Commodities and their Processes Commodities : ES-ME-1025. –Monsanto Company. –Standard Operating Procedure, 2004. –Vol. 1. –31 p.
22. Wigfield Y.Y. Residue analysis of glyphosate and its principal metabolite in certain cereals, oilseeds, and pulses by liquid chromatography and postcolumn fluorescence detection / Y. Y. Wigfield, M. Lanouette // *Journal Association of Official Analytical Chemists*. –1991. –Vol. 74 (5). –P. 842–847.
23. Takahashi K. Analysis of glyphosate and its metabolite, aminomethylphosphonic acid, in agricultural products by HPLC / K. Takahashi, M. Horie, N. Aoba // *Shokuhin Eiseigaki Zasshi*. –2001. –Vol. 42 (5). –P. 304–308.
24. Alferness P.L. Determination by glyphosate and aminomethylphosphonic acid in crops by capillary gas chromatography with mass-selective detection: collaborative study / P. L. Alferness, L. A. Wiebe // *Journal Association of Official Analytical Chemists International*. –2001. –Vol. 84, № 3. –P. 823–846.
25. Matrix solid-phase dispersion extraction and determination by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection of residues of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in tomato fruit / [Llasera M. P., Gomez-Almaraz L., Vera-Avila L. E., Pe?a-Alvarez A.] // *Journal of Chromatography A*. –2005. –Vol. 1093 (1–2). –P. 139–146.
26. Granby K. Investigation of the herbicide glyphosate and the plant growth regulators chlormequat and mepiquat in cereals produced in Denmark / K. Granby, M. Vahl // *Food Additives and Contaminants*. –2001. –Vol. 18 (10). –P. 898–905.
27. Tuinstra L. G. M. Th. Automated two-dimensional HPLC residue procedure for glyphosate on cereals and vegetables with postcolumn fluorogenic labelling / L. G. M. Th. Tuinstra, P. G. M. Kienhuis // *Journal Chromatographia*. –1987. –Vol. 24 (1). –P. 696–700.
28. Pesticides Analytical Manual : Food and Drug Administration : Wash. D.C., 1991 –Vol. 2: Pest. Sec. 180.364 Glyphosate; tolerances for residues. –P. 1660–1673.
29. Konar S. K. Method for the determination of residues of the herbicide glyphosate and its principal metabolite, aminomethylphosphonic acid, in plant materials by nitrogen-selective gas chromatography / S. K. Konar, D. N. Roy // *Agricultural and Biological Chemistry*. –1991. –Vol. 55 (1). –P. 195–198.
30. Validation of an analytical residue method for analysis of glyphosphate and metabolite: an interlaboratory study / [Cowell J. E., Kunstman J. L., Nord P. J., Steinmetz J. R., Wilson G. R.] // *J. of Agricul. and Food Chem*. –1986. –Vol. 34 (6). –P. 955–960.
31. Wigfield Y. Y. Modified clean-up for the determination of glyphosate and its metabolite residues in lentils using high pressure liquid chromatography and post-column fluorogenic labeling / Y. Y. Wigfield, M. A. Lanouette // *Pesticide Science*. –2008. –Vol. 33 (4). –P. 491–498.
32. Moye H. A. A simplified high-performance liquid chromatographic residue procedure for the determination of glyphosate herbicide and (aminomethyl)phosphonic acid in fruits and vegetables employing post-column fluorogenic labelling / H. A. Moye, C. J. Miles, S. J. Scherer // *J. of Agricult. and Food Chem*. –1983. –Vol. 31, № 1. –P. 69–72.
33. Archer T. E. Residue analysis of glyphosate in blackberries by high performance liquid chromatography and postcolumn reaction detection / T. E. Archer, J. D. Stokes // *J. of Agricult. and Food Chem*. –1984. –Vol. 32, № 3. –P. 586–588.
34. Guinivan R. A. Verification of structures of chloroethyl N-heptafluorobutyl derivatives of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid by chemical ionization and electron impact mass spectrometry / R. A. Guinivan, N. P. Thompson, W. B. Wheeler // *J. of Agricult. and Food Chem*. –1982. –Vol. 30, № 5. –P. 977–982.
35. Kataoka H. Gas chromatographic analysis of aminoalkylphosphonic acids and aminoalkylphosphates / H. Kataoka, N. Sakiyama, M. Makita // *Journ. of Chromatogr. A*. –1988. –Vol. 436. –P. 67–72.
36. Kataoka H. Determination of The Herbicide Glyphosate and Its Metabolite (Aminomethyl)phosphonic Acid by Gas Chromatography with Flame Photometric Detection / H. Kataoka, K. Horii, M. Makita // *Agricultural and Biological Chemistry*. –1991. –Vol. 55, № 1. –P. 195–198.
