

## ОДНОЧАСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДІЮЧИХ РЕЧОВИН ПЕСТИЦИДІВ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ПРИ ЇХ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ

**Вступ.** Застосування сучасних пестицидів призводить до потрапляння в об'єкти навколишнього середовища і однакових, і різноспрямованих за біологічною дією їх діючих речовин, які можуть належати як до одного, так і до різних хімічних класів. У статті викладено наукове обґрунтування вибору методу, розробку умов пробопідготовки, якісної ідентифікації та кількісного визначення декількох діючих речовин пестицидів при їх сумісній присутності в об'єктах довкілля.

**Мета дослідження** – розробити хроматографічні методики аналітичного визначення декількох діючих речовин пестицидів при їх сумісній присутності в об'єктах навколишнього середовища.

**Методи дослідження.** Хроматографічний аналіз проводили на рідинних хроматографах фірми “Шімадзу” (Японія) з ультрафіолетовим або флуоресцентним детектором. Хроматографічне розділення досліджуваних сумішей здійснювали на сталевих колонках 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18; 250/4,6 Nucleosil 100-7 C6H5; 250/4,6 Nucleodur 100-5 CN-PP. Правильність і точність визначення досліджуваних сполук у пробах перевіряли методом “введено – знайдено”. Ідентифікацію досліджуваних діючих речовин в екстрактах проб проводили за часом їх утримування в градувальних розчинах суміші; кількісне визначення здійснювали методом абсолютного градування (зовнішнього стандарту). Для статистичної обробки результатів використовували пакет статистичних програм IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel.

**Результати й обговорення.** Аналіз декількох пестицидів методом високоефективної рідинної хроматографії при їх сумісній присутності в пробі проводили за умов: 1) обернено-фазової хроматографії із застосуванням неполярного адсорбенту (нерухомої фази) C18 і полярного елюенту (рухомої фази) з основними компонентами (вода, ацетонітрил та/або метанол) і, можливо, модифікатором (ортофосфорна кислота) в режимі ізократичного чи градієнтного елюювання; 2) ультрафіолетового, рідше – флуоресцентного, детектування.

**Висновки.** Метод високоефективної рідинної хроматографії дозволяє одночасно визначати декілька діючих речовин пестицидів одного та/або різних хімічних класів при їх сумісній присутності, що прискорює аналіз, зменшує витрати на його проведення і мінімізує хімічне навантаження на дослідників та об'єкти навколишнього середовища.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** хімічні засоби захисту рослин; об'єкти навколишнього середовища; моніторинг пестицидів; аналітичні методи; медико-санітарні нормативи.

ВСТУП. Для забезпечення реалізації потенційних можливостей сільськогосподарських рослин на різних етапах їх органогенезу необхідний комплекс захисних заходів, серед яких найбільш швидкісним за настанням ефекту дії і широко застосовуваним у світовій практиці є хімічний метод [1, 2]. Антрезистентна стратегія використання хімічних засобів захисту рослин передбачає застосування як сучасних препаратів, що є краще збалансованими за багатьма показниками, часто бувають комбінованими, тобто містять у складі 2 та більше діючі речови-

© О. М. Коршун, 2023.

ни [3], так і таких, які використовують упродовж декількох десятиліть. Потрапляння протягом відносно короткого часу в об'єкти навколишнього середовища і однакових, і різноспрямованих за біологічною дією пестицидів потребує можливості одночасного визначення їх діючих речовин, які можуть належати як до одного, так і до різних хімічних класів.

Мета дослідження – розробити хроматографічні методики аналітичного визначення декількох діючих речовин пестицидів при їх сумісній присутності в об'єктах навколишнього середовища.

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.** При виконанні дослідження використовували аналітичні стандарти діючих речовин (94,8–100,0 % чистоти), з яких в ацетонітрилі готували вихідні стандартні розчини кожної сполуки з концентрацією 100 мкг/мл. Залежно від конкретного завдання досліджувані діючі речовини було об'єднано в групи. Шляхом змішування і послідовного розведення (ацетонітрилом або сумішшю ацетонітрилу й 0,1 % водного розчину ортофосфорної кислоти) вихідних розчинів сполук, що становили групу, готували п'ять градувальних розчинів (для побудови градувальних залежностей з метою здійснення кількісного визначення в модельних пробах) та робочі розчини (для внесення в модельні проби об'єктів довкілля з метою перевірки правильності й точності методики визначення) сумішей цих сполук.

При розробці аналітичних методик використовували хімічні реактиви кваліфікації “чистий для аналізу”, “хімічно чистий”, “хімічно чистий для високоефективної рідинної хроматографії”.

Хроматографічний аналіз проводили на рідинних хроматографах фірми “Шімадзу” (Японія) – LC-10AS, LC-10AD та LC-20AD з ультрафіолетовим або флуоресцентним детектором. Хроматографічне розділення досліджуваних сумішей здійснювали на сталевих колонках 250/4,6 Nucleosil 100-5 C18; 250/4,6 Nucleosil 100-7 C6H5; 250/4,6 Nucleodur 100-5 CN-RP.

