

УДК 543.544.3:632.95:631.558.3:332.368

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ γ-ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОГЕКСАНА В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ

© 2024 г. Д. Э. Мусабинов^{a, b, *}, Р. А. Даукаев^a, Д. О. Каримов^a, В. Ю. Гуськов^b

^aУфимский Научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека,
ул. Кувыкина, 94, Республика Башкортостан, 450106 Уфа, Россия

^bУфимский университет науки и технологий,
ул. Заки Валиди, 32, Республика Башкортостан, 450076 Уфа, Россия

*E-mail: 30102000@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

Работа посвящена изучению распределения γ-гексахлорциклогексана в репе и свекле между их плодами, ботвой и кожурой. Методика пробоподготовки, рекомендованная ГОСТ, дополнена использованием жидкого азота для более глубокого измельчения и разрушения клеток растений. Обнаружено, что применение жидкого азота при постоянстве остальных параметров эксперимента приводит к 2–3-кратному росту количества определяемого количества пестицида. Установлено, что распределение γ-ГХЦГ в растениях неравномерно: наибольшая концентрация пестицида обнаружена в кожуре, в то время как в ботве содержание γ-ГХЦГ наименьшее. Показано, что в кожуре свеклы пестицид накапливается лучше, чем в кожуре репы, для ботвы закономерность обратная, а накопление γ-ГХЦГ в плодах этих корнеплодов близко по величине. Полученные данные могут быть полезны для служб аналитического контроля качества сельскохозяйственных продуктов.

Ключевые слова: γ-гексахлорциклогексан, газовая хроматография, жидкий азот, загрязнение почвы.

DOI: 10.31857/S0044450224080065, EDN: tjgqro

Хлорорганические пестициды (ХОП) используют для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, садоводстве, лесном хозяйстве и др. [1]. Хлорорганические пестициды относятся к классу стойких органических загрязнителей [2, 3]. Среди них можно выделить полихлорированные дифенилы (ПХД), гептахлор, дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ). Остаточные количества ХОП обнаружены в различных экосистемах и образцах биологического происхождения по всему миру вследствие низкой скорости разложения ГХЦХ [4–7]. Перечисленные выше загрязнители характеризуются длительным периодом полураспада в окружающей среде [8, 9].

Гексахлорциклогексан существует в виде восьми изомеров: α, β, γ, δ, ε, ζ, η и θ, отличающихся конформацией цикла и некоторыми физическими и химическими свойствами. Изомеры гексахлорциклогексана устойчивы к воздействию концентрированных кислот и окислителей,

а также света. Коммерческий ГХЦГ доступен в двух формах: гексахлорциклогексан технического класса, содержащий в себе все изомеры, и линдан. Последний представляет собой очищенный и сконцентрированный γ-изомер, более опасный для окружающей среды [10]. Ранее ГХЦХ использовался как инсектицид, но был запрещен Стокгольмской конвенцией из-за своих токсических свойств и способности накапливаться в тканях организмов [11, 12]. Важно отметить, что среди изомеров ГХЦГ выраженной инсектицидной активностью обладает только γ-изомер. Несмотря на запрет, некоторые страны до сих пор используют γ-ГХЦГ по экономическим причинам. В связи с этим аналитический контроль содержания ГХЦХ как в различных экосистемах (вода, почва), так и в тканях растений и животных остается важной задачей экологического мониторинга.

Количество информации по накоплению/поглощению хлорорганических пестицидов в овощах ограничено [13–16]. Так, в работе [13]

исследовано содержание ХОП в томатах. Сбор анализируемых проб происходил на разных этапах роста растения. Обнаружено, что наибольшее содержание пестицидов приходится на корни и стебель, а в плодах и листьях содержание ХОП ниже, в мякоти плодов содержание токсиантов выше, чем в кожуре. Данные по накоплению γ -ГХЦГ в кожуре, ботве и плодах свеклы и репы в литературе отсутствуют. Представляет интерес исследовать способность данных овощей к накоплению γ -ГХЦГ как в плодах, так и в ботве, поскольку последняя может использоваться в качестве корма для животных.