37. Moye H. A. A simple single-step derivatization method for the gas chromatographic analysis of the herbicide glyphosate and its metabolite / H. A. Moye, C. L. Deyrup // *Journal of Agricultural and Food*

- Chemistry. –1984. –Vol. 32, № 2. –P. 192–195.
38. Simultaneous esterification and acylation of pesticides for analysis by gas chromatography. 1. Derivatization of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid with fluorinated alcohols-perfluorinated anhydrides / [Deyrup C. L., Chang S. M., Weintraub R. A., Moye H. A.] // *Journ. of Agricult. and Food Chem.* –1985. –Vol. 33, № 5. –P. 944–947.
  39. Konar S. K. Method for the determination of residues of the herbicide glyphosate and its principal metabolite, aminomethylphosphonic acid, in plant materials by nitrogen-selective gas chromatography / S. K. Konar, D. N. Roy // *Analytica Chimica Acta.* –Vol. 229. –P. 277–280.
  40. Burns A. J. The determination of N-(phosphonomethyl)glycin in formulation and technical samples by high pressure liquid chromatography / A. J. Burns, D. F. Tomkins // *Journ. of Chromatogr. Sci.* –1979. –Vol. 17. –P. 333–335.
  41. Morovjan G. Determination of Glyphosate and Some Related Compounds by Ion-Exchange High Performance Liquid Chromatography / G. Morovjan, J. Fekete, J. J. Repasi // *Journ. of Liquid Chromatogr. & Related Technologies.* –1995. –Vol. 18, Issue 16. –P. 3219–3232.
  42. McConnell J. S. pH-Dependent adsorption isotherms of glyphosate / J. S. McConnell, L. R. Hossner // *Journ. of Agricul. and Food Chem.* –1985. –Vol. 33, № 6. –P. 1075–1078.
  43. Moye H. A. A Versatile Fluorogenic Labelling Reagent for Primary and Secondary Amines: 9-Fluorenylmethyl Chloroformate / H. A. Moye, A. J. Jr. Boning // *Analytical Letters.* –1979. –Vol. 12, Issue 1. –P. 25–35.
  44. A critical comparison of pre-column and post-column fluorogenic labelling for the HPLC analysis of pesticide residue : *Pesticide Analytical Methodology*, ACS Symposium Series 136, American Chemical Society / H. A. Moye, P. A. St. John. –Washington, DC, 1980. –P. 89–102.
  45. Roseboom H. Determination of the herbicide glyphosate and its major metabolite aminomethylphosphonic acid by high-performance liquid chromatography after fluorescence labelling / H. Roseboom, C. J. Berkhoff // *Analytica Chimica Acta.* –Vol. 135, Issue 2. –P. 373–377.
  46. Glass R.L. Liquid chromatographic determination of glyphosate in fortified soil and water samples / R. L. Glass // *Journ. of Agricult. and Food Chem.* –1983. –Vol. 31, № 2. –P. 280–282.
  47. Miles C. J. Determination of glyphosate herbicide and (aminomethyl)phosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labelling with 9-fluorenylmethyl chloroformate / C. J. Miles, L. R. Wallace, H. A. Moye // *Journ. of the Assoc. of Off. Anal. Chem.* –1986. –Vol. 69. –P. 458–461.
  48. Аврамова Ю.Б. Определение глифосата и аминометилфосфоновой кислоты в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Ю. Б. Аврамова, К. П. Васильев // *Журн. Анал. Хим.* –1992. –Т. 47, Вып. 2. –С. 388–391.
  49. Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry / [Ibanez M., Pozo O. J., Sancho J. V., Lopez F. J., Hernandez F.] // *Journ. of Chromatogr. A.* –Vol. 1081, Issue 2. –P. 145–155.
  50. Determination of glyphosate herbicide and (aminomethyl)phosphonic acid (AMPA) in water by liquid chromatography and fluorescence detection. Part II: Direct determination using pre-column derivatization with NBD-Cl / [Colin R., Le Fur E., Charreatteur C., Dufau C., Peron J.-J.] // *Analisis.* –2000. –Issue 28. –P. 819–824.
  51. Winfield T.W. Determination of glyphosate in drinking water by direct-aqueous-injection HPLC, post-column derivatization, and fluorescence detection / T. W. Winfield // *EPA.* –Method 547, 1990. –16 p.
  52. Yemm E.W. The determination of amino-acids with ninhydrin / E. W. Yemm, E. C. Cocking, R. E. Ricketts // *Analyst.* –1955. –Vol. 80. –P. 209.
