

С. Т. Омельчук, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська, Т. І. Зінченко,
Д. С. Мілохов, А. О. Аврамчук, А. В. Благая
ІНСТИТУТ ГІГІЄНИ ТА ЕКОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОГО МЕДИЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ О. О. БОГОМОЛЬЦЯ, КИЇВ

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ У ВОДІ ТА ПОВІТРІ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ СИСТЕМИ ЗАХИСТУ ХЛІБНИХ ЗЛАКІВ

Вступ. Науково обґрунтований і виважений вибір пестицидних формуляцій із сучасного широкого асортименту та їх вчасне і раціональне використання рекомендують системи хімічного захисту сільськогосподарських культур.

Мета дослідження – розробити й удосконалити аналітичний контроль у воді та повітрі залишкових кількостей пестицидів системи захисту хлібних злаків.

Методи дослідження. Використовуючи аналітичні стандарти, з яких в ацетонітрилі готували вихідні стандартні розчини кожної з досліджуваних сполук, проводили хроматографічний аналіз для розробки умов визначення 9 діючих речовин системи захисту хлібних злаків при їх сумісній присутності: гербіцидів просульфурону і піноксадену, інсектицидів тіаметоксаму та лямбда-цигалотрину, фунгіцидів азокси-стробіну, бензовіндифлупіру, ципроконазолу, пропіконазолу, регулятора росту рослин тринексапак-етилу. Для побудови графіків залежності площі хроматографічного піка сполуки від концентрації трічі здійснювали хроматографічний аналіз кожного градуального розчину суміші. Проводили кількісне визначення досліджуваної сполуки методом абсолютного градування (методом зовнішнього стандарту) і статистичну обробку одержаних результатів.

Результати й обговорення. Отримані дані дозволили нам розрахувати фактор утримування (k), побудувати залежності відносного утримування досліджуваних сполук на колонках C18 та CN від вмісту ацетонітрилу в рухомій фазі ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти і продовжити дослідження з розділення сполук при сумісній присутності, використовуючи як більш ефективні колонки 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 та суміш ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти. За результатами вивчення спектрів поглинання, з метою покращення хроматограм проб води й, особливо, повітря, було оптимізовано довжину хвилі УФ-детектора, що дало позитивний результат. Розроблено умови підготовки проб води і повітря до подальшого хроматографічного визначення в них досліджуваних сполук та оптимальні умови екстракції і хроматографічного визначення пестицидів різних хімічних класів, які застосовують у системі захисту зернових злакових культур, що дозволяють контролювати їх вміст при сумісній присутності з межею кількісного визначення кожної сполуки в пробах води (0,001 мг/дм³) та повітря (0,05 мг/м³), тобто дають можливість контролювати затверджені гігієнічні нормативи цих сполук у воді й повітрі робочої зони.

Висновок. Розроблені умови визначення методом вискоєфективної рідинної хроматографії при сумісній присутності в пробах води та повітря 9 пестицидів системи захисту хлібних злаків дозволяють значно прискорити аналіз, зменшити витрати на його проведення та сприятимуть удосконаленню моніторингу пестицидів у довкіллі.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: хроматографічний аналіз; вискоєфективна рідинна хроматографія; пестициди; хлібні злаки.

ВСТУП. Науково обґрунтований і виважений вибір пестицидних формуляцій із сучасного широкого асортименту та їх вчасне і раціональне використання рекомендують системи хімічного захисту сільськогосподарських культур. Компанія "Сингента" (Швейцарія) для захисту посівів хлібних злаків (пшениці та ячменю) пропонує систему, що включає основні за призначенням групи пестицидів, до складу яких входять

© С. Т. Омельчук, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська, Т. І. Зінченко, Д. С. Мілохов, А. О. Аврамчук, А. В. Благая, 2022.

діючі речовини різних будови і механізму дії. Ця система передбачає застосування інсектицидів "Енжіо 247 SC" та "Карате Зеон 050 CS" на основі тіаметоксаму і лямбда-цигалотрину, що належать до хімічних класів неонікотиноїдів та синтетичних піретроїдів відповідно. Вона рекомендує використання фунгіцидів "Тілт 250 EC", "Альто Супер 330 EC", "Амістар Тріо 255 EC", "Амістар Екстра 280 EC", "Елатус Ріа 358 EC" на основі пропіконазолу і ципроконазолу (тріазолі), азокси-стробіну (клас стробілуринів) та нової

сполуки – бензовіндифлупіру з класу амідів. Гербіциди представлені препаратами “Пік 75 WG” та “Аксіал 050 ЕС” на основі просульфурону (сульфонілсечовина) й піноксадену (на даний час не віднесено до певного хімічного класу). В останні роки для покращення зимівлі, запобігання виляганню, оптимізації густоти рослин та підвищення урожайності посівів активно застосовують регулятори росту рослин [1]. Вищезгадана сучасна система захисту включає регулятор росту рослин “Моддус 250 ЕС” на основі тринексапак-етилу (похідні циклогексанкарбоксилату).