В России определение остаточных количеств хлорорганических пестицидов в овощах и фруктах регулирует межгосударственный стандарт ГОСТ 30349-96 [17]. Данная методика обладает существенным недостатком – разрушение клеток в процессе измельчения образца является неполным, что приводит к систематической погрешности на стадии жидкостно-твердофазной экстракции.

Настоящая работа посвящена определению содержания γ -ГХЦГ в различных частях корнеплодов, выращенных в естественных условиях. При планировании пробоподготовки анализируемой пробы в качестве базового варианта использовали методику из ГОСТ 30349-96: экстракцию γ -ГХЦГ этилацетатом из измельченного растительного сырья с последующей очисткой экстракта концентрированной серной кислотой, упариванием его досуха и растворением в *n*-гексане перед газохроматографическим определением. Обычно ХОП присутствуют в образцах в весьма низких концентрациях, и их определение осложняется матричными эффектами и предварительной обработкой образцов. Повышение чувствительности аналитических методов определения остаточных количеств аналитов в сложных матрицах является объективной необходимостью. Для повышения полноты извлечения γ -ГХЦГ из клеток в данной работе предложено при измельчении образцов использовать предварительное охлаждение жидким азотом аналогично методике [18]. Кроме того, при экстракции анализируемых образцов использовали воздействие ультразвука. Следует отметить, что ультразвуковая экстракция – распространенный метод экстракции органических загрязнителей из твердых матриц [19, 20]. Оценивали распределение γ -ГХЦГ в растениях, для этого определяли его содержание в ботве, кожуре и плоде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы. В качестве экстрагента выбрали этилацетат ч. (ГОСТ 22300-79, АО “ЭКОС-1”, Россия) как классический растворитель для извлечения хлорорганических

пестицидов из овощей и фруктов. Для растворения сухого остатка использовали *n*-гексан ос. ч. (ТУ 2631-001-54260861-2013, ООО “Криохим”, Россия). Экстрагируемое вещество – стандартный образец пестицида γ -гексахлорциклогексана (ГСО 8890-2007, массовая доля γ -ГХЦГ (линдана) – 99.1%, ООО “НПАЦ Эколан”, Россия). Кроме того, использовали сульфат натрия безводный х. ч. (ГОСТ 4166-76, ООО “ХлоренХима”, Россия), гидрокарбонат натрия х. ч. (ГОСТ 4201-79, ООО “Кемикал элементс юкрейн”, Украина), серную кислоту ос. ч. для очистки экстракта (ГОСТ 14262-78, ООО “Сигма Тек”, Россия), жидкий азот ос. ч. (ГОСТ 9293-74, АО “Башкирское”, Россия).

В процедуре пробоподготовки применяли орбитальный шейкер OS-10, работающий в диапазоне 50–350 об/мин, ультразвуковую ванну Сапфир и испаритель ротационный IR-1-LT.

Для газохроматографического определения использовали газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.2 с детектором электронного захвата (ЭЗД) и капиллярной колонкой CR-5 (состав фазы 5% фенил 95% диметилполисилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина пленки 0.5 мкм). Температура колонки 200°C, температура испарителя 240°C, температура детектора ЭЗД 250°C. Азот служил в качестве газа-носителя (давление – 90 кПа, поток – 1.67 мл/мин, деление потока – 1 : 21.7). Программное обеспечение газохроматографического комплекса – Хроматек Аналитик 2.6.

Предварительное концентрирование модельных образцов. В отдельных контейнерах были посажены два вида овощей (репа, свекла), по 30 образцов каждого вида. Используемую почву заранее проверяли на предмет отсутствия пестицидов. На стадии роста обрабатывали все образцы стандартным раствором хлорорганического пестицида: на росток высотой 8–10 см дозатором равномерно наносили разные объемы (5, 10 и 20 мл) стандартного водного раствора линдана. Далее в течение трех месяцев происходило созревание модельных образцов с периодическим поливом водой, проверенной на отсутствие пестицидов. Собранные образцы очищали от почвы, расфасовывали в полиэтиленовые пакеты с маркировкой и помещали на хранение при –20°C до начала исследования.