Для встановлення часу утримування (якісної характеристики компонента) проводили хроматографічний аналіз розчину кожної з досліджуваних сполук. У подальшому час утримування використовували для ідентифікації піка конкретної сполуки на хроматограмі градувальних розчинів суміші сполук певної групи за тих самих умов хроматографічного розділення. Після вибору оптимальних умов хроматографування суміші здійснювали хроматографічний аналіз (не менше трьох разів) кожного градувального розчину цієї суміші для побудови графіків залежності площі (висоти) хроматографічного піка кожної сполуки від її концентрації в суміші.

Правильність і точність визначення досліджуваних сполук у пробах води, повітря, ґрунту, сільськогосподарських культур перевіряли методом “введено – знайдено”. Ідентифікацію досліджуваних діючих речовин в екстрактах проб проводили за часом їх утримування в градувальних розчинах суміші; кількісне визначення здійснювали методом абсолютного градування (зовнішнього стандарту).

Статистичну обробку результатів проводили з використанням пакета статистичних програм IBM SPSS Statistics Base v.22 і MS Excel. При статистичному аналізі отриманих даних засто-

совували дескриптивну статистику, кореляційний та регресійний аналізи. Адекватність одержаних рівнянь регресії перевіряли за F-статистикою Фішера.

**РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ.** Групи діючих речовин пестицидів формували відповідно до конкретних завдань.

Серед варіантів завдань є одночасне визначення сполук, що належать до одного хімічного класу. Наприклад, фунгіциди з нового хімічного класу піразолкарбоксамідів рекомендовано для захисту понад 20 сільськогосподарських культур (зернових, олійних, овочевих, плодових, технічних). При активному застосуванні піразолкарбоксамідів в одному регіоні можливе їх одночасне надходження в об'єкти довкілля. Тому постало завдання розробити методику сумісного визначення флуксапіроксаду, пентіопіраду, ізопіразаму та седаксану у воді. Раніше співробітники Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О. О. Богомольця (ІГЕ), в тому числі за нашої участі, розробили методики визначення у воді кожної з досліджуваних сполук окремо (табл. 1). У цих методичних вказівках, враховуючи фізико-хімічні властивості піразолкарбоксамідів, було використано метод високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ).

Доволі очевидним завданням є одночасне визначення в об'єктах довкілля діючих речовин комбінованих препаратів. Потреба у розв'язанні такого завдання виникла щодо комбінованого гербіциду МайсТер Пауер 57,5 OD, чиї діючі речовини форамсульфурон та йодсульфурон-метил натрію є сульфонілсечовинами, тієнкарбазон-метил – триазолоном, а гербіцидний антидот ципросульфамід (який також є компонентом препарату) – сульфонілкарбоксамідом. Враховуючи низький вміст (1 г/л) у формуляції йодсульфурон-метил натрію, але вагомий вміст (15 г/л) токсикологічно значущої сполуки – ципросульфаміду, для якої, як і для діючих речовин препарату, було обґрунтовано допустиму добову дозу та гігієнічний норматив у продукті харчування (зерні кукурудзи), нашим завданням стала розробка способу аналітичного визначення форамсульфурону, тієнкарбазон-метилу і ципросульфаміду при їх сумісній присутності у воді, ґрунті й зерні кукурудзи. Раніше фахівці ДП “Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України” (для форамсульфурону) та ІГЕ (для тієнкарбазон-метилу і ципросульфаміду) вже розробили методики індивідуального визначення в зазначених середовищах

Таблиця 1 – Методики окремого визначення діючих речовин пестицидів у досліджуваних матрицях