В Україні ступінь розораності території становить 56,7 %, тоді як у США та країнах ЄС – 12,0 і 25,6 % відповідно [2]. Застосування пестицидів на таких площах, до того ж майже одночасне, створює потужне хімічне навантаження на довкілля [2]. Постає логічне питання про відповідність у регіонах інтенсивного вирощування сільськогосподарських культур концентрацій пестицидів у воді та повітрі санітарним нормам [2]. Необхідною умовою дослідження забруднення об'єктів довкілля токсикантами є наявність методик їх визначення.

Для контролю за використанням вищезгаданих препаратів розроблено методичні вказівки з

визначення їх діючих речовин у воді та повітрі (табл. 1, 2), які передбачають окреме визначення кожної сполуки. Враховуючи те, що серед зазначених препаративних формуляцій 5 є сумішевими (тобто містять по 2 і 3 діючі речовини), й імовірність одночасної наявності в об'єктах довкілля діючих речовин декількох препаративних формуляцій, метою цього дослідження була розробка методик аналітичного визначення у воді та повітрі діючих речовин препаратів системи захисту хлібних злаків при їх сумісній присутності.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. При розробці умов визначення 9 діючих речовин використовували аналітичні стандарти 97,0–99,5 % чистоти, з яких в ацетонітрилі готували вихідні стандартні розчини кожної з досліджуваних сполук з концентрацією 100 мкг/мл. Шляхом змішування і послідовного розведення цих вихідних розчинів готували 5 робочих градувальних розчинів суміші досліджуваних речовин з масовою концентрацією кожної сполуки 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 та 0,1 мкг/мл і контрольний розчин суміші з масовою концентрацією кожної сполуки 0,8 мкг/мл.

Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі фірми “Шимадзу”

Таблиця 1 – Гігієнічні нормативи та межі кількісного визначення у воді пестицидів системи захисту хлібних злаків [3, 4]

Назва діючої речовини	Гранично допустима концентрація, мг/дм ³	Межа кількісного визначення, мг/дм ³ , 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
Ципроконазол	0,03	0,005/ГРХ	№ 6181-91
Азоксистробін	0,01	0,0025/ВЕРХ	№ 230-2001
Бензовіндифлупір	0,001	0,001/ВЕРХ	№ 1434-2015
Тіаметоксам	0,04	0,01/ГРХ	№ 250-2001
Лямбда-цигалотрин	0,01	0,005/ГРХ	№ 4344-87
Тринексапак-етил	0,005	0,004/ВЕРХ	№ 1007-2010

Примітка. Тут і в таблиці 2: ВЕРХ – вискоєфективна рідинна хроматографія; ГРХ – газорідинна хроматографія.

Таблиця 2 – Гігієнічні нормативи та межі кількісного визначення у повітрі робочої зони пестицидів системи захисту хлібних злаків [3, 4]

Назва діючої речовини	Орієнтовно безпечний рівень впливу, мг/м ³	Межа кількісного визначення, мг/м ³ , 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
Ципроконазол	0,1	0,05/ГРХ	№ 307-2001
Азоксистробін	1,0	0,001/ВЕРХ	№ 222-2000
Бензовіндифлупір	0,1	0,05/ВЕРХ	№ 1432-2015
Тіаметоксам	0,5	0,25/ГРХ	№ 304-2001
Лямбда-цигалотрин	0,1	0,05/ГРХ	№ 4970-89
Тринексапак-етил	1,5	0,75/ВЕРХ	№ 1006-2010

Примітка. * – гранично допустима концентрація.

(Японія), що обладнаний чотириканальним насосом (LC-20AD) з контролером (CBM-20ALite), ультрафіолетовим детектором (SPD-20A), вакуумним дегазатором (DGU-20A3), термостатом колонок (СТО-20А). Для управління хроматографом, реєстрування, оброблення та зберігання хроматографічних даних використовували програмне забезпечення S/w LCsolution.

Для встановлення якісної характеристики компонента – часу утримування – проводили хроматографічний аналіз розчину кожної з досліджуваних речовин. Час утримування використовували для ідентифікації піка конкретної сполуки на хроматограмі градувальних розчинів суміші досліджуваних сполук. Для побудови графіків залежності площі хроматографічного піка сполуки від концентрації тричі здійснювали хроматографічний аналіз кожного градувального розчину суміші.

Правильність методики визначення діючих речовин у модельних пробах води та повітря підтверджували методом “введено – знайдено”. Ідентифікацію досліджуваної сполуки в екстрактах проб проводили за часом її утримування в градувальних розчинах суміші, кількісне визначення здійснювали методом абсолютного градування (методом зовнішнього стандарту).

Статистичну обробку результатів проводили з використанням пакета статистичних програм IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel. При статистичному аналізі отриманих даних застосовано дескриптивну статистику, кореляційний і регресійний аналізи. Значимість одержаних рівнянь регресії перевіряли за F-критерієм Фішера.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. Для досягнення мети необхідно було обрати метод, розробити умови якісної ідентифікації і кількісного визначення зазначених сполук при сумісній присутності, а також умови підготовки проб води та повітря до аналізу.