Для подготовки пробы к анализу использовали две методики, отличающиеся применением жидкого азота для улучшенного измельчения образца и разрушения клеток.

Пробоподготовка без применения жидкого азота. Модельный образец мыли и разделяли на три части: ботву, кожуру, плод. Каждую часть помещали в фарфоровый стакан и максимально возможно измельчали с помощью погружного блендера. Далее из полученного

Таблица 1. Результаты хроматографического определения γ -ГХЦГ, полученные по способу 1 пробоподготовки

Репа					Свекла				
c_0 , мкг/г	часть растения	c , мкг/г	R , %	s_r , %	c_0 , мкг/г	часть растения	c , мкг/г	R , %	s_r , %
0.345	Плод	0.007	2.1	0.4	0.345	Плод	0.008	2.2	0.5
	Ботва	0.005	1.6	0.3		Ботва	0.011	3.2	0.9
	Кожура	0.022	6.5	1.9		Кожура	0.018	5.1	1.2
0.581	Плод	0.006	1.1	0.4	0.581	Плод	0.040	7.0	0.6
	Ботва	0.014	2.5	0.5		Ботва	0.015	2.5	0.7
	Кожура	0.033	5.7	0.9		Кожура	0.042	7.3	1.5
1.360	Плод	0.020	1.5	0.3	1.360	Плод	0.031	2.3	0.3
	Ботва	0.007	0.5	0.2		Ботва	0.059	4.4	0.4
	Кожура	0.058	4.3	0.5		Кожура	0.061	4.5	0.7

Примечание: c_0 — концентрация пестицида в растворе для опрыскивания, c — найденная концентрация, R — полнота извлечения, s_r — относительное стандартное отклонение.

гомогенизированного образца отбирали массу навески (при концентрации добавки 0.345 мкг/г масса плода — 20.46 г, ботвы — 3.41 г, кожуры — 7.98 г; при концентрации добавки 0.581 мкг/г масса плода — 20.18 г, ботвы — 4.84 г, кожуры — 12.86 г; при концентрации добавки 1.36 мкг/г масса плода — 20.94 г, ботвы — 5.71 г, кожуры — 5.71 г) и на орбитальном шейкере экстрагировали тремя порциями этилацетата по 50 мл в течение 30 мин, выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Полученный объединенный экстракт упаривали на ротационном испарителе досуха и растворяли сухой остаток в 10 мл *n*-гексана, затем растворенный остаток в делительной воронке емк. 100 мл очищали 20 мл серной кислоты, затем 10 мл 3%-ного раствора гидрокарбоната натрия и 10 мл дистиллированной водой.

Очищенный экстракт пропускали через слой безводного сульфата натрия, выдерживали экстракт на орбитальном шейкере в течение 5 мин и заново упаривали на ротационном испарителе досуха. Полученный сухой остаток растворяли в 10 мл *n*-гексана и вводили аликвоту пробы в газовый хроматограф с ЭЗД.

Пробоподготовка с применением жидкого азота. Пробоподготовку выполняли аналогично описанной выше за исключением следующего этапа: каждый образец в фарфоровом стакане не измельчали погружным блендером, а добавляли к образцу 100–150 мл жидкого азота в зависимости от степени заморозки анализируемого объекта. Затем проверяли степень заморозки путем дробления образца керамическим пестиком до мелкодисперсных частиц, таким образом

Таблица 2. Результаты хроматографического определения γ -ГХЦГ, полученные по способу 2 пробоподготовки

Репа					Свекла				
c_0 , мкг/г	часть растения	c , мкг/г	R , %	s_r , %	c_0 , мкг/г	часть растения	c , мкг/г	R , %	s_r , %
0.345	Плод	0.027	7.8	1.2	0.345	Плод	0.031	9.0	1.5
	Ботва	0.008	2.3	0.6		Ботва	0.009	2.6	0.7
	Кожура	0.044	12.8	1.4		Кожура	0.052	15.1	2.3
0.581	Плод	0.044	7.5	1.0	0.581	Плод	0.057	9.8	0.9
	Ботва	0.032	5.6	0.6		Ботва	0.024	4.1	1.0
	Кожура	0.119	20.4	1.4		Кожура	0.153	26.4	1.9
1.360	Плод	0.065	4.8	0.3	1.360	Плод	0.070	5.2	0.6
	Ботва	0.038	2.8	0.3		Ботва	0.028	2.1	0.4
	Кожура	0.116	8.5	0.3		Кожура	0.230	16.9	0.7

Примечание: c_0 — концентрация пестицида в растворе для опрыскивания, c — найденная концентрация, R — полнота извлечения, s_r — относительное стандартное отклонение.

