



О. М. Коршун, ORCID: 0000-0003-1591-7340
А. О. Ліпавська, ORCID: 0000-0001-5870-2206

ІНСТИТУТ ОЦІНКИ ВІДПОВІДНОСТІ, ГІГІЄНИ ТА ЕКОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОГО МЕДИЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ О. О. БОГОМОЛЬЦЯ

УДОСКОНАЛЕННЯ АНАЛІТИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНТРОЛЮ ЗА ЗАСТОСУВАННЯМ ГЕРБІЦИДІВ НА ОСНОВІ КАРФЕНТРАЗОН-ЕТИЛУ

Вступ. Згідно із сучасними вимогами контроль за вмістом карфентразон-етилу (гербіцид класу триазолонів) у зерні хлібних злаків і ґрунті треба здійснювати з урахуванням його метаболіту карфентразону.

Мета дослідження – розроблення методики визначення в зерні хлібних злаків і ґрунті карфентразон-етилу як суми карфентразон-етилу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил.

Методи дослідження. Хроматографічний аналіз на рідинному хроматографі “Shimadzu Nexera X2” із триквадрупольним мас-спектрометричним детектором “Shimadzu LCMS-8050” проводили із застосуванням обернено-фазової хроматографічної сталеві колонки “Shim-pack Velox Biphenyl”, 2,7 μm , 100 $\times$ 2,1 mm та передколони “Shim-pack Velox Biphenyl”, 2,7 μm , 5 $\times$ 2,1 mm. Підготовку зразків ґрунту та зерна хлібних злаків проводили згідно з модульним QuEChERS-методом. Правильність визначення карфентразон-етилу та карфентразону у пробах ґрунту та зерна хлібних злаків підтверджували методом «внесено – знайдено», прецизійність – повторними вимірюваннями в умовах збіжності та внутрішньолaboratorної відтворюваності.

Результати й обговорення. Для аналізу проб ґрунту та зерна хлібних злаків обрані позитивний режим електроспрей-іонізації (ESI+) та два MRM-переходи (для кількісних розрахунків та для підтвердження): карфентразон-етилу – 412 > 346,05 та 412 > 366,00; карфентразону – 384 > 346,10 та 384 > 366,10.

Встановлені оптимальні умови хроматографування та мас-спектрометричного детектування дозволяють здійснювати визначення карфентразон-етилу та карфентразону у ґрунті та в зерні хлібних злаків з межею кількісного визначення для кожної сполуки 0,01 мг/кг (для метаболіту це значення наведено в перерахунку на карфентразон-етил) за правильності від 70 до 120 %, збіжності $\leq$ 20 %, внутрішньолaboratorної відтворюваності $\leq$ 20 %.

Висновки. Методики визначення карфентразон-етилу (як суми карфентразон-етилу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил) у зерні хлібних злаків і ґрунті з межею кількісного визначення в кожній матриці 0,02 мг/кг забезпечують контроль за розширеної невизначеності $\leq$ 50 % встановлених в Україні медико-санітарних нормативів карфентразон-етилу: у пшениці та ячмені – 0,05 мг/кг; у ґрунті – 0,6 мг/кг.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: пестициди; метаболіти; межа кількісного визначення; метод QuEChERS; мас-спектрометрія; медико-санітарні нормативи.

ВСТУП. У 2025 році на державні випробування в Україні був заявлений пестицид Аутбаг, KE під назвою K-25, KE (виробник Jiangsu Flag Chemical Industry Co., Ltd., Китай), рекомендований для захисту ячменю та пшениці [1]. Діюча речовина цього препарату – карфентразон-етил – гербіцид класу триазолонів, який використовують після сходу культури для боротьби із широким спектром широколистяних бур'янів [2].

В Україні для контролю за вмістом карфентразон-етилу у воді та повітрі затверджені методичні вказівки № 542–2005 та № 543–2005 відповідно, які базуються на

методі газорідинної (варіант газової) хроматографії [3]. Межі кількісного визначення карфентразон-етилу за цими методиками становлять: у повітрі робочої зони – 0,03 мг/м³, в атмосферному повітрі – 0,008 мг/м³, у воді – 0,002 мг/дм³, дозволяють контролювати затверджені медико-санітарні нормативи, як-от: ГДК (розрахункова) у повітрі робочої зони – 1,5 мг/м³, ГДК (розрахункова) в атмосферному повітрі – 0,01 мг/м³, ГДК у воді водойм – 0,01 мг/дм³ [4]. Методики визначення карфентразон-етилу у ґрунті та зерні хлібних злаків відсутні.