Для якісного та кількісного визначення речовин як у багатокомпонентних сумішах, так і в складних матрицях незамінними є хроматографічні методи [5]. Останнім часом серед інструментальних методів аналізу лідируючу позицію за частотою застосування в хімічних, токсикологічних, фармакокінетичних дослідженнях займає високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) [5]. При розробці нових методик визначення мікрокількостей пестицидів в об'єктах довкілля, сільськогосподарській сировині та харчових продуктах часто використовують саме цей метод. Так, метод ВЕРХ застосовано в 10 з 13 методик, які було розроблено, починаючи з 2000 р., для визначення у воді (див. табл. 1) та повітрі

(див. табл. 2) діючих речовин, що входять до складу препаратів зазначеної системи захисту хлібних злаків.

Найпоширенішим варіантом ВЕРХ є метод обернено-фазової ВЕРХ. Саме його застосовували в методиках визначення піноксадену, просульфурону, азоксистробіну, бензовіндифлупіру і тринексапак-етили (див. табл. 1, 2). Враховуючи фізико-хімічні властивості досліджуваних діючих речовин (низька леткість, молекулярна маса <3000, краща розчинність у полярних розчинниках, ніж у неполярних), для виконання завдання аналітичного визначення вказаних сполук при їх сумісній присутності в пробах води та повітря ми зупинилися на методі обернено-фазової ВЕРХ.

Умови обернено-фазової ВЕРХ передбачають використання неполярної нерухомої і полярної рухомої фаз. Одним із найважливіших факторів, що визначають ефективність застосування методу, є коректний вибір нерухомої фази [6]. У методиках визначення піноксадену, просульфурону, азоксистробіну, бензовіндифлупіру і тринексапак-етили (див. табл. 1, 2) використано класичну та найпоширенішу нерухому обернену фазу C18, яку застосовують для розділення як неполярних, так і полярних водорозчинних сполук [6, 7]. Тому для виконання завдання одночасного визначення декількох сполук при їх сумісній присутності як нерухому фазу ми використали сталеву колонку 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 з передколункою 4/3 Nucleosil 100-5 C18 (надалі – колонка C18). Паралельно для порівняння як нерухому фазу застосували сталеву колонку 250/4,6 Nucleodur 100-5 CN-RP (обернено-фазову) з передколункою 4/3 Nucleodur 100-5 CN-RP (надалі – колонка CN).

Склад рухомої фази (РФ) істотно впливає на час утримування компонентів суміші, ефективність розділення та форму піків; велике значення має вміст органічного розчинника у сумішевих водно-органічних елюентах [7]. При підборі РФ для хроматографічного аналізу сполук ми випробовували суміші ацетонітрил+вода, ацетонітрил+метанол+вода, ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти в різних за об'ємом співвідношеннях.

Досліджувані сполуки при елююванні з колонки C18 сумішшю ацетонітрил+вода у співвідношенні 90+10 не відокремились одна від одної і на хроматограмі відображались широким піком неправильної форми. Триазоли ципроконазол та пропіконазол, що містили по 2 ізомери, виходили двогорбими піками, які практично не розділилися. Для вивчення закономірностей утримування на колонці C18 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 за незмінних інших умов хроматографування (об'ємна витрата РФ – 1 мл/хв; температура термостата колонки – 30 °С; довжина хвилі УФ-детектора – 254 нм; об'єм, що хроматографується, – 20 мкл).

Зменшення вмісту ацетонітрилу в РФ призводило до очікуваного посилення утримування досліджуваних діючих речовин. При співвідношенні 80+20 відділилися тіаметоксам та лямбда-цигалотрин; інші сполуки розділилися на 3 групи (ізомери пропіконазолу і піноксаден; бензовіндифлупір та ізомери ципроконазолу; азоксистробін, просульфурон і тринексапакетил) та виходили 3 піками неправильної форми. При співвідношенні 70+30 досліджувані сполуки розділилися, пропіконазол повністю розділювався на ізомери. Хроматографічне розділення діючих речовин при співвідношенні 60+40 погіршилося: чітко розділилися лише тіаметоксам, 2 ізомери пропіконазолу та лямбда-цигалотрин; інші сполуки, змінивши напарників, розділилися на 3 групи. Час утримування лямбда-цигалотрину становив уже ≈ 38 хв, тому досліджувати РФ з вищим вмістом води, тим самим збільшуючи ще більше час хроматографічного аналізу, було недоцільно.

Застосування суміші ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти в зазначених співвідношеннях суттєвих відмінностей у характері розділення досліджуваних діючих речовин не спричинило. Беручи до уваги те, що за присутності 0,1 % водного розчину ортофосфорної кислоти поліпшилася форма хроматографічних піків просульфурону і тринексапакетилу (вони стали симетричнішими), ця рухома фаза має перевагу. При використанні суміші ацетонітрил+метанол+вода у вказаних співвідношеннях (вміст органічного компонента розподілявся порівну між ацетонітрилом і метанолом) змінився порядок виходу сполук, хроматографічне розділення займало більше часу та кращим не стало.