полностью разрушая структуру для наилучшей экстракции аналита. Далее навеску измельченного и гомогенизированного образца экстрагировали и очищали по описанной выше методике.

Авторы неоднократно проверяли полноту извлечения аналита из образцов. Для этого проводили дополнительное экстрагирование анализируемой пробы (четвертое экстрагирование). Полученный экстракт отдельно анализировали на наличие остатков хлорорганического пестицида. Результаты анализа показали отсутствие сигнала на хроматограмме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведены результаты экстракции γ -ГХЦГ из исследуемых модельных объектов репы и свеклы двумя способами, описанными выше. Анализ данных, полученных по методике без применения жидкого азота, показал, что как в свекле, так и в репе наибольшее количество пестицида содержится в кожуре. Так, концентрация γ -ГХЦГ в кожуре растет с увеличением количества исходного пестицида

и достигает содержания 0,058 мкг/г при концентрации добавляемого изначально пестицида 1,36 мкг/г. При этом содержание аналита в плоде и ботве меняется немонотонно. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае свеклы. Последняя, по данным табл. 1, накапливает γ -ГХЦГ несколько лучше репы за счет более высоких концентраций загрязнителя в плоде и ботве. Можно предположить, что объект, содержащий большее количество влаги, способен лучше накапливать в себе токсикант.

Зависимость полноты извлечения аналита от концентрации добавляемого стандартного раствора приведена на рис. 1. Обнаружено, что при увеличении исходной концентрации пестицида от 0,345 до 0,581 мкг/г полнота извлечения вещества из почвы растет. Дальнейшее увеличение концентрации исходного раствора приводит к снижению полноты извлечения пестицида. Данная закономерность проявляется как для репы, так и для свеклы. Таким образом, имеется определенный порог накопления пестицида, выше которого растения не могут накапливать в себе загрязнитель.