Згідно із сучасними вимогами контроль медико-санітарних нормативів карфентразон-етилу в зерні хлібних злаків і ґрунті має

передбачати визначення в цих матрицях вмісту не лише карфентразон-етилу, а і його метаболіту – карфентразону [5; 6].

Мета дослідження – розроблення методики визначення в зерні хлібних злаків і ґрунті карфентразон-етилу як суми карфентразон-етилу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Під час проведення досліджень були використані аналітичні стандарти карфентразон-етилу та карфентразону; хімічні реактиви кваліфікації: “for HPLC, gradient grade, $\geq 99,9\%$ ” фірми “Sigma-Aldrich”, “Reagent Grade $\geq 99,5\%$ ” фірми “Honeywell”, “ACS Reagent $\geq 99,5\%$ ” фірми “Honeywell Fluka”, “LC-MS Ultra” фірми “Sigma-Aldrich”.

Вихідний стандартний розчин карфентразону готували в ацетонітрилі з концентрацією 92,9 мкг/мл, яка, з урахуванням коефіцієнта перерахунку на карфентразон-етил (відношення молекулярної маси карфентразон-етилу до молекулярної маси карфентразону – 1,073), відповідала концентрації карфентразон-етилу 100 мкг/мл. Надалі концентрацію карфентразону у вихідному стандартному розчині, а також у розчинах, які готували з використанням цього вихідного, надавали в перерахунку на карфентразон-етил.

Змішуванням вихідних розчинів карфентразон-етилу та карфентразону в ацетонітрилі з концентраціями 100 мкг/мл та розведенням ацетонітрилом готували основний розчин їх суміші з масовою концентрацією кожної сполуки 10 мкг/мл. З основного розчину суміші карфентразон-етилу й карфентразону послідовним розведенням ацетонітрилом готували робочі розчини суміші з масовою концентрацією кожної сполуки 5,00; 2,50; 1,00; 0,50; 0,20; 0,10 і 0,05 мкг/мл. Ці робочі розчини суміші карфентразон-етилу та карфентразону використовували для приготування градувальних розчинів (з концентрацією кожної сполуки 0,250; 0,125; 0,050; 0,025; 0,010; 0,005 і 0,0025 мкг/мл) та контрольного розчину суміші (з концентрацією кожної сполуки 0,100 мкг/мл) в екстрактах контрольних проб ґрунту та зерна хлібних злаків.

Хроматографічний аналіз на рідинному хроматографі “Shimadzu Nexera X2” із триквадрупольним мас-спектрометричним детектором “Shimadzu LCMS-8050” проводили із застосуванням хроматографічної сталевий колонки “Shim-pack Velox Biphenyl”,

2,7 μm , 100 $\times$ 2,1 mm та передколонки “Shim-pack Velox Biphenyl”, 2,7 μm , 5 $\times$ 2,1 mm.

Підготовку зразків зерна хлібних злаків і зразків ґрунту здійснювали з використанням модульного QuEChERS-методу [7].

Ідентифікацію досліджуваних сполук в екстрактах проб здійснювали за часом їх утримування та значенням m/z характеристичних іонів у градувальних розчинах суміші карфентразон-етилу та карфентразону; кількісне визначення проводили за відповідною залежністю площі хроматографічного піку речовини від концентрації у градувальному розчині суміші (метод зовнішнього стандарту або метод абсолютного градування). Правильність визначення карфентразон-етилу та карфентразону у пробах ґрунту та зерна хлібних злаків підтверджували методом «внесено – знайдено», прецизійність – повторними вимірюваннями в умовах збіжності та внутрішньолaboratorної відтворюваності.

Статистичну обробку результатів проводили з використанням ліцензованих пакетів статистичного програмного забезпечення “MedStat” версії 5.2 (Copyright © 2003–2019) та “Python 3.11”; для зберігання даних – Microsoft® Excel® for Microsoft 365 MSO. Під час проведення статистичного аналізу отриманих даних використовували дескриптивну статистику, кореляційний і регресійний аналізи. Адекватність отриманих рівнянь регресії перевіряли за F-статистикою Фішера.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. Інформація про карфентразон-етил і карфентразон (структурні формули, фізико-хімічні властивості) наведена в таблиці 1 [2; 5].