На колонці CN поведінку досліджуваних сполук було вивчено за такою ж схемою. При всіх зазначених співвідношеннях компонентів досліджуваних рухомих фаз хроматографічні піки сполук були широкими, триазоли не розділялися на ізомери. При співвідношенні 70+30 відділилися тіаметоксам та лямбда-цигалотрин, при 60+40 – ще і бензовіндифлупір, інші речовини виходили купчасто, у вузькому часовому інтервалі. При додатковому співвідношенні компонентів рухомих фаз 50+50 чітко розділилися лише 3 сполуки – тіаметоксам, бензовіндифлупір та лямбда-цигалотрин; інші утворили 2 групи і

виходили 2 піками: тринексапак-етил із ципроконазолом та азоксистробін з піноксаденом і просульфуроном. Привернув до себе увагу тринексапак-етил, який у рухомих фазах без кислоти проявляв суперечливу поведінку в зв'язку, ймовірно, зі значною полярністю.

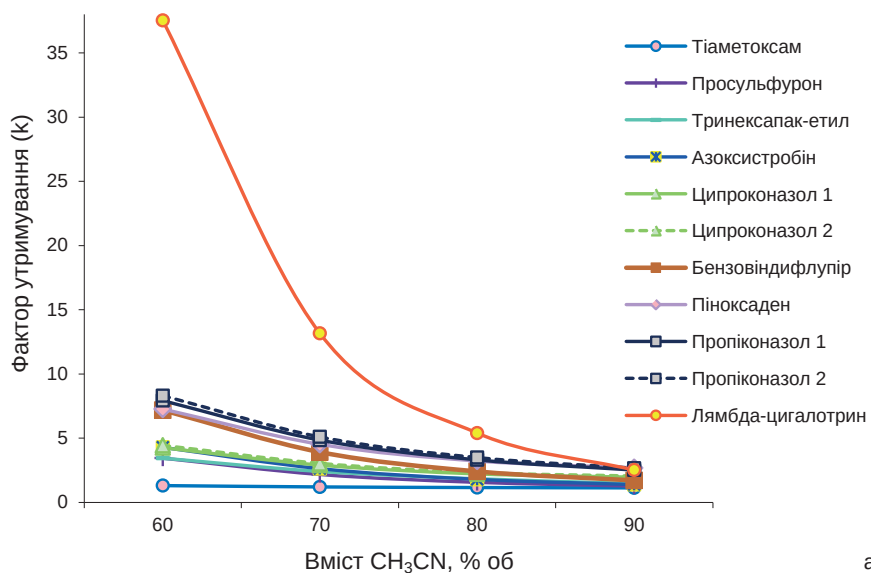
Одержані дані дозволили нам розрахувати фактор утримування (k) і побудувати залежності відносного утримування досліджуваних сполук на колонках C18 та CN від вмісту ацетонітрилу в РФ ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти (рис. 1).

На основі отриманих даних було вирішено: 1) продовжити дослідження з розділення сполук при сумісній присутності, використовуючи як більш ефективні колонку 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 та суміш ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти; 2) для скорочення часу хроматографічного аналізу перейти на градієнтне елюювання, при якому склад РФ під час хроматографічного аналізу змінюється, на відміну від ізократичного елюювання, при якому він постійний [7].

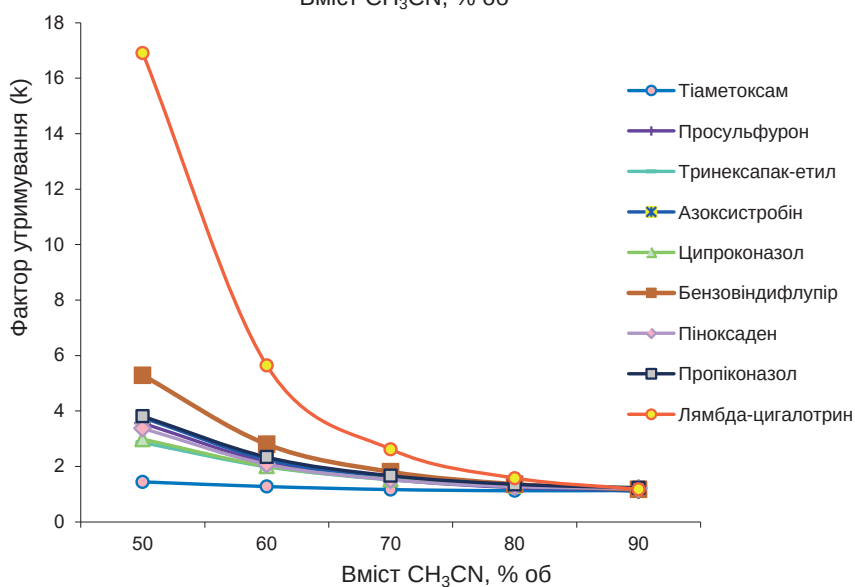
Ультрафіолетові спектри більшості пестицидів характеризуються поглинанням у ділянці, в якій розчинники, які застосовують в обернено-фазовій ВЕРХ, прозорі для УФ-випромінювання [7]. Ми використовували в дослідженні УФ-детектор з дейтерієвою лампою. На рисунку 2 відображено залежності висот хроматографічних піків досліджуваних сполук від довжини хвилі УФ-випромінювання, які побудовано за результатами проведених досліджень.