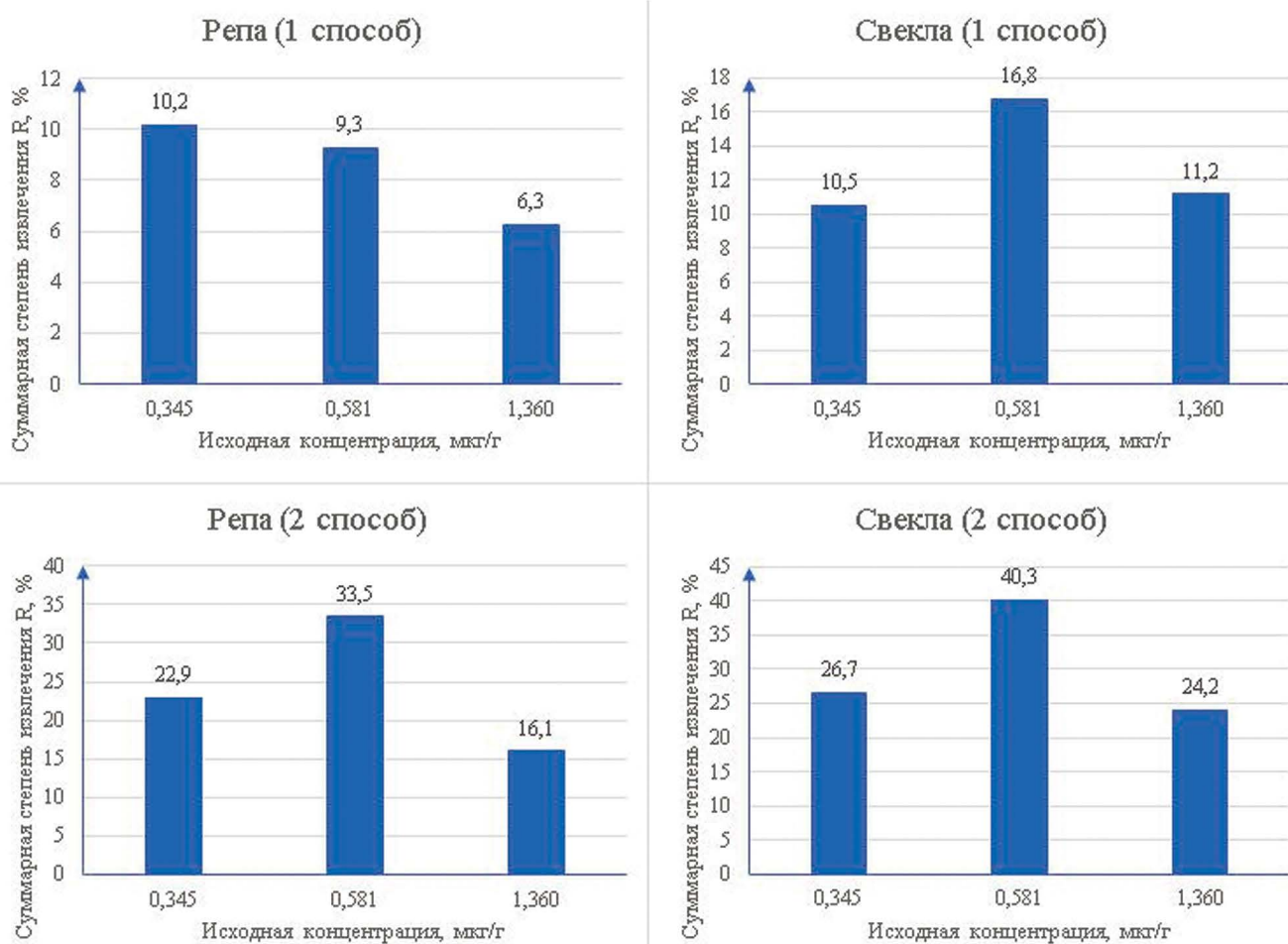


Рис. 1. Зависимость суммарной полноты извлечения от исходной концентрации.

Максимальное суммарное извлечение токсиканта из плода, ботвы и кожуры методом без применения жидкого азота для репы составило 10.2% при концентрации добавки 0.345 мкг/г, для свеклы 16.8% при концентрации 0.581 мкг/г. При применении жидкого азота на этапе пробоподготовки максимальное суммарное извлечение пестицида из репы и свеклы при концентрации 0.581 мкг/г составило 33.5 и 40.3% соответственно. Это сказывается и на определяемых концентрациях: так, в кожуре свеклы методом без применения жидкого азота максимальная концентрация γ -ГХЦГ составила 0.061 мкг/г, в то время как с применением жидкого азота — 0.230 мкг/г. Таким образом, данные, полученные по методике ГОСТ, оказались занижены в 2–4 раза. Это может быть связано с тем, что большая часть пестицида находится в клетках растений, которые плохо разрушаются при механическом измельчении образца, в то время как охлаждение жидким азотом позволяет разрушить подавляющую часть клеток и извлечь загрязнитель из внутриклеточного вещества. Ввиду того, что извлечение γ -ГХЦГ из исследуемых образцов не превышает 40.3%, можно утверждать, что большая часть пестицида остается в почве.

Применение жидкого азота в процедуре пробоподготовки позволило извлечь из объекта большее количество пестицида, а также получить более точные данные о распределении аналита в овоще. Так, по данным метода без применения жидкого азота накопление пестицида в различных частях корнеплода выглядит несколько иначе, чем по данным метода с применением жидкого азота. Помимо повышения эффективности извлечения, использование жидкого азота в процедуре подготовки упрощает стадию гомогенизации образца.

Данные, полученные с использованием жидкого азота для повышения полноты извлечения, свидетельствуют о том, что в репе наибольшее количество γ -ГХЦГ содержится в кожуре (табл. 2). В плоде содержание пестицида больше,

чем в ботве. Аналогичная закономерность наблюдается и для свеклы. Во всех случаях содержание загрязнителя с повышением исходной концентрации γ -ГХЦГ возрастает, однако эта зависимость нелинейна. Сравнение овощей показало, что свекла накапливает больше γ -ГХЦГ, чем репа в плоде и кожуре, в то время как репа — в ботве.