Зважаючи на ці дані, для вирішення завдання одночасного визначення карфентразон-етилу та карфентразону у ґрунті та зерні хлібних злаків з необхідним рівнем чутливості (0,01 мг/кг для кожної сполуки) ми зупинилися на методі високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням.

Хроматографічне утримування обох досліджуваних сполук на обернено-фазовій колонці “Shim-pack Velox Biphenyl”, 2,7 μm , 100 $\times$ 2,1 mm, відбувалося, як і очікувалося, задовільно; з метою кращої селективності їх розділення застосували градієнтне елювання. Умови аналізу на рідинному хроматографі з потрібним квадрупольним мас-спектрометричним детектором наведено в таблиці 2.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості карфентразон-етилену та карфентразону

Ознака	Досліджувана сполука	
	карфентразон-етил ¹	карфентразон
Назва за IUPAC	(<i>RS</i>)-2-хлор-3-{2-хлор-5-[4-(дифторметил)-4,5-дигідро-3-метил-5-оксо-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-1-іл]-4-фторфеніл}пропіонат	(<i>RS</i>)-2-хлор-3-(2-хлор-5-[4-(дифторметил)-4,5-дигідро-3-метил-5-оксо-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-1-іл]-4-фторфеніл) пропіонова кислота
Структурна формула		
Хімічна формула	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃
Молекулярна маса	412,19	384,12
CAS RN	128639-02-1	128621-72-7

Примітка: 1 – безбарва в'язка рідина з петролейним запахом. Тиск пари (за 20 °C): $1,1 \times 10^{-5}$ Па. Температура плавлення: більше (350–355) °C. Коефіцієнт розподілу *n*-октанол/вода (20 °C, pH 4 і 7): $\log P = 3,7$. Розчинність у воді (20 °C, мг/мл): 29,3 (pH 7), 17,1 (pH 4). Розчинність в органічних розчинниках (20 °C, г/л): ацетон – 2 000; ацетонітрил – 2 000; дихлорметан – 2 000; етанол – 2 000; етилацетат – 2 000; толуол – 900; гексан – 30.

Індивідуальні розчини карфентразон-етилу та карфентразону в ацетонітрилі були застосовані для автоматичного визначення за допомогою функції оптимізації параметрів моніторингу множинних реакцій (далі – MRM) масових переходів і специфічних для цих сполук параметрів мас-спектрометричного аналізу в обох режимах іонізації – позитивному і негативному. Надалі проводили хроматографічний аналіз контрольного розчину суміші карфентразон-етилу та карфентразону в екстрактах контрольних проб ґрунту та зерна хлібних злаків. У результаті досліджень було обрано оптимальні умови мас-спектрометричного детектування обох сполук: позитивний режим електроспрей-іонізації (ESI+) та два MRM-переходи (*Q* – для проведення кількісних розрахунків, *q* – для підтвердження), які наведені в таблиці 3.

За умов, наведених в таблицях 2 і 3, аналізували градувальні розчини суміші карфентразон-етилу та карфентразону в екстрактах контрольних проб ґрунту та зерна хлібних злаків для побудови в кожній матриці градувальних залежностей площі хроматографічного піку кожної сполуки від її масової концентрації у градувальному розчині суміші. У результаті було підтверджено лінійність у діапазоні (2,5–250) нг/мл, визначено коефіцієнти кореляції ($\geq 0,99$) та побудовано градувальні залежності, які описано рівняннями лінійної регресії:

$S_{k-e} = 123\,461,28 + 46\,977\,050,34 \times \rho -$
у ґрунті;

$S_{k-e} = 47\,559,54 + 41\,605\,614,63 \times \rho -$
у зерні пшениці;

$S_k = -5\,129,41 + 23\,213\,701,98 \times \rho -$ у ґрунті;

$S_k = -36\,147,73 + 20\,138\,303,56 \times \rho -$
у зерні пшениці,

де S_{k-e} , S_k – площа піку карфентразон-етилу та карфентразону відповідно, ум. од.;

ρ – масова концентрація сполуки у градувальному розчині суміші, мкг/мл.