За результатами вивчення спектрів поглинання, з метою покращення хроматограм проб води й, особливо, повітря (піку тіаметоксаму заважав шум фонові лінії), було оптимізовано довжину хвилі УФ-детектора, що дало позитивний результат. У таблиці 3 наведено оптимальний варіант градієнтів складу РФ та довжини хвилі УФ-детектора. Подальші дослідження проводили за умов наведених градієнтів при об'ємній витраті РФ 1 мл/хв, температурі термостата колонки 30 °С та об'ємі, що хроматографується, 20 мкл.

Для побудови градувальних залежностей площ хроматографічних піків (для пропіконазолу та ципроконазолу – суми площ хроматографічних піків 2 ізомерів) сполук від їх концентрацій у градувальному розчині суміші в інжектор хроматографа з петлею 20 мкл вводили градувальні розчини сумішей, починаючи з розчину з максимальною концентрацією. Градувальні залежності для кожної з досліджуваних сполук, які описано рівняннями лінійної регресії, було побудовано відповідно до вимог міжнародного стандарту [8], коефіцієнти кореляції становили



а



б

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

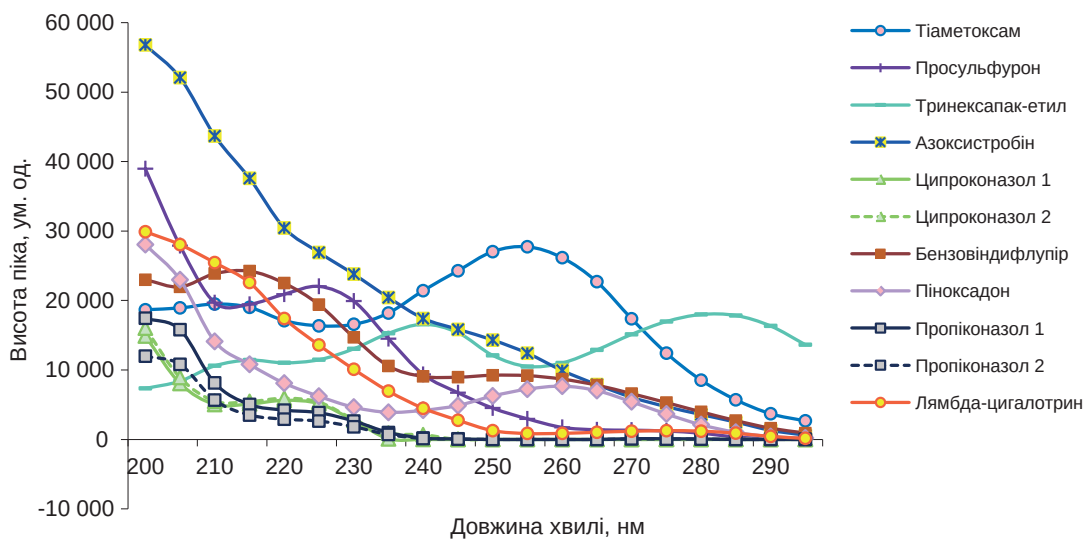


Рис. 2. Спектри поглинання досліджуваних сполук.

Таблиця 3 – Профіль градієнта довжини хвилі УФ-детектора та градієнта складу рухомої фази для хроматографічного розділення на колонці 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18 суміші досліджуваних діючих речовин

Час, хв	Довжина хвилі, нм	Склад рухомої фази, %	
		ацетонітрил	0,1 % водний розчин H ₃ PO ₄
0.00	270	70	30
3.80	230	70	30
7.00			
9.00			
13.00			
15.00			
20.00			

не менше 0,999. Типову хроматограму суміші досліджуваних сполук наведено на рисунку 3.

Сучасна методика визначення мікрокілностей пестицидів у повітрі, воді, ґрунті, сільськогосподарській продукції передбачає вилучення

діючої речовини з проби, очищення екстракту від супутніх домішок, концентрування, ідентифікацію та кількісне визначення із застосуванням зовнішнього стандарту. Така методика повинна забезпечувати визначення аналізованої сполуки