  53. Liquid chromatographic method for quantitation of glyphosate and metabolite residue in organic and mineral soils, stream sediments, and hardwood foliage / [Thompson D. G., Cowell J. E., Daniels R. J., Staznik B., MacDonald L. M.] // *Journ. of the Assoc. of Off. Analyt. Chem.* –1989. –Vol. 72. –P. 355–360.
  54. Wigfield Y. Y. A modified clean-up for the determination of glyphosate and its metabolite residues in lentils using high pressure liquid chromatography and post-column fluorogenic labelling / Y. Y. Wigfield, M. Lanouette // *Pesticide Science.* –1991. –Vol. 33, Issue 4. –P. 491–498.
  55. Wigfield Y. Y. Residue Analysis of Glyphosate and Its Principal Metabolite in Certain Cereals, Oilseeds, and Pulses by Liquid Chromatography and Postcolumn Fluorescence Detection / Y. Y. Wigfield, M. Lanouette // *Journ. Assoc. of Off. Analyt. Chem.* –1991. –Vol. 74, Issue 5. –P. 842–847.
  56. Oppenhuizen M. E. Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in environmental water: collaborative study / M. E. Oppenhuizen, J. E. Cowell // *Journ. Assoc. of Off. Analyt. Chem.* –1991. –Vol. 74(2). –P. 317–323.



57. Young J. C. Fluorescence detection and determination of glyphosate via its N-nitroso derivative by thin-layer chromatography / J. C. Young, S. U. Khan, P. B. Marriage // *Journ. of Agricult. and Food Chem.* –1977. –Vol. 25, № 4. –P. 918–922.
58. Ragab M. T. H. Thin-layer chromatographic detection of glyphosate herbicide (N-phosphonomethyl glycine) and its aminomethyl phosphonic acid metabolite / M. T. H. Ragab // *Chemosphere.* –Vol. 7, Issue 2. –P. 143–153.
59. Glass R. L. Colorimetric determination of glyphosate in water after oxidation to orthophosphate. / R. L. Glass // *Analytical Chemistry.* –1981. –Vol. 53(6). –P. 921–923.
60. Friestad H. O. Improved polarographic method for determination of glyphosate herbicide in crops, soils, and water / H. O. Friestad, J. O. Bronstad // *Journ. Assoc. of Off. Analyt. Chem.* –1985. –Vol. 68(1). –P. 76–79.
61. Rapid determination of glyphosate in post-mortem specimens using  $^{31}\text{P}$  NMR. –1988 / [Dickson S. J., Meinhold R. H., Beer I. D., Koelmeyer T. D.] // *Journ. Analyt. Toxic.* –Vol. 12(5). –P. 284–286.
62. Konar S. K. Method for the determination of residues of the herbicide glyphosate and its principal metabolite, aminomethylphosphonic acid in plant materials by nitrogen-selective gas chromatography / S. K. Konar, D. N. Roy // *Anal. Chim. Acta.* –1990. –Vol. 229. –P. 277–280.
63. Moye H. A. Dynamic Fluorogenic Labelling of Pesticides for High Performance Liquid Chromatography: Detection of N-Methylcarbamates with o-Phthalaldehyde / H. A. Moye, S. J. Scherer, P. A. John // *Anal. Lett.* –1977. –Vol. 10, Issue 13. –P. 1049–1073.
64. Гринько А. П. Временные методические указания по определению глифосата в сахарной свекле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. П. Гринько, Е. М. Кузнецова, Н. П. Оверченко. –Киев : Министерство экологии и природных ресурсов Украины, 2003. –Сб. № 34. –С. 95–101.
65. Методичні вказівки з визначення гліфосату в овочах, фруктах, зерні хлібних злаків та кукурудзи, зернобобових та баштанних культурах методом високоефективної рідинної хроматографії / [Гринько А. П., Кузнецова О. М., Оверченко Н. П., Юрченко Т. В.]. –Київ : Міністерство охорони природного навколишнього середовища України, 2004. –Сб. № 39. –С. 71–83.
66. Гринько А. П. Методичні вказівки з визначення гліфосату в соняшниковій олії методом високоефективної рідинної хроматографії / А. П. Гринько, О. М. Кузнецова, Н. П. Оверченко. Київ : Міністерство охорони природного навколишнього середовища України, 2008. –Сб. № 51. –С. 182–198.
67. Методичні вказівки з визначення гліфосату в насінні соняшника методом високоефективної рідинної хроматографії / [Гринько А. П., Кузнецова О. М., Акоронко О. Д., Оверченко Н. П.]. Київ : Міністерство охорони природного навколишнього середовища України, 2008. –Сб. № 57. –С. 5–21.