

DOI: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3-4.2019.12>  
УДК 632.95.028:633.1:543.06

## ОПТИМІЗАЦІЯ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ СИСТЕМИ ЗАХИСТУ ЗЕРНОВИХ ЗЛАКОВИХ КУЛЬТУР

*Коршун М.М.* (<https://orcid.org/0000-0002-0204-8281>)

*Коршун О.М.* (<https://orcid.org/0000-0003-1591-7340>)

*Ліпавська А.О.* (<https://orcid.org/0000-0001-5870-2206>)

*Зінченко Т.І.* (<https://orcid.org/0000-0002-3541-9480>)

*Білоус С.В.* (<https://orcid.org/0000-0003-1593-6445>)

*Аврамчук А.О.* (<https://orcid.org/0000-0002-0469-1959>)

*Інститут гігієни та екології Національного медичного університету  
імені О.О. Богомольця, Київ, Україна  
tazin4enko@gmail.com*

**Актуальність.** Сьогодні існує потреба у науковому обґрунтуванні вибору методу розробки умов якісної ідентифікації та кількісного визначення пестицидів Аксіал 050 ЕС, Пік 75 WG, Тілт 250 ЕС, Магнелло 350 ЕС, Енжіо 247 SC, Карате Зеон 050 CS, що входять до системи захисту зернових злакових культур при сумісній присутності, а також умов підготовки до аналізу проб води та повітря. Це дозволить контролювати встановлені гігієнічні нормативи та мінімізувати їх негативний вплив на здоров'я населення та довкілля.

**Мета:** розробка методик аналітичного визначення 9 діючих речовин 7 пестицидних препаратів системи захисту пшениці та ячменю при їх сумісній присутності у воді та повітрі.

**Матеріали та методи.** Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі фірми Шімадзу (Японія). Управління хроматографом, реєстрування, аналіз та зберігання хроматографічних даних здійснювали з використанням програмно-забезпечення S/w LCsolution. Для статистичної обробки результатів використовували пакет статистичних програм IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel.

**Результати.** Розроблені нами оптимальні умови пробопідготовки та хроматографічного визначення при сумісній присутності 9 пестицидів різних хімічних класів, що застосовуються в системі захисту зернових злакових культур, дозволяють контролювати їх вміст з межею кількісного визначення кожної сполуки в пробі води – 0,001 мг/дм<sup>3</sup> та повітря – 0,05 мг/м<sup>3</sup>, тобто дозволяють контролювати встановлені гігієнічні нормативи цих сполук у воді та повітрі робочої зони.

**Висновки.** Розроблено умови одночасного визначення гербіцидів просульфурону і піноксадену, інсектицидів тіаметоксаму і лямбда-цигалотрину, фунгіцидів флудіоксонілу, седаксану, тебуконазолу, пропіконазолу, дифеноконазолу методом високоефективної рідинної хроматографії при сумісній присутності в пробах води та повітря, що дозволяє підвищити ефективність аналізу та зменшити витрати на його проведення.

**Ключові слова:** пестициди, зернові культури, межа кількісного визначення, високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ).

**Актуальність.** Для забезпечення реалізації потенційних можливостей врожаю сільськогосподарських рослин на різних етапах органогенезу необхідний комплекс захисних заходів, серед яких найбільш мобільним і широко застосовуваним у світовій практиці є хімічний метод [7, 11].

Для захисту посівів хлібних злаків (пшениці та ячменю) компанія Сингента (Швейцарія) пропонує систему, яка включає пестициди на основі нових діючих речовин і тих, які вже використовуються впродовж декількох десятиліть. До хімічної системи захисту включено препарати таких традиційних груп, як гербіциди (Аксіал 050 ЕС, Пік 75 WG), фунгіциди (Тілт 250 ЕС, Магнелло 350 ЕС) та інсектициди (Енжіо 247 SC, Карате Зеон 050 CS). Гло-

бального поширення в останнє десятиріччя набула обробка насіннєвого матеріалу інсекто-фунгіцидними протруйниками, що є одним із найбільш економічно вигідних та екологічно безпечних заходів захисту [4, 11]. Низка протруйників, крім захисної дії від збудників хвороб та шкідників насіння та сходів, може справляти фізіологічно активний вплив і на проростаючу рослину, що проявляється у покращенні кореневої системи, продуктивного кушення, озерненості колоса та здатності долати несприятливі погодні умови [5]. Вищезгадана сучасна система захисту компанії Сингента включає протруйник Вайбранс Інтеграл 235 FS.

Діючі речовини зазначених препаратів є представниками різних хімічних класів. Так, інсектици-

ди тіаметоксам та лямбда-цигалотрин належать, відповідно, до неонікотиноїдів та синтетичних піретроїдів; фунгіциди тебуконазол, пропіконазол, дифеноконазол – до триазолів, флудіоксоніл – до класу фенілпіролів, седаксан – піразолів; гербіцид просульфурон є сульфонілсечовиною, піноксаден на даний час не віднесено до певного хімічного класу. Для всіх цих сполук розроблені методичні вказівки з їх визначення у воді та повітрі (табл. 1, 2), але всі вони передбачають окреме визначення кожної з речовин. Беручи до уваги, що Магнелло 350 ЕС, Енжіо 247 SC та Вайбранс Інтеграл 235 FS є сумішевими (тобто містять по 2, 2 та навіть 4 діючі речовини, відповідно), невідворотно одночасне надходження їх діючих речовин до об'єктів довкілля.