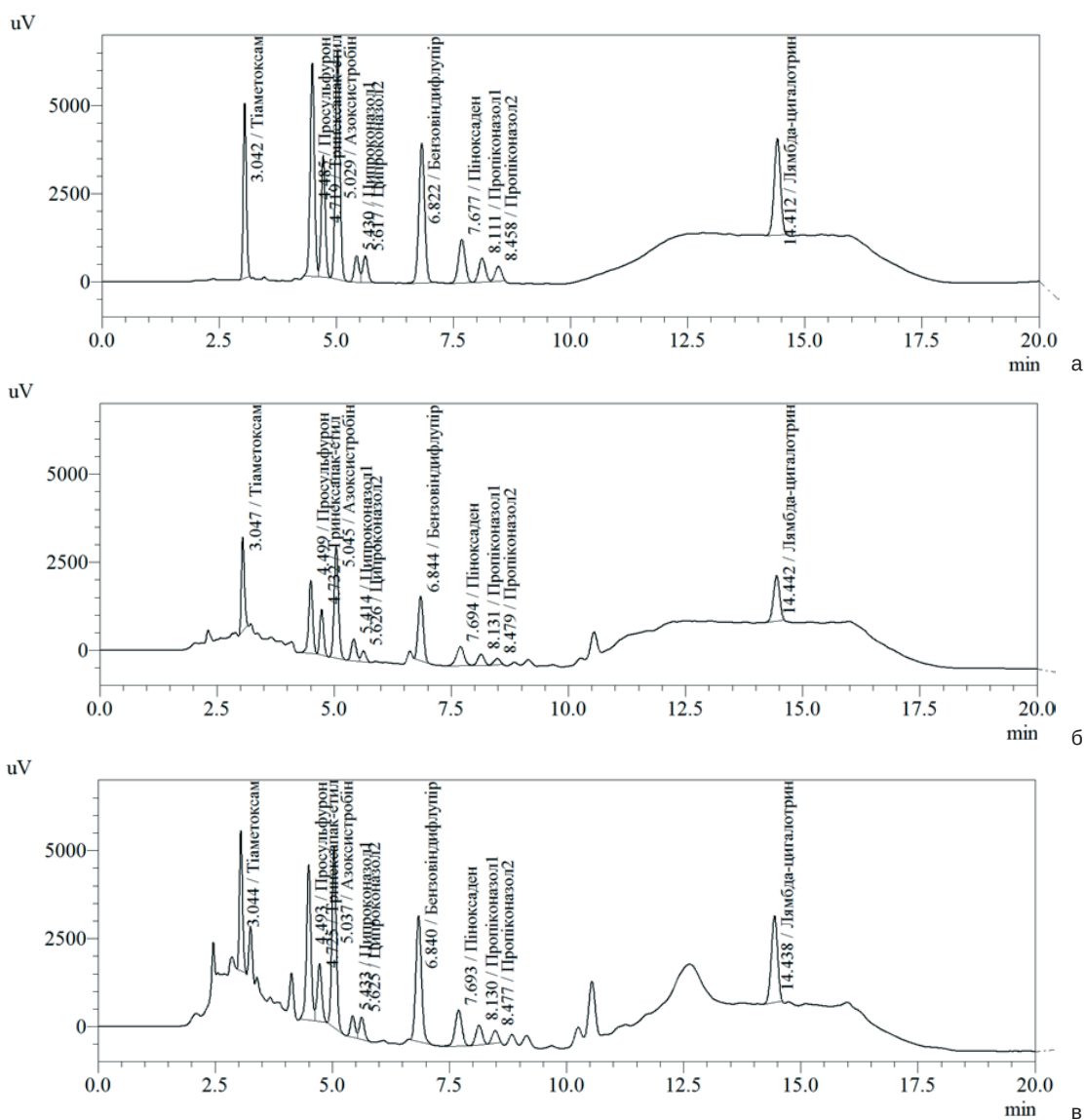


Рис. 3. Хроматограма розчину суміші досліджуваних сполук з масовою концентрацією кожної 0,5 мкг/мл (а), екстракту проби води з внесенням суміші досліджуваних сполук з концентрацією кожної 0,001 мг/дм³ (б), екстракту проби повітря з внесенням суміші досліджуваних сполук з концентрацією кожної 0,05 мг/м³ (в).

на рівні 70–120 %, що встановлюють при розробці методики шляхом додавання стандартних розчинів до контрольних зразків об'єктів, які аналізують [7, 9]. У тому випадку, коли середній показник визначення менший від указанного рівня, до формули розрахунків вводять поправковий коефіцієнт [7].

Розробка умов підготовки проб води та повітря до подальшого хроматографічного визначення в них досліджуваних сполук була наступним етапом досліджень.

Рідинна екстракція залишається основним методом вилучення пестицидів з об'єктів агро-екосистеми [10]. При підборі оптимального екстрагенту досліджуваних сполук з води ми випробовували етилацетат, дихлорметан, суміш етилацетат+дихлорметан. Паралельно перевіряли і твердофазову екстракцію, застосовуючи картриджі Strata™-X Polymeric Reversed Phase, Strata™ CN, Strata™ C18-e. Кращі результати було отримано при екстракції досліджуваних сполук дихлорметаном (тричі порціями по 50 мл) з проб води (500 мл) при рН 3 (змінювали рН за допомогою хлороводневої кислоти, проводили контроль за індикаторним папером Acilit® рН 0–6,0). Екстракти проб води сушили безводним сульфатом натрію, фільтрували через паперовий фільтр “червона стрічка” та концентрували на ротаційному випарнику при температурі водяної бані, не вищій 35 °С.