Для расчета ряда метрологических характеристик (показатель точности, повторяемость и воспроизводимость) для двух методик провели дополнительные измерения методом введено— найдено с использованием модельных образцов на примере репы (концентрирование гомогенизированных образцов путем внесения в них аналита). По каждой методике анализировали шесть модельных образцов, проводили по два параллельных измерения. В табл. 3 представлены полученные метрологические характеристики при $P = 0.95$. Диапазон определяемых концентраций γ -ГХЦГ для двух способов пробоподготовки согласно градуировочному графику составил (5×10^{-4}) –1.000 мкг/мл. Поверку газохроматографического комплекса проводили по компоненту линдан с концентрацией 5×10^{-5} мкг/мл, значения стандартного отклонения по времени удерживания, площади и высоте пика не превышали 4% (предел детектирования находился в пределах нормы для ЗЭД — $(2.7\text{--}2.9) \times 10^{-15}$ г/с).

Из табл. 3 видно, что метрологические характеристики для способа 2 пробоподготовки лучше, чем для способа 1. Следовательно, применение жидкого азота для пробоподготовки не только улучшает извлечение определяемого вещества из растений, но и позволяет повысить точность измерений.

Оценили потерю аналита для двух способов пробоподготовки. Способ пробоподготовки без применения жидкого азота показал среднее значение полноты извлечения 83% (в межгосударственном стандарте полнота извлечения для γ -ГХЦГ варьирует от 77 до 88%), в то время как применение жидкого азота позволило улучшить среднее значение полноты извлечения до 98%.

Таблица 3. Метрологические характеристики результатов определения γ -ГХЦГ для двух способов пробоподготовки ($n = 6$)

Способ пробоподготовки	Аттестованное значение СО, мкг/кг	Показатель повторяемости, σ_r , %	Показатель воспроизводимости, σ_R , %	Показатель точности, $\pm \delta$, %
Без жидкого азота (способ 1)	0.04	4	5	20
С жидким азотом (способ 2)		3	2	17

Примечание: СО — стандартный образец, σ_r — среднее квадратичное отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, σ_R — среднее квадратичное отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, δ — значение неопределенности (границы, в которых погрешность измерений находится с заданной вероятностью $P = 0.95$).

* * *

Установлено, что классическая методика извлечения γ -ГХЦГ из растений в случае репы и свеклы приводит к как минимум в 2–4 раза заниженным результатам анализа. Решением данной проблемы может быть применение жидкого азота на этапе пробоподготовки для разрушения клеток растений. Также показано, что в наибольшей степени пестицид накапливается в кожуре, меньше токсиканта накапливается в плоде и наименьшую часть содержит ботва. Важно отметить, что большая часть токсиканта, нанесенного на исследуемые образцы, остается в почве после созревания плодов, что может привести к накоплению большого количества хлорорганического пестицида в будущих сельскохозяйственных культурах. Это необходимо учитывать при изучении путей миграции γ -ГХЦГ в экосистеме.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального бюджетного учреждения науки Уфимского научно-исследовательского института медицины труда и экологии человека. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur R., Mavi G.K., Raghav S., Khan, I. Pesticides classification and its impact on environment // *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2019. V. 8. № 3. P. 1889. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2019.803.224>
2. Gong P., Xu H., Wang C., Chen Y., Guo L., Wang X. Persistent organic pollutant cycling in forests // *Nat. Rev. Earth Environ.* 2021. V. 2. № 3. P. 182. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-00137-5>
3. Walker K., Vallero D.A., Lewis R.G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 24. P. 4373.
4. Wondimu K.T., Geletu A.K. Residue analysis of selected organophosphorus and organochlorine pesticides in commercial tomato fruits by gas chromatography mass spectrometry // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 3. Article e14121. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14121>
5. Zuo W., Lin Q., Liu X., Lv L., Zhang C., Wu S., et al. Spatio-temporal distribution of organochlorine pesticides in agricultural soils of southeast China during