**Метою** даного дослідження була розробка методик аналітичного визначення 9 діючих речовин 7 пестицидних препаратів системи захисту пшениці та ячменю при їх сумісній присутності у воді та повітрі.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

При виконанні дослідження використовували аналітичні стандарти 9 діючих речовин (95,9-99,9) % чистоти, з яких в ацетонітрилі готували вихідні стандартні розчини кожної з досліджуваних речовин з концентрацією 100 мкг/мл. Змішуванням та послідовним розведенням вихідних розчинів сумішшю «ацетонітрил + 0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти (70+30)» готували 5 робочих градувальних розчинів суміші досліджуваних сполук з масовою концентрацією по 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 та 0,1 мкг/мл та контрольний розчин суміші з масовою концентрацією по 0,8 мкг/мл кожної сполуки.

Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі фірми Шімадзу (Японія), обладнаному чотирьохканальним насосом (LC-20AD) з контролером (CBM-20ALite), ультрафіолетовим детектором (SPD-20A), вакуумним дегазатором (DGU-20A3), термостатом колонок (СТО-20A). Управління хроматографом, реєстрування, оброблення та зберігання хроматографічних даних здійснювали з використанням програмного забезпечення S/w LCsolution.

Для ідентифікації піку конкретної сполуки на хроматограмі градувальних розчинів суміші досліджуваних сполук (тобто для встановлення часу утримування – якісної характеристики компонента) спочатку проводили хроматографічний аналіз розчину кожної з досліджуваних речовин. Після вибору оптимальних умов розділення компонентів суміші здійснювали хроматографічний аналіз кожного градувального розчину суміші 3 рази для побудови графіків залежності площі хроматографічного піку сполуки від концентрації.

Правильність визначення діючих речовин в модельних пробах води та повітря перевіряли мето-

дом «внесено – знайдено». Ідентифікацію досліджуваної сполуки в екстрактах проб проводили за часом її утримування в градувальних розчинах суміші; кількісне визначення здійснювали методом зовнішнього стандарту (методом абсолютного градування).

Для статистичної обробки результатів використовували пакет статистичних програм IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel. Статистичний аналіз отриманих даних включав дескриптивну статистику, кореляційний та регресійний аналізи. Значимість отриманих рівнянь регресії перевіряли за F-критерієм Фішера.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Завданнями дослідження, які потребували поетапного виконання, були: наукове обґрунтування вибору методу, розробка умов якісної ідентифікації та кількісного визначення зазначених сполук при сумісній присутності, а також умов підготовки до аналізу проб води та повітря.

В останні роки високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), завдяки розвитку апаратної бази та методичних підходів, займає лідируючу позицію серед інструментальних методів аналізу за частотою використання в хімічних, токсикологічних, фармакокінетичних дослідженнях [6]. Тому не дивно, що в Україні основним інструментом аналітичної хімії пестицидів залишаються хроматографічні методи, серед яких метод ВЕРХ є найбільш популярним. Цей метод активно використовують при розробці нових методик визначення мікрокількостей пестицидів різних класів в об'єктах довкілля, сільськогосподарській сировині та харчових продуктах. Так, в методиках, що розроблені в останні 15 років для визначення у воді та повітрі досліджуваних діючих речовин, застосований саме метод ВЕРХ (табл. 1, 2).

З огляду на те, що: 1) найпоширенішим варіантом ВЕРХ є метод обернено-фазової ВЕРХ; 2) в методиках визначення седаксану, піноксадену та просульфурону застосовувано саме цей метод; 3) фізико-хімічні властивості досліджуваних діючих речовин (низька леткість, молекулярна маса (< 3000), краща розчинність в полярних розчинниках, ніж в неполярних) є «підходящими» для цього методу, – для вирішення завдання аналітичного визначення зазначених діючих речовин при їх сумісній присутності ми обрали метод обернено-фазової ВЕРХ.

Робота в умовах обернено-фазової ВЕРХ характеризується використанням неполярного адсорбента (нерухома фаза) і полярного елюента (рухома фаза). Коректний вибір нерухомої фази для ВЕРХ є одним з найважливіших факторів, що визначає ефективність застосування методу [10]. Класичною та найпоширенішою нерухомою фазою є обернена

фаза С18, яку використовують для розділення як неполярних, так і полярних водорозчинних сполук [1]. Тому, як нерухому фазу, ми використали сталеву колонку 250/4,6 Nucleosil 100-5 С18 з передколонкою 4/3 Nucleosil 100-5 С18 (надалі колонка С18). Враховуючи складність завдання для отримання, можливо, кращих результатів, ми звернули увагу на ще одну нерухому фазу CN, яка застосовується і як нормально-фазовий, так і обернено-фазовий матеріал. Тому паралельно як нерухому фазу ми використали сталеву колонку 250/4,6 Nucleodur 100-5 CN-RP (обернено-фазову) з передколонкою 4/3 Nucleodur 100-5 CN-RP (надалі колонка CN).

На ефективність розділення компонентів суміші, їх час утримування та форму піків суттєво впливає вибір рухомої фази (РФ). Особливу увагу в процесі цього вибору слід приділяти вмісту органічного розчинника в сумішевих водно-органічних елюентах [1]. Для хроматографічного аналізу досліджуваних сполук при підборі РФ ми випробовували суміші «ацетонітрил + метанол + вода», «ацетонітрил + вода», «ацетонітрил + 0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти» у різних за об'ємом співвідношеннях.