Для поглинання досліджуваних діючих речовин з повітря (аспірація зі швидкістю 1 л/хв упродовж 20 хв) ми використовували фільтр “синя стрічка”, який забезпечував сорбцію та відсутність проскоку сполук; для екстракції випробовували ацетон, ацетонітрил, етилацетат, дихлорметан і суміші цих розчинників. Задовільні результати було отримано при екстракції сполук із сорбційного матеріалу спочатку двічі порціями по 30 мл суміші ацетон+етилацетат (70+30), потім – сумішшю ацетонітрил+трифтороцтова кислота (30+1). Екстракти проб повітря концентрували на ротаційному випарнику при температурі водяної бані, не вищій 35 °С.

Отримані екстракти проб води та повітря не потребували очищення від домішок. Сухі залишки розчиняли у 2 мл суміші ацетонітрил+0,1 % водний розчин ортофосфорної кислоти (70+30) та піддавали хроматографічному аналізу.

В екстрактах проб води та повітря ідентифікацію сполуки проводили за часом її утримування у градувальних розчинах суміші досліджуваних сполук, кількісне визначення – за відповідною залежністю площі хроматографічного піка речовини від концентрації у градувальному розчині суміші. Хроматограми модельних проб води та повітря з внесенням досліджуваної суміші діючих речовин наведено на рисунку 3.

Розроблені оптимальні умови екстракції та хроматографічного визначення пестицидів різних хімічних класів, які застосовують у системі захисту зернових злакових культур, дозволяють контролювати їх вміст при сумісній присутності з межею кількісного визначення кожної сполуки в пробах води (0,001 мг/дм³) та повітря (0,05 мг/м³), тобто дають можливість контролювати затверджені гігієнічні нормативи цих сполук у воді й повітрі робочої зони.

ВИСНОВКИ. 1. Розроблено умови визначення методом високоефективної рідинної хроматографії при сумісній присутності в пробах води та повітря 9 пестицидів системи захисту хлібних злаків – гербіцидів просульфурону і піноксадену, інсектицидів тіаметоксаму та лямбда-цигалотрину, фунгіцидів азоксистробіну, бензовіндифлупіру, ципроконазолу, пропіконазолу, регулятора росту рослин тринексапак-етилу, що дозволяють значно прискорити аналіз і зменшити витрати на його проведення.

2. Упровадження розробленого методу одночасного визначення пестицидів різних хімічних класів у практику роботи установ Держпродспоживслужби України, Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, Міністерства аграрної політики та продовольства України сприятиме вдосконаленню моніторингу пестицидів у довкіллі й проведенню заходів з мінімізації їх шкідливої дії на здоров'я населення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Трибель С. О. Заходи захисту від хрущів [Електронний ресурс] / С. О. Трибель, О. О. Стригун, О. М. Гаманова // Карантин і захист рослин. – 2016. – № 8–9. – С. 19–23. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr_2016_8-9_9.

2. Іващенко О. О. Реалії і перспективи систем захисту посівів від бур'янів [Електронний ресурс] / О. О. Іващенко // Карантин і захист рослин. – 2016. – № 11–12. – С. 1–3. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr_2016_11-12_3.

3. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті : ДСанПіН 8.8.1.2.3.4.-000-2001 / МОЗ України. – Офіц. вид. – К., 2001. – 244 с.

4. Про затвердження Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів : наказ МОЗ України від 02.02.2016 р. № 55 із змінами.

5. Кудрис І. В. Оценка вариабельности относительных времен удерживания при использовании хроматографических колонок с привитыми C18 группами [Электронный ресурс] / И. В. Кудрис, А. Ю. Куликов // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2014. – 9, № 1. – С. 12–18. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2014_9_1_4.

6. Хроматографічне розділення компонентів протизастудного засобу з використанням нерухомих фаз, що містять інкорпоровану полярну вставку [Електронний ресурс] / О. А. Сиротчук, І. Р. Дідух, С. Ф. Курас, В. М. Зайцев // Методи та об'єкти хімічного аналізу. –

2015. – 10, № 4. – С. 171–177. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2015_10_4_4.

7. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів : навч. посіб. / М. А. Клисенко, Л. Г. Александрова, В. Ф. Демченко, Т. Л. Макаруч. – К. : ЕКОГІНТОКС, 1999. – 238 с.

8. Міжнародний стандарт ISO 0 8466-1:1990 (E). Качество воды – Калибровка и оценка аналитических методов определения рабочих характеристик. Часть 1: Статистическая обработка линейной калибровочной функции. – 10 с.

9. Про використання норм точності і правильності вимірювань при здійсненні контролю за вмістом хімічних речовин в продовольчій сировині, продуктах харчування і об'єктах довкілля і відповідності між величинами МДР і ГДК і границями аналітичного визначення хімічних речовин : Постанова МОЗ України від 20 квітня 1999 р. № 20.

10. Бублик Л. І. Методи моніторингу та контролю залишків пестицидів в агроценозах [Електронний ресурс] / Л. І. Бублик, Л. Л. Гаврилюк // Захист і карантин рослин. – 2014. – Вип. 60. – С. 53–66. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr_2014_60_9.