Підготовку проб ґрунту та проб зерна хлібних злаків, до яких попередньо було внесено окремо у відомій кількості карфентразон-етил і карфентразон, здійснювали на основі методу QuEChERS згідно із [7].

Пробопідготовка базується на: 1) вилученні карфентразон-етилу та карфентразону зі зволжених водою (5 мл) проб ґрунту (5 г) та проб зерна хлібних злаків (5 г) ацетонітрилом (10 мл) у присутності мурашиної кислоти (100 мкл) з висолюванням за допомогою магнію сульфату безводного (3 г) та натрію хлориду (1 г); 2) очищенні екстрактів методом дисперсійної твердофазної екстракції із застосуванням первинно-вторинного аміну – сорбенту PSA (150 мг) з додаванням магнію сульфату безводного (900 мг). Надалі здійснювали кількісне визначення в отриманих екстрактах карфентразон-етилу та карфентразону методом вискоєфективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним

Таблиця 2 – Параметри інструментального аналізу карфентразон-етилену та карфентразону

Умови хроматографування		
Рідинний хроматограф		
Shimadzu Nexera X2		
Хроматографічна колонка з передколону		
Shim-pack Velox Biphenyl, 2,7 μm , 100 $\times$ 2,1 mm		
Shim-pack Velox Biphenyl, 2,7 μm , 5 $\times$ 2,1 mm		
Рухома фаза		
Елюент А – 0,1 % водний розчин мурашиної кислоти		
Елюент В – 0,1 % розчин мурашиної кислоти в ацетонітрилі		
Градiєнт		
Час, хв	Склад рухомої фази, % за об'ємом	
	Елюент А	Елюент В
0,01	70	30
0,50	70	30
3,00	10	90
3,50	10	90
4,50	70	30
6,00	70	30
Об'ємна витрата рухомої фази		0,3 мл/хв
Температура термостата колонки		35 $^{\circ}\text{C}$
Температура термостата автосамплера		5 $^{\circ}\text{C}$
Об'єм, що хроматографується		4 мкл
Умови мас-спектрометричного детектування		
Детектор		
Shimadzu LCMS-8050 (потрійний квадруполь)		
Режим іонізації		
Електроспрей-іонізація в позитивному режимі (ESI+)		
Напруга інтерфейсу		4 кВ
Температура інтерфейсу		300 $^{\circ}\text{C}$
Температура лінії десольватації		526 $^{\circ}\text{C}$
Температура блока нагрівачів		300 $^{\circ}\text{C}$
Об'ємна витрата газу, мл/хв:		
розпилюючого газу (азот)		3 мл/хв
підігрівачаючого газу (повітря)		10 мл/хв
висушуючого газу (азот)		10 мл/хв
CID газ (аргон)		270 кПа

Таблиця 3 – Умови реєстрування множинних реакцій карфентразон-етилену (Р 1) та карфентразону (Р 2) в аналізі високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням

Речовина	Прекурсор-іон ¹ , m/z	Продукт-іон ² , m/z	Потенціал Q1 pre bias, В	Енергія іонізації ³ , В	Потенціал Q3 pre bias, В	Час MRM-переходу ⁴ , мс	Час утримування, хв
Р 1	412,0	346,05	-20	-24	-17	100	3,40–3,55
		366,00	-21	-19	-26	100	
Р 2	384,0	346,10	-11	-22	-26	100	2,70–2,85
		366,10	-19	-15	-18	100	

Примітки: 1 – електроспрей-іонізація в позитивному режимі (ESI+); 2 – першим указано продукт-іон для кількісних розрахунків (Q), другим – для підтвердження (q); 3 – Collision energy (CE); 4 – Dwell time.

детектуванням в режимі реєстрування множинних реакцій згідно з умовами, які наведені в таблицях 2 та 3. За допомогою результатів вимірювань площ піків карфентразон-етилену та карфентразону в екстрактах і відповідної градуовальної залежності розраховували масову частку карфентразон-етилену та

карфентразону у пробах ґрунту та зерна хлібних злаків; масова частка карфентразону, з урахуванням приготування його розчинів, отримана в перерахунку на карфентразон-етил.