При елююванні з колонки С18 сумішню «ацетонітрил + вода» у співвідношенні (90+10) досліджу-

вані сполуки не розділилися і на хроматограмі відображалися одним широким піком з багатьма вершинами. Триазолі дифеноконазол, пропіконазол та піразол седаксан виходили двогорбими піками, бо містять по 2 ізомери, які практично не відокремилися один від одного. Для вивчення закономірностей утримування на колонці досліджуваних діючих речовин зменшували вміст ацетонітрилу та, відповідно, збільшували вміст води в суміші для елюювання за такими співвідношеннями: (80+20), (70+30), (60+40); хроматографічний аналіз проводили при незмінних інших умовах хроматографування (об'ємна витрата РФ – 1 мл/хв, температура термостату колонки – 30 °С).

Встановлено, що зменшення вмісту ацетонітрилу в РФ призводить до закономірного посилення утримування досліджуваних діючих речовин. При співвідношенні (80+20) чітко відділився (на  $\approx 9$  хвилини) утримуваний довше за всіх лямбда-цигалотрин та відокремилися на дві групи інші сполуки. При співвідношенні (70+30) розділилися між собою всі сполуки, однак пік просульфурону не був симетричним. Седаксан повністю, а дифеноконазол і пропіконазол практично повністю, розділилися на ізомери. При співвідношенні (60+40) хроматограма принципово не змінилася, лише чітко розділилися

Таблиця 1

Гігієнічні нормативи та межі кількісного визначення у воді пестицидів системи захисту зернових злакових культур [3, 9]

Назва діючої речовини	Гранично-допустима концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Межа кількісного визначення, мг/дм <sup>3</sup> , метод	Номер методичних вказівок
Піноксаден	0,01	0,005 / ВЕРХ	№ 815-2007
Просульфурон	0,03	0,01 / ВЕРХ	№ 488-2004
Пропіконазол	0,15	0,005 / ГРХ	№ 3190-85
Дифеноконазол	0,001	0,002* / ГРХ	№ 6147-91
Тебуконазол	0,025	0,01 / ГРХ	№ 5350-91
Гіаметоксам	0,04	0,01 / ГРХ	№ 250-2001
Лямбда-цигалотрин	0,01	0,005 / ГРХ	№ 4344-87
Седаксан	0,004	0,004 / ВЕРХ	№ 1417-2015
Флудіоксоніл	0,1	0,005 / ВЕРХ	№ 31-97

Примітка: ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія, ГРХ – газорідинна хроматографія, \* – методика не дозволяє контролювати встановлений норматив.

Таблиця 2

Гігієнічні нормативи та межі кількісного визначення у повітрі робочої зони пестицидів системи захисту зернових злакових культур [3, 9]

Назва діючої речовини	Орієнтовно безпечний рівень впливу, мг/м <sup>3</sup>	Межа кількісного визначення, мг/м <sup>3</sup> , метод	Номер методичних вказівок
Піноксаден	1,0	0,5 / ВЕРХ	№ 813-2007
Просульфурон	0,5	0,25 / ВЕРХ	№ 492-2004
Пропіконазол	0,5*	0,004 / ГРХ	№ 6246-91
Дифеноконазол	0,2	0,1 / ГРХ	№ 294-2001
Тебуконазол	0,4	0,005 / ГРХ	№ 6112-91
Гіаметоксам	0,5	0,25 / ГРХ	№ 304-2001
Лямбда-цигалотрин	0,1	0,05 / ГРХ	№ 4970-89
Седаксан	1,0	0,5 / ВЕРХ	№ 1416-2015
Флудіоксоніл	1,0	0,1 / ВЕРХ	№ 48-97

Примітка: ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія, \* – гранично-допустима концентрація, ГРХ – газорідинна хроматографія.

ізомери пропіконазолу. Враховуючи, що час утримування лямбда-цигалотрину складав вже Н<sup>38</sup> 38 хвилин, досліджувати суміш «ацетонітрил + вода» у співвідношеннях з меншим вмістом ацетонітрилу та, відповідно, більшим вмістом води, тим самим, збільшувати ще більше час хроматографічного аналізу, було недоцільним.

При використанні суміші «ацетонітрил + 0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти» в зазначених співвідношеннях суттєвих відмінностей в характері розподілу досліджуваних діючих речовин не відбулося, хоча покращилася форма хроматографічного піку просульфурону, тому ця рухома фаза має невелику перевагу. При використанні суміші «ацетонітрил + метанол + вода» в зазначених співвідношеннях (вміст органічного компоненту розподілявся порівну між ацетонітрилом та метанолом) хроматографічне розділення відбувалося аналогічним до першого варіанту чином, але цей процес був набагато розтягнутим: час утримування

лямбда-цигалотрину вже при співвідношенні (70+30) складав  $\approx 39$  хвилин.