REFERENCES

1. Tribel, C.O., Strigun, O.O., & Gamanova, O.M. (2016). Measures to protect against beetles. *Quarantine and plant protection*. (8-9), 19-23. Retrieved from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr_2016_8-9_9 [in Ukrainian].

2. Ivashchenko, O.O. (2016). Realities and prospects of crop protection systems. *Quarantine and plant protection*, (11-12), 1-3. Retrieved from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kizr_2016_11-12_3 [in Ukrainian].

3. Allowable doses, concentrations, quantities and levels of pesticides in agricultural raw materials, foodstuffs, air of the working zone, atmospheric air, water of reservoirs, soil, 244 pages. State Sanitary Rules and Norms 8.8.1.2.3.4.-000-2001 § Ministry of Health of Ukraine (2001). Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0137588-01#Text> [in Ukrainian].

4. On the approval of Hygienic standards and regulations of safe use of pesticides and agrochemicals, No. 55 with amendments Order § Ministry of Health of Ukraine (2016). Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0207-16#Text> [in Ukrainian].

5. Kudris, I.V., & Kulikov, A.Yu. (2014). Evaluation of the variability of relative retention times when using chromatographic columns with grafted C18 groups. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, (9, No. 1), 12-18. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2014_9_1_4 [in Russian].

6. Sirotchuk, O.A., Didukh, I.R., Kuras, S.F., & Zaitsev, V.M. (2015). Chromatographic separation of anti-cold components using stationary phases containing incorporated polar insert. *Methods and objects of chemical analysis*, (10, № 4), 171-177. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Moca_2015_10_4_4 [in Ukrainian].

7. Klisenko, M.A., Alexandrova, L.G., Demchenko, V.F., & Makarchuk, T.L. (1999). Analytical chemistry of pesticide residues: Textbook. manual. Kyiv: ECOGIN-TOX [in Ukrainian].

8. ISO 8466-1:1990. *Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics – Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function* [in Russian].

9. (1999). *On the use of norms of accuracy and correctness of measurements in the control of chemicals in food raw materials, food and environmental objects and the correspondence between the values of MAR and MAC and the limits of analytical determination of chemicals*. April 20, 1999 Resolution No. 20 § Ministry of Health of Ukraine [in Ukrainian].

10. Bublik, L.I., & Gavrilyuk, L.L. (2014). Methods of monitoring and control of pesticide residues in agroecosystems. *Plant Protection and Quarantine*, (60), 53-66. Retrieved from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr_2014_60_9 [in Ukrainian].

ANALYTICAL CONTROL OF CEREAL CROP PROTECTION SYSTEM PESTICIDE RESIDUES IN THE WATER AND AIR

Summary

Introduction. Chromatographic analysis to develop conditions for determining 9 active substances (prosulfuron and pinoxaden herbicides, thiamethoxam and lambda-cyhalothrin insecticides, azoxystrobin, benzovindiflupyr, cyproconazole, propiconazole fungicides, trinexapac-ethyl plant growth regulator) of the cereal crop protection system in their combined presence was performed using analytical standards from which the initial standard solutions of each of the test compounds were prepared in acetonitrile. Chromatographic analysis of each calibration solution of the mixture was performed 3 times to construct the graphs of dependence between the area of the compound chromatographic peak and its concentration. Quantitative determination of the test compound was performed by the method of absolute calibration (external standard method) and the obtained results were processed by statistical methods.

The aim of the study – development and improvement of analytical control of residual amounts of pesticides in water and air when it used as a part of grain protection system.

Research Methods. The findings allowed us to calculate the retention factor (k) and to construct dependences of relative retention of test compounds on columns C18 and CN on the content of acetonitrile in the mobile phase acetonitrile + 0.1 % aqueous solution of orthophosphoric acid and to continue research on compounds separation in its combined presence as more effective using column 250/4.6 Nucleosil 100-5 C18 and a mixture of acetonitrile + 0.1 % aqueous solution of orthophosphoric acid. According to the results of studying the absorption spectra, in order to improve the chromatograms of water samples and, more particular, air, the wavelength of the UV detector was optimized, which gave a positive result.

Results and Discussion. Conditions for water and air samples preparation for further chromatographic determination of test compounds and optimal conditions for extraction and chromatographic determination of different chemical class pesticides used in the cereal crops protection system. These conditions allow to control pesticides shared content in the water and air sample with limits of detection – 0.001 mg/dm³ and 0.05 mg/m³, respectively i.e., will allow controlling the approved hygienic standards of these compounds in the water and working zone air.

Conclusion. Developed conditions for determining 9 cereal crop protection system pesticides by high-performance liquid chromatography method in its shared presence in water and air samples, can significantly speed up the analysis, reduce costs for analysis performance and improve pesticides monitoring in the environment.

KEY WORDS: chromatographic analysis; high performance liquid chromatography; pesticides; cereals.

Отримано 12.08.22

Адреса для листування: А. В. Благая, Інститут гігієни та екології Національного медичного університету імені О. О. Богомольця, просп. Перемоги, 34, Київ, 03680, Україна, e-mail: profiactika@ukr.net.