У результаті валідаційних досліджень проб ґрунту із внесенням суміші

карфентразон-ети́лу та карфентразону на рівнях 0,01; 0,05 та 0,50 мг/кг (для кожної сполуки) встановлено, що розроблена методика забезпечує визначення кожної з аналізованих сполук з необхідною правильністю (відсоток вилучення карфентразон-ети́лу та карфентразону становить 76,8 та 76,2 % відповідно), збіжністю (11,1 та 10,8 % відповідно), внутрішньолaborаторною відтворюваністю (15,6 та 13,8 % відповідно) [8]. Розширена невизначеність визначення у ґрунті карфентразон-ети́лу як суми карфентразон-ети́лу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил становить 28,9 %, що не перевищує допустиме значення 50 % [8].

На основі валідаційних досліджень проб зерна пшениці із внесенням суміші карфентразон-ети́лу та карфентразону на рівнях 0,01; 0,05 та 0,50 мг/кг (для кожної сполуки) встановлено, що розроблена методика забезпечує визначення кожної з аналізованих сполук з необхідною правильністю (відсоток вилучення карфентразон-ети́лу та карфентразону становить 89,5 та 89,4 % відповідно), збіжністю (13,3 та 13,8 % відповідно), внутрішньолaborаторною відтворюваністю (15,7 та 13,8 % відповідно) [8]. Розширена невизначеність визначення в зерні пшениці карфентразон-ети́лу як суми карфентразон-ети́лу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил становить 26,6 %, що не перевищує допустиме значення 50 % [8].

Типові хроматограми, які були отримані при валідації методики визначення карфентразон-ети́лу в зерні пшениці, наведені на рисунку.

Оптимальні умови пробопідготовки, хроматографічного розділення та мас-спектрометричного детектування, які були встановлені під час дослідження, покладені в основу методичних вказівок із визначення карфентразон-ети́лу (як суми карфентразон-ети́лу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на карфентразон-етил) у ґрунті та в зерні хлібних злаків з межею кількісного визначення для кожної матриці 0,02 мг/кг. Межа кількісного визначення карфентразон-ети́лу та карфентразону у ґрунті та в зерні хлібних злаків становить для кожної сполуки 0,01 мг/кг (для метаболіту це значення наведено в перерахунку на карфентразон-етил).

ВИСНОВКИ. 1. Розроблені методики визначення карфентразон-ети́лу в зерні хлібних злаків і ґрунті методом вискоєфективної рідинної хроматографії (обернено-фазової) з мас-спектрометричним детектуванням передбачають визначення карфентразон-ети́лу та його метаболіту карфентразону з дотриманням міжнародних вимог і норм. Підготовка проб ґрунту та зерна хлібних злаків базується на методології QuEChERS.

2. Методики визначення карфентразон-ети́лу (як суми карфентразон-ети́лу та його метаболіту карфентразону в перерахунку на