За аналогічною схемою була вивчена поведінка досліджуваних сполук на колонці CN. Встановлено, що при всіх зазначених співвідношеннях компонентів досліджуваних рухомих фаз хроматографічні піки сполук були дуже широкими, речовини – за винятком лямбда-цигалотрину та тіаметоксаму при (70+30) та (60+40) – виходили купчасто, у вузькому часовому інтервалі. Навіть при додатковому співвідношенні компонентів рухомих фаз (50+50) сполуки хоча і розтягнулися за часом утримування, але їх широкі піки зливалися між собою, за виключенням тіаметоксаму та лямбда-цигалотрину.

На підставі отриманих даних нами розраховано фактор утримування ( $k$ ) та побудовано залежності відносного утримування досліджуваних сполук на колонках C18 та CN від вмісту ацетонітрилу в РФ «ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти» (рис. 1).

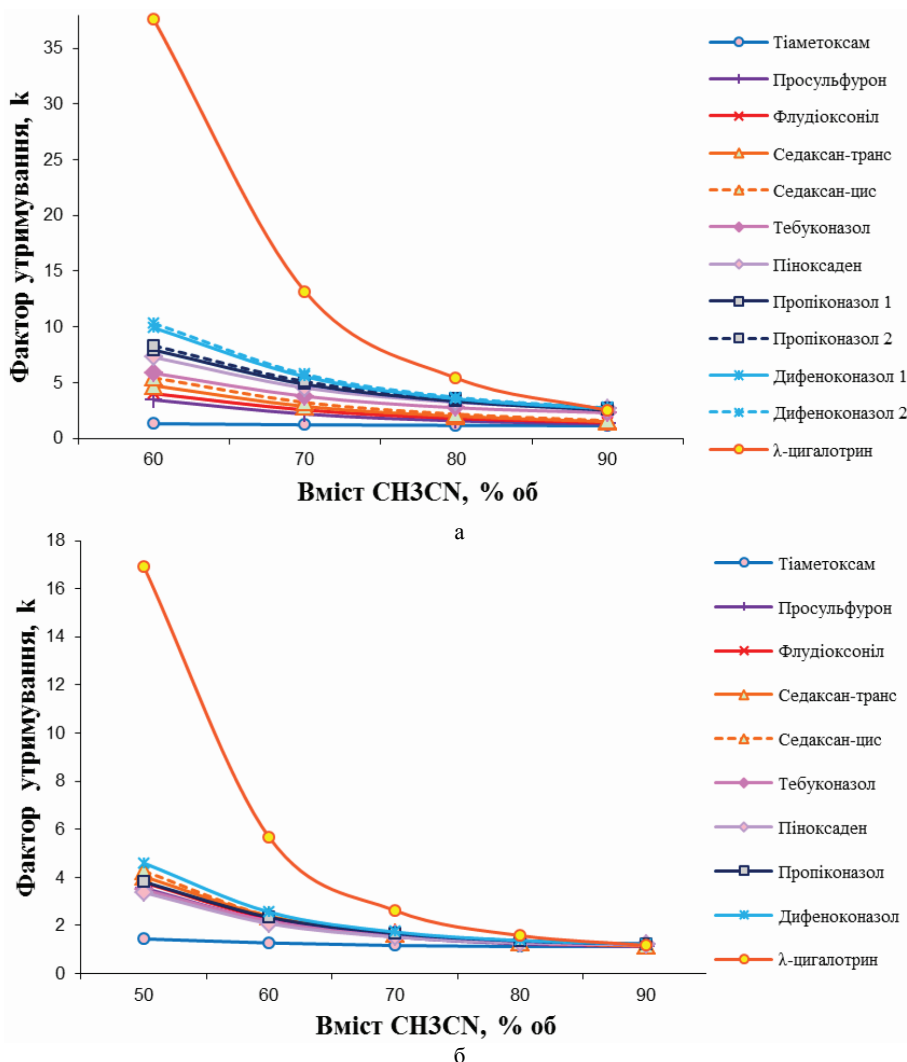


Рис. 1. Залежність утримування досліджуваних сполук від вмісту ацетонітрилу в рухомій фазі «ацетонітрил + 0,1% водний розчин ортофосфорної кислоти» на хроматографічній колонці C18 (а) та CN (б)

Аналіз отриманих даних дозволив зробити наступні висновки: 1) більш перспективними для вирішення поставленої задачі є колонка 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 та суміш «ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти»; 2) для скорочення часу хроматографічного аналізу доцільно випробувати градієнтне елюювання, при якому склад РФ під час хроматографічного аналізу змінюється, на відміну від ізократичного елюювання, при якому склад РФ постійний [1].

Підбір умов градієнтного елюювання здійснювали на колонці 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 при різних профілях градієнта концентрацій двох компонентів РФ – ацетонітрилу та 0,1 % водного розчину ортофосфорної кислоти.

Ультрафіолетові (УФ) спектри більшості пестицидів характеризуються поглинанням в області, в якій розчинники, що використовують в обернено-фазовій ВЕРХ – вода, ацетонітрил, метанол, тетрагідрофуран, прозорі для УФ випромінювання [1]. В нашому дослідженні ми використовували УФ детектор з дейтерієвою лампою. За результатами проведених нами досліджень, були побудовані залежності висот хроматографічних піків досліджуваних сполук від довжини хвилі УФ випромінювання (рис. 2).

Оцінивши хроматограми (спостерігався шум базової лінії, який заважав піку тіаметоксаму) та результати з вивчення спектрів, нами було здійснено спробу впровадження градієнта довжини хвилі, що дозволило покращити результат. Оптимальний варіант градієнтів довжини хвилі та концентрацій компонентів РФ наведено в таблиці 3.