- 2014–2019 // *Environ Res.* 2023. V. 232. Article 116274. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116274>
6. Adeleye A.O., Sosan M.B., Oyekunle J.A.O. Dietary exposure assessment of organochlorine pesticides in two commonly grown leafy vegetables in South-western Nigeria // *Heliyon.* 2019. V. 5. № 6. Article e01895. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01895>
7. Abhilash P.C., Jamil S., Singh V., Singh A., Singh N., Srivastava S.C. Occurrence and distribution of hexachlorocyclohexane isomers in vegetation samples from a contaminated area // *Chemosphere.* 2008. V. 72. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.056>
8. Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C. Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate for organic chemicals // CRC Press. 2006. P. 4216. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>
9. Mattina M.J., Iannucci-Berger W., Dykas L., Pardus J. Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 14. P. 2425.
10. Willett K.L., Ulrich E.M., Hites R.A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 15. P. 2197. <https://doi.org/10.1021/es9708530>
11. Afful S., Anim A.K., Serfor-Armah Y. Spectrum of organochlorine pesticide residues in fish samples from the Densu Basin // *Res. J. Environ. Earth. Sci.* 2010. V. 2. № 3. P. 133.
12. Ododo M.M., Wabalo B.K. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and their impacts on human health: A review // *J. Environ. Pollut. Hum. Health.* 2019. V. 7. № 2. P. 73.
13. Gonzalez M., Miglioranza K.S., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in tomato (*Lycopersicon esculentum*) crops from organic production // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51. № 5. P. 1353. <https://doi.org/10.1021/jf025892w>
14. Zhang A., Luo W., Sun J., Xiao H., Liu W. Distribution and uptake pathways of organochlorine pesticides in greenhouse and conventional vegetables // *Sci. Total. Environ.* 2015. V. 505. P. 1142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.023>
15. Mikes O., Cupr P., Trapp S., Klanova J. Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (*Raphanus sativus*) // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. № 2. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.007>
16. Simonich S.L., Hites R.A. Organic pollutant accumulation in vegetation // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. № 12. P. 2905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.023>
17. ГОСТ 30349-96. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. М.: Стандартинформ, 2008. С. 12.
18. ГОСТ ISO 14507-2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для определения

- органических загрязняющих веществ. М.: Стандартинформ, 2019. С. 16.
19. *Albero B., Tadeo J.L., Pérez R.A.* Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants // Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 739.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.007>
20. *Sajid M., Woźniak M.K., Płotka-Wasyłka J.* Ultrasound-assisted solvent extraction of porous membrane packed solid samples: A new approach for extraction of target analytes from solid samples // Microchem. J. 2019. V. 144. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.059>

ORIGINAL ARTICLES

GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF γ -HEXACHLOROCYCLOHEXANE DISTRIBUTION IN AGRICULTURAL CROPS

D. E. Musabirov ^{a, b, *}, R. A. Daukaev ^a, D. O. Karimov ^a, V. Y. Guskov ^b

^a Ufa Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology, 450106 Ufa, Russia,

^b Ufa University of Science and Technology, 450076 Ufa, Russia

*E-mail: 30102000@rambler.ru

Abstract. The study focuses on investigating the distribution of γ -hexachlorocyclohexane in turnip and beetroot among their fruits, stems, and peels. The sample preparation method, recommended by GOST, is supplemented by using liquid nitrogen for more thorough grinding and cell disruption of plants. It has been found that the application of liquid nitrogen, while keeping other experimental parameters constant, leads to a 2-3-fold increase in the detectable amount of pesticide. It was established that the distribution of γ -HCH in plants is uneven: the highest concentration of the pesticide was found in the peel, while the stems showed the lowest γ -HCH content. It is shown that γ -HCH accumulates better in the peel of beetroot compared to turnip peel, with the opposite pattern observed for the stems. The accumulation of γ -HCH in the fruits of these root vegetables is similar in magnitude. The obtained data can be valuable for analytical quality control services of agricultural products.

Keywords: γ -hexachlorocyclohexane, gas chromatography, liquid nitrogen, soil contamination.