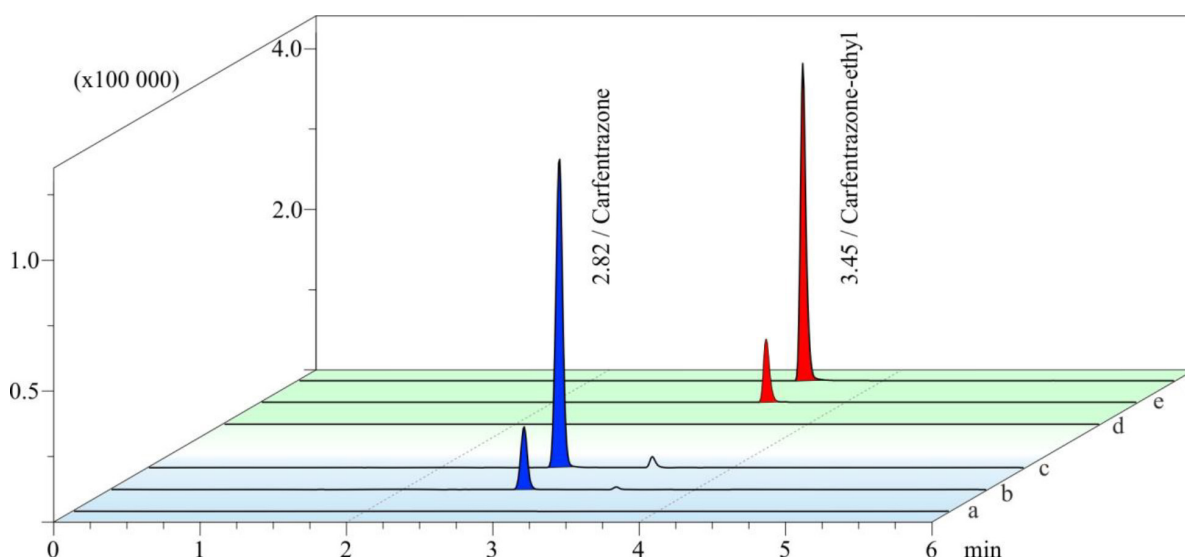


Рис. 1. Хроматограми екстрактів проб зерна пшениці, які були отримані в результаті аналізу за умов, що наведені в таблицях 2 та 3: а, d – контрольна проба; b, e – модельна проба із внесенням 0,01 мг/кг карфентразону (у перерахунку на карфентразон-етил) та карфентразон-ети́лу відповідно; c, f – модельна проба із внесенням 0,05 мг/кг карфентразону (у перерахунку на карфентразон-етил) та карфентразон-ети́лу відповідно

карфентразон-етил) у зерні хлібних злаків і ґрунті з межею кількісного визначення в кожній матриці 0,02 мг/кг забезпечують контроль встановлених в Україні медико-санітарних нормативів карфентразон-етилу: у пшениці та ячмені – 0,05 мг/кг; у ґрунті – 0,6 мг/кг.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ФІНАНСУВАННЯ (ДЖЕРЕЛО ФІНАНСУВАННЯ): Дослідження виконано в рамках науково-дослідної роботи «Наукові дослідження препарату К-25, КЕ», № державної реєстрації 0125U001473.

ВІДПОВІДНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ СТАТТІ ЩОДО ПРОВЕДЕННЯ ОБСТЕЖЕНЬ/ДОСЛІДЖЕНЬ/ЛІКУВАННЯ НОРМАМ БІОЕТИКИ (ПРОТОКОЛ КОМІСІЇ З БІОЕТИКИ): Автори рукопису засвідчують, що в роботі не використовувались персоніфіковані дані пацієнтів, результати первинних клінічних або доклінічних досліджень. У зв'язку із цим отримання схвалення комісії з питань біоетики не вимагалось. Дослідження виконане з дотриманням принципів належної наукової практики та відповідно до міжнародних етичних стандартів, зокрема рекомендацій Комітету з публікаційної етики "COPE" (Committee on Publication Ethics).

ВНЕСОК КОЖНОГО З АВТОРІВ ЗГІДНО З ТАКСОНОМІЄЮ CREDIT:

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. On approval of the plan for state testing and scientific research of pesticides and agrochemicals. November 06, 2025 Order № 1108 Ministry of economy, environment and agriculture of Ukraine. Retrieved from: <https://me.gov.ua/Documents/Detail?lang=uk-UA&id=8298d160-f000-4b83-b673-4e723daa9654&title=NakazMinekonomikiVid06-11-2025-1108-proZatverdzhenniaPlanuD erzhavnikhViprobuvaniNaukovikhDoslidzhenPestitsidivIAgrokhimikativNa2025-Rik> [in Ukrainian].
2. The PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients: PPDB: Pesticide Properties University DataBase of Hertfordshire. Retrieved from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>
3. Metodychni vказivky z vyznachennia mikrokilkostei pestytsydiv v kharchovykh produktakh, kormakh ta navkolyshnomu seredovyshchi. (2011) *Zbirnyk № 76*. Kyiv : Univest Media [in Ukrainian].
4. On the approval of Hygienic standards and regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals. February 02, 2016 Order № 55 as amended Ministry of Health of Ukraine. Retrieved

О. М. Коршун – концептуалізація, дослідження, написання оригінального проєкту, перегляд і редагування; А. О. Ліпавська – формальний аналіз, дослідження.