Після підбору оптимальних умов якісної ідентифікації зазначених діючих речовин можна було переходити до побудови градувальних залежностей площ хроматографічних піків (для пропіконазолу, дифеноконазолу та седаксану – суми площ хроматографічних піків двох ізомерів) сполук від їх концентрацій у градувальному розчині суміші. Для цього в інжектор хроматографа з петлею 20 мкл вводили градувальні розчини суміші, починаючи з розчину з максимальною концентрацією. Градувальні залежності для кожної з досліджуваних сполук було побудовано у відповідності до вимог міжнародного стандарту [8] та описано рівняннями лінійної регресії, коефіцієнти кореляції становили не менше 0,999. Типова хроматограма суміші досліджуваних сполук приведена на рисунку 3.

Загальна схема методики визначення мікродоз пестицидів в об'єктах довкілля передбачає

**Таблиця 3**  
**Профіль градієнтів довжини хвилі та концентрацій компонентів рухомої фази для хроматографічного розділення досліджуваних діючих речовин на колонці 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18**

Час, хв	Довжина хвилі, нм	Склад рухомої фази, %	
		ацетонітрил	0,1 % водний розчин Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>
0.00	275	70	30
3.80	240	70	30
7.00		80	20
9.00		80	20
9.70	235	70	30
13.00		70	30
15.00		70	30
20.00		70	30

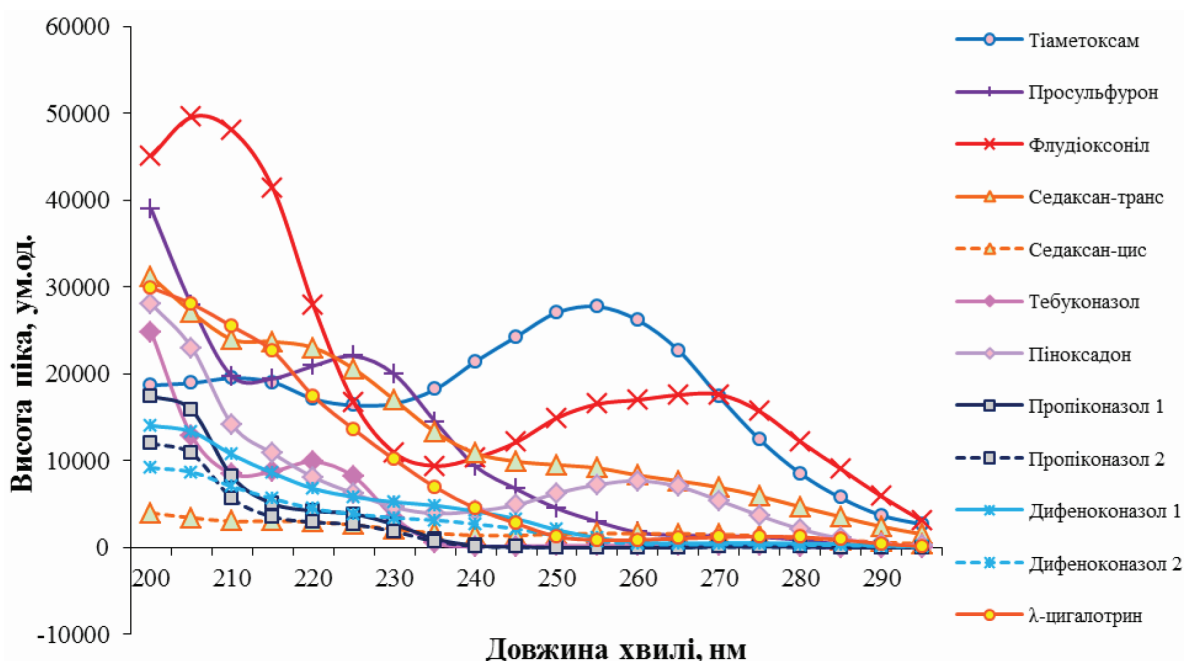


Рис. 2. Спектри поглинання досліджуваних сполук

вилучення діючої речовини з проби, очищення екстракту від супутніх домішок, концентрування, ідентифікацію та кількісне визначення з застосуванням зовнішнього стандарту. Адекватна методика повинна забезпечувати визначення аналізованої сполуки на рівні (70-120) %, що встановлюють, розробляючи методику, методом додавання стандартних розчинів до контрольних зразків об'єктів, що аналізуються [1]. Якщо середнє значення визначення менше від зазначених величин, до формули розрахунків вводять поправочний коефіцієнт [1].

Наступним етапом нашого дослідження була розробка способу підготовки проб води та повітря до подальшого хроматографічного визначення в них досліджуваних сполук.

Основним методом вилучення пестицидів з об'єктів агроєкосистеми залишається рідинна екстракція [2]. Враховуючи фізико-хімічні властивості досліджуваних діючих речовин, при підборі для них оптимального екстрагенту із води ми випробували етилацетат, дихлорметан, суміш «етилацетат + дихлорметан». Паралельно перевіряли більш су-

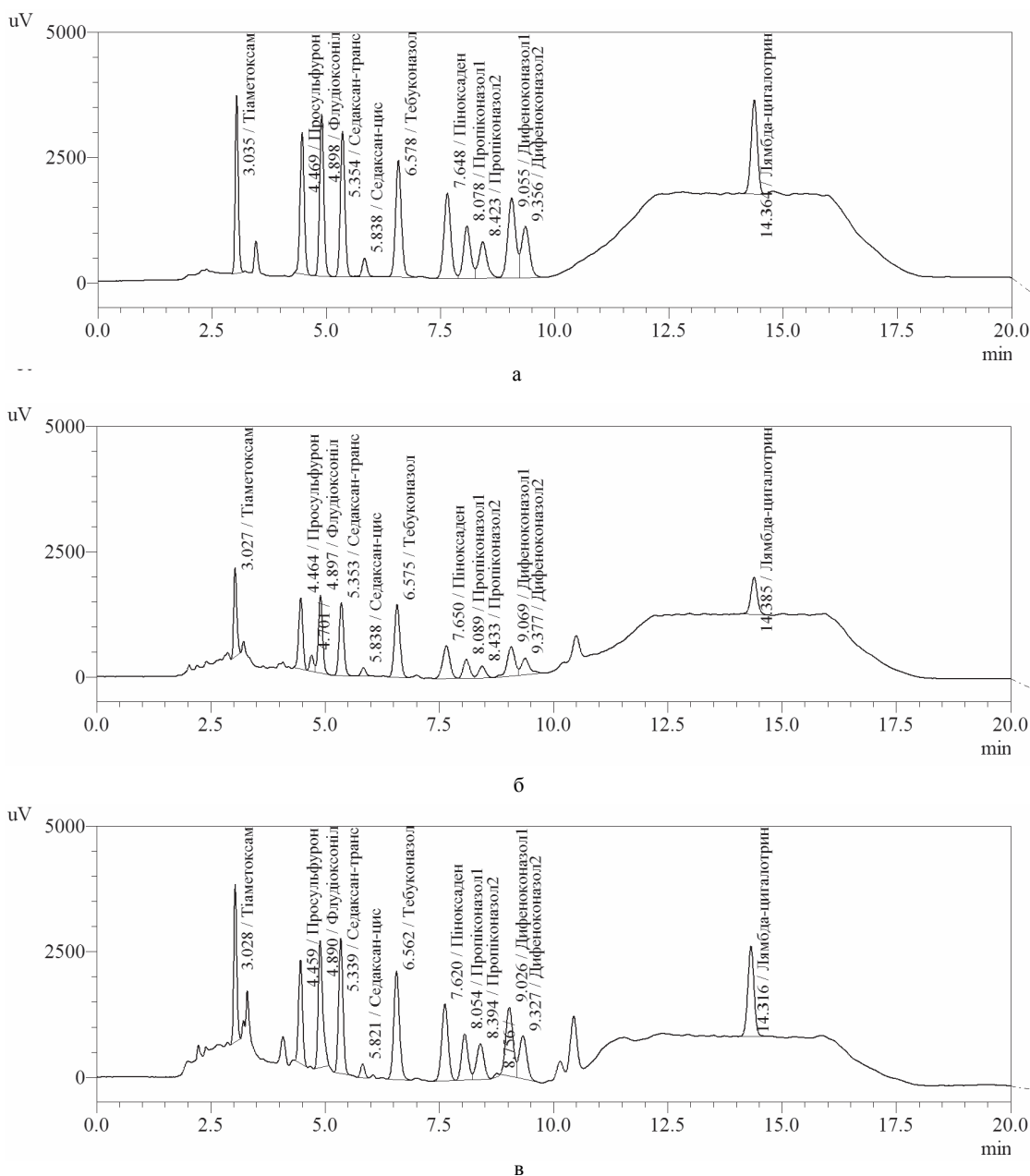


Рис. 3. Хроматограма розчину суміші досліджуваних сполук з масовою концентрацією кожної 0,5 мг/мл (а), екстракту проби води з внесенням суміші досліджуваних сполук з концентрацією кожної 0,001 мг/дм<sup>3</sup> (б), екстракту проби повітря з внесенням суміші досліджуваних сполук з концентрацією кожної 0,05 мг/м<sup>3</sup> (в)

часний метод – твердофазову екстракцію, застосовуючи картриджі Strata™-X Polymeric Reversed Phase, Strata™ CN, Strata™ C18-e.

Задовільні результати було одержано при екстракції досліджуваних сполук з проб води (500 мл) при рН 3 (за допомогою хлороводневої кислоти, контроль рН за індикаторним папером Acilit® рН 0-6,0, ф. Мерк) дихлорметаном (тричі порціями по 50 мл).

Сорбційним матеріалом для проб повітря обрали фільтр «синя стрічка», що забезпечував сорбцію та відсутність проскоку сполук (аспірація зі швидкістю 1л/хв впродовж 20 хв). При підборі екстрагенту досліджуваних сполук із сорбційного матеріалу ми випробовували етилацетат, дихлорметан, ацетон, ацетонітрил, їх суміші. Екстракція досліджуваних сполук з сорбційного матеріалу спочатку двічі порціями по 30 мл суміші «ацетон + етилацетат» (70+30), потім – сумішшю «ацетонітрил + трифтороцтова кислота» (30 мл+1 мл) дала оптимальні результати.