ІНФОРМАЦІЯ ЩОДО НАЯВНОСТІ/ВІДСУТНОСТІ КОНФЛІКТУ ІНТЕРЕСІВ: Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ДОСТУПНІСТЬ ПЕРВИННИХ ДАНИХ (DATA AVAILABILITY): Автори рукопису засвідчують, що первинна медична документація (історії хвороби, амбулаторні картки, протоколи обстежень, результати лабораторних та інструментальних досліджень конкретних пацієнтів) і статистичні бази даних у роботі не використовувалися. Усі твердження та узагальнення підкріплені посиланнями на першоджерела, доступні у відкритому доступі або через наукові бібліотечні ресурси. Додаткові матеріали, що стосуються процесу відбору джерел чи деталізації методології аналізу, можуть бути надані автором-кореспондентом за обґрунтованим запитом.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОРИСТАННЯ ШТУЧНОГО ІНТЕЛЕКТУ: У роботі не використано ресурс штучного інтелекту.

from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0207-16/ed20230411#Text> [in Ukrainian].

5. *European Food Safety Authority – Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pinoxaden*. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3269>

6. *European Commission – EU Pesticides Database – MRLs*. Retrieved from: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>

7. DSTU EN 15662:2023 *Produkty kharchuvannia roslynnoho pokhodzhennia. Multymetod vyznachennia zalyshkiv pestytsydiv iz vykorystanniam HKh- ta RKh-analizu na osnovi ekstraksii/rozpodilu atsetonitrylu ta ochyshchennia dyspersiinoiu TFE. Modulnyi QuEChERS-metod (EN 15662:2018, IDT)*. Retrieved from: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=105080 [in Ukrainian].

8. On the definition of reference methods used to control state medical and sanitary standards (safety parameters) during state supervision (control). August 10, 2023 Order № 1442 Ministry of Health of Ukraine Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1490-23#Text> [in Ukrainian].

Адреса для листування: lab_chrom@ukr.net

IMPROVEMENT OF ANALYTICAL SUPPORT FOR CONTROL OF THE USE OF HERBICIDES BASED ON CARFENTRAZONE-ETHYL

Summary

Introduction. According to modern requirements, control of the content of carfentrazone-ethyl (triazolone herbicide) in cereal grains and soil should be carried out taking into account its metabolite carfentrazone.

The aim of the study is development of a method for determining carfentrazone-ethyl in cereal grains and soil as the sum of carfentrazone-ethyl and its metabolite carfentrazone expressed as carfentrazone-ethyl.

Research Methods. Chromatographic analysis was performed on a Shimadzu Nexera X2 liquid chromatograph with a Shimadzu LCMS-8050 triple quadrupole mass spectrometric detector using a Shim-pack Velox Biphenyl, 2,7 μ m, 100 $\times$ 2,1 mm, reversed-phase chromatographic steel column and Shim-pack Velox Biphenyl, 2,7 μ m, 5 $\times$ 2,1 mm, precolumn. Soil and cereal grain samples were prepared according to the modular QuEChERS method. The recovery of the determination of carfentrazone-ethyl and carfentrazone in soil and cereal grain samples was confirmed by the "spike-recovery" method, and precision was confirmed by repeated measurements under conditions of repeatability and within-laboratory reproducibility.

Results and Discussion. For the analysis of soil and cereal grain samples, the positive electrospray ionization mode (ESI+) and two MRM transitions (for quantitative calculations and for confirmation) were selected: carfentrazone-ethyl – 412 > 346,05, 412 > 366,00; carfentrazone – 384 > 346,10, 384 > 366,10.

Optimal conditions of chromatography and mass spectrometric detection allowed the determination of carfentrazone-ethyl and carfentrazone in soil and cereal grains with a limit of quantification for each compound of 0,01 mg/kg (for the metabolite, this value is given in terms of carfentrazone-ethyl) with recovery from 70 to 120 %, repeatability $\leq$ 20 % and within-laboratory reproducibility $\leq$ 20 %.

Conclusions. Methods for determining carfentrazone-ethyl (sum of carfentrazone-ethyl and its metabolite carfentrazone expressed as carfentrazone-ethyl) in cereal grains and soil with a limit of quantification in each matrix of 0,02 mg/kg with an expanded uncertainty of $\leq$ 50 % ensure control of medical and sanitary regulations standards for carfentrazone-ethyl established in Ukraine: in wheat and barley – 0,05 mg/kg; in soil – 0,6 mg/kg.

KEY WORDS: pesticides; metabolites; limit of quantification; QuEChERS method; mass spectrometry; medical and sanitary standards.

Дата першого надходження статті до видання: 21.05.2026
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 26.08.2026
Дата публікації (оприлюднення) статті: 30.09.2026