Отримані екстракти сушили безводним сульфатом натрію, фільтрували через паперовий фільтр та концентрували на ротаційному випарнику при температурі водяної бані не вище за 35 °С. Екстракти не потребували очищення від домішок; сухі залишки розчиняли в 2 мл суміші «ацетонітрил + 0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти» (70+30) та піддавали хроматографічному аналізу.

Ідентифікацію досліджуваної речовини в екстрактах проб проводили за часом її утримування в градувальних розчинах суміші, кількісне визначення – за відповідною залежністю площі хроматографічного піку сполуки від концентрації в градувальному розчині суміші. На рисунку 3 наведені хроматограми модельних проб води та повітря з внесенням суміші досліджуваних сполук.

Розроблені нами оптимальні умови пробопідготовки та хроматографічного визначення при сумісній присутності 9 пестицидів різних хімічних класів, що застосовуються в системі захисту зернових злакових культур, дозволяють контролювати їх вміст з межею кількісного визначення кожної сполуки в пробі води – 0,001 мг/дм<sup>3</sup> та повітря – 0,05 мг/м<sup>3</sup>, тобто, дозволяють контролювати встановлені гігієнічні нормативи цих сполук у воді та повітрі робочої зони.

## ВИСНОВКИ

Розроблено умови одночасного визначення гербіцидів просульфурону і піноксадену, інсектицидів тіаметоксаму і лямбда-цигалотрину, фунгіцидів флудіоксонілу, седаксану, тебуконазолу, пропіконазолу, дифеноконазолу методом високоефективної рідинної хроматографії при сумісній присутності в пробах води та повітря, що дозволяє підвищити

ефективність аналізу та зменшити витрати на його проведення.

Впровадження розроблених методів в практику роботи установ Держпродспоживслужби України, Міністерства енергетики та захисту довкілля України, Міністерства розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України сприятиме покращенню моніторингу пестицидів в об'єктах довкілля та проведенню заходів з профілактики їх шкідливого впливу на здоров'я населення.

**Конфлікт інтересів.** Автори заявляють, що не мають конфлікту інтересів, який може сприйматися таким, що може завдати шкоди неупередженості статті.

**Джерело фінансування.** Ця стаття не отримала фінансової підтримки від державної, громадської або комерційної підтримки.

## REFERENCES

1. Analytical chemistry of pesticide residues / М.А. Klisenko, L.G. Alexandrova, V.F. Demchenko, TL Markarchuk. – К. : ECOGINTOX, 1999. – 238 p. <http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/opac/search.exe?Z211D=&S21CNR=20&S21STN=1&S21REF=2&C21COM=S&I21DBN=REF&P21DBN=REF&S21All=%3C.%3EID%3DREF-0000001677%3C.%3E&S21FMT=fullwebr>
2. Bublik L.I., Havrylyuk L.L. Methods for monitoring and control of pesticide residues in agrocenoses // Plant protection and quarantine. 2014; 60: 53-66. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr\\_2014\\_60\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr_2014_60_9)
3. Permissible doses, concentrations, quantities and levels of pesticide content in agricultural raw materials, foodstuffs, working area air, atmospheric air, water of reservoirs, soils: SSanPiN 8.8.1.2.3.4.-000-2001 / Ministry of Health of Ukraine. The official edition. – Kyiv, 2001. 244 p. [in Ukrainian]. URL: <http://www.milkiland.nl/upload/pdf/laws/ua/8.8.1.2.3.4-000-2001.pdf>
4. Dudareva G.F., Tzapik T.F. Restriction of the development of winter barley diseases with the help of various protectants and precursors // Current issues of biology, ecology and chemistry. 2017; 13(1): 5-15. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/apd\\_2017\\_13\\_1\\_3](http://nbuv.gov.ua/UJRN/apd_2017_13_1_3)
5. Zozulya A., Boyko I., Makarenko M. The newest generation of curing agents suppresses not only fungal infections, but also reduces the number of soil and seedling pests // Grain and bread. 2014; 1: 84-5. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikh\\_2014\\_1\\_38](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikh_2014_1_38).
6. Kudris I.V., Kulikov A.Yu. Assessment of variability of relative retention times when using chromatographic columns grafted with C18 groups // Methods and objects of chemical analysis. 2014; 9 (1): 12-8. [in Russian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca\\_2014\\_9\\_1\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2014_9_1_4).

7. Mikhailenko S.V. Effect of fungicides on the development of spring barley leaf diseases // Plant protection and quarantine. 2013; 59: 203-6. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr\\_2013\\_59\\_28](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr_2013_59_28).
8. International Standard ISO 0 8466-1: 1990 (E). Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods for determining performance. Part 1: Statistical processing of linear calibration function. – 10 p.[in Ukrainian]. URL: [http://gost-snip.su/document/kachestvo\\_vodi\\_kalibrovaniye\\_i\\_otsenka\\_analiticheskikh\\_metodov\\_i\\_opredel](http://gost-snip.su/document/kachestvo_vodi_kalibrovaniye_i_otsenka_analiticheskikh_metodov_i_opredel)
9. On Approval of Hygiene Standards and Regulations for the Safe Use of Pesticides and Agrochemicals / Order of the Ministry of Health of Ukraine 02.02.2016 No. 55 as amended. [in Ukrainian]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0207-16>
10. Sirotchuk OA, Didukh IR, Kuras SF, Zaitsev VM. Chromatographic separation of the components of the cold with fixed phases containing an incorporated polar insert // Methods and objects of chemical analysis. 2015; 10 (4): 171-7. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca\\_2015\\_10\\_4\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2015_10_4_4).
11. Tribel SO, Strigun OO, Gamanova OM. Cartilage protection measures // Quarantine and plant protection. 2016; 8-9: 19-23. [in Ukrainian]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr\\_2016\\_8-9\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr_2016_8-9_9).

Отримано: 11.11.2019

## ОПТИМІЗАЦІЯ АНАЛІТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЮ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ПЕСТИЦИДІВ СИСТЕМИ ЗАЩИТЫ ЗЕРНОВИХ ЗЛАКОВИХ КУЛЬТУР

*Коршун М.М., Коршун О.М., Липавская А.А., Зинченко Т.И., Билоус С.В., Аврамчук А.О.*

*Институт гигиены и экологии Национального медицинского университета  
имени А.А. Богомольца, Киев, Украина  
tazin4enko@gmail.com*

**Актуальность.** Сегодня существует потребность в научном обосновании выбора метода разработки условий качественной идентификации и количественного определения пестицидов Аксил 050 ЕС, Пик 75 WG, Тилт 250 ЕС, Магнелло 350 ЕС, Энжио 247 SC, Каратэ Зеон 050 CS, входящих в систему защиты зерновых злаковых культур при совместном присутствии, а также условий подготовки к анализу проб воды и воздуха. Это позволит контролировать установленные гигиенические нормативы и минимизировать их негативное влияние на здоровье населения и окружающую среду.

**Цель:** разработка методик аналитического определения 9 действующих веществ 7 пестицидных препаратов системы защиты пшеницы и ячменя при их совместном присутствии в воде и воздухе.

**Материалы и методы.** Хроматографический анализ проводили на жидком хроматографе фирмы Шимадзу (Япония). Управление хроматографом, регистрация, анализ и хранение хроматографических данных осуществляли с использованием программного обеспечения S / w LCsolution. Для статистической обработки результатов использовали пакет статистических программ IBM SPSS StatisticsBase v.22 и MS Excel.

**Результаты.** Разработанные нами оптимальные условия пробоподготовки и хроматографического определения при совместном присутствии 9 пестицидов различных химических классов, применяемые в системе защиты зерновых злаковых культур, позволяют контролировать их содержание с пределом количественного определения каждого соединения в пробе воды – 0,001 мг / дм<sup>3</sup> и воздуха – 0,05 мг/м<sup>3</sup>, то есть, позволяют контролировать установленные гигиенические нормативы этих соединений в воде и воздухе рабочей зоны.

**Выводы.** Разработаны условия одновременного определения гербицидов просульфурона и пиноксадена, инсектицидов тиаметоксама и лямбда-цигалотрина, фунгицидов флудиоксонила, седаксана, тебуконазола, пропиконазола, дифеноконазола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии при совместном присутствии в пробах воды и воздуха, что позволяет повысить эффективность анализа и уменьшить затраты на его проведение.

**Ключевые слова:** пестициды, зерновые культуры, предел количественного определения, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)



## OPTIMIZATION OF PESTICIDES RESIDUES ANALYTICAL CONTROL IN CEREAL CROPS PROTECTION SYSTEM

*Korshun M.M., Korshun O.M., Lipavska A.O., Zinchenko T.I., Bilous S.V., Avramchuk A.O.*

*Institute of Hygiene and Ecology of Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine  
tazin4enko@gmail.com*

**Relevance.** The scientific substantiation of the method selection, the development of conditions for qualitative identification and quantitative determination of Axial 050 EC, Peak 75 WG, Tilt 250 EC, Magnello 350 EC, Enzhio 247 SS, Karate Zeon 050 CC pesticides (by its simultaneous presence) used in cereal crops protection system was given in the article, as well as preparation conditions for the analysis of water and air samples were described, which will allow to control the established hygienic standards and minimize pesticide negative impact on population health and the environment.

**Objective** of the research is to develop methods for the analytical determination of 9 active substances of 7 pesticide preparations applied in the wheat and barley protection system with its simultaneous presence in water and air.

**Materials and methods.** Chromatographic analysis was performed by Shimazu (Japan) liquid chromatograph. Chromatograph control, recording, analysis and storage of chromatographic data were performed using S/w LC solution software. The package of IBM SPSS StatisticsBase v.22 and MS Exel statistical programs was used for statistical processing of results.

**Results.** The developed optimal conditions of sample preparation and chromatographic determination in the combined presence of 9 different chemical classes pesticides used in the cereal crops protection system will allow to control their content with the limit of quantitative determination of each compound 0,001 mg/dm<sup>3</sup> in the water sample, and 0,05 mg/m<sup>3</sup> in the air, thus allowing control the established hygienic standards of these compounds in the water and in the working zone air.

**Conclusions.** The conditions for simultaneous determination of prosulfuron and pinoxaden herbicides, thiamethoxam and lambda-cyhalothrin insecticides, fludioxonil, sedaxane, tebuconazole, propiconazole, diphenconazole fungicides in its combined presence in the water or air samples by high-efficiency liquid chromatography method were elaborated allowing the efficiency of analysis to be increased and its total price to be reduced.

**Keywords:** pesticides, cereals, limit of quantification, high performance liquid chromatography (HPLC).