Хімічний клас діючих речовин	Діюча речовина	Номер методичних вказівок та метод визначення діючої речовини в матриці	
		вода	повітря робочої зони, ґрунт <sup>1</sup> , соки <sup>2</sup> , зерно кукурудзи <sup>3</sup>
Імідазолінони	Імазамокс	629-2006/ВЕРХ	649-2006/ВЕРХ; 650-2006/ВЕРХ <sup>1</sup>
	Імазапір	6238-91/ГРХ	6239-91/ГРХ; 722-2007/ВЕРХ <sup>1</sup>
	Імазетапір	474-2004/ВЕРХ	441-2003/ВЕРХ; 440-2003/ВЕРХ <sup>1</sup>
Макроциклічні глікозиди	Абамектин	–	1579-2019/ВЕРХ <sup>2</sup> ; 1793-2022/ВЕРХ <sup>2</sup>
	Емаектину бензоат	–	Відсутні <sup>2</sup>
	Мілбемектин	–	1762-2021/ВЕРХ <sup>2</sup>
Неонікотиноїди	Імідаклоприд	6154-91/ТШХ	–
	Тіаметоксам	250-2001/ГРХ	304-2001/ГРХ
Піразолкарбоксаміди	Ізопіразам	1334-2015/ВЕРХ	–
	Пентіопірад	1374-2015/ВЕРХ	–
	Седаксан	1417-2015/ВЕРХ	1416-2015/ВЕРХ
	Флуксапіроксад	1209-2012/ВЕРХ	–
Стробілурини	Азоксистробін	230-2001/ВЕРХ	222-2000/ВЕРХ
	Димоксистробін	839-2008/ВЕРХ	–
	Гікоксистробін	1017-2010/ГРХ	–
	Піраклостробін	452-2003/ВЕРХ*	–
Сульфонілсечовини	Просульфурон	489-2004/ВЕРХ	492-2004/ВЕРХ
	Форамсульфурон	431-2003/ВЕРХ	433-2003/ВЕРХ <sup>1</sup> ; 432-2003/ВЕРХ <sup>3</sup>
Тріазоли	Дифенокназол	6147-91/ГРХ	294-2001/ГРХ
	Пропіконазол	3190-85/ГРХ	6246-91/ГРХ
	Тебуконазол	5350-91/ГРХ	6112-91/ГРХ
	Ципроконазол	6181-91/ГРХ	307-2001/ГРХ
Циклогексанкарбоксилати	Прогекадіон-кальцій	976-2010/ВЕРХ	–
	Тринексапак-етил	1007-2010/ВЕРХ	1006-2010/ВЕРХ
Аміди	Бензовіндифлупір	1434-2015/ВЕРХ	1432-2015/ВЕРХ
Карбоксаміди	Боскалід	452-2003/ВЕРХ*	–
Морфоліни	Диметоморф	Відсутні	–
Оксазоли	Фамоксадон	254-2001/ВЕРХ	–
Піперидиніл-тіазол-ізоксазоліни	Оксатіапіпролін	1479-2018/ВЕРХ	–
Піразоли	Тебуфенпірад	1078-2011/ГРХ	–
Піридини	Піметрозин	1446-2015/ВЕРХ	–
Синтетичні піретроїди	Лямбда-цигалотрин	4344-87/ГРХ	4970-89/ГРХ
Сульфонілкарбоксаміди	Ципросульфамід	1065-2011/ВЕРХ	1063-2011/ВЕРХ <sup>1</sup> ; 1064-2011/ВЕРХ <sup>3</sup>
Тріазолони	Тієнкарбазон-метил	933-2009/ВЕРХ	934-2009/ВЕРХ <sup>1</sup> ; 936-2009/ВЕРХ <sup>3</sup>
Тріазинони	Метрибузин	2435-81/ТШХ	–
Фенілпіразоли	Піноксаден	815-2007/ВЕРХ	813-2007/ВЕРХ
Фенілпіроли	Флудіоксоніл	31-97/ВЕРХ	48-97/ВЕРХ

Примітки:

1. ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; ГРХ – газорідинна хроматографія; ТШХ – тонкошарова хроматографія.

2. – матриця цими дослідженнями не охоплювалася.

3. \* – методика одночасного визначення двох сполук.

кожної з досліджуваних сполук; усі ці методики ґрунтувалися на ВЕРХ (див. табл. 1).

Основними негативними чинниками, що зумовлюють зменшення урожайності, погіршення товарного вигляду і споживчих властивостей сільськогосподарської продукції, є бур'яни, шкідники та грибові захворювання. Ці чинники ще й “допомагають” один одному – бур'яни, наприклад, перешкоджають здійсненню рівномірної обробки і створюють комфортний мікроклімат для різних видів шкідників та збудників хвороб [4]. Тому інтегровані системи захисту, в яких

передбачено вчасне і послідовне застосування пестицидних препаратів одно- та різноспрямованої дії, гарантують їх найбільшу ефективність. Слід зазначити, що в цьому випадку різноманіття сполук за біологічною дією, яке є логічним наслідком ідеї системи захисту, зумовлює різноманіття їх хімічної будови, що суттєво ускладнює розробку методики одночасного визначення діючих речовин пестицидів системи хімічного захисту сільськогосподарських культур. Зокрема, необхідність вибору оптимального хроматографічного методу виникає в тому разі, якщо мето-

дики визначення окремих діючих речовин передбачали застосування як методу ВЕРХ, так і методів газорідинної та тонкошарової (яка, хоча і є різновидом рідинної хроматографії, але використовує візуальне, а не інструментальне, детектування) хроматографії або були взагалі відсутні (див. табл. 1).

Отже, було виокремлено три підстави для одночасного визначення діючих речовин пестицидів в об'єктах довкілля (рис.). Крім того, встановлено, що індивідуальне визначення більшості сполук в об'єктах довкілля згідно з розробленими та затвердженими методичними вказівка-

ми передбачало застосування методу ВЕРХ – 43 з 61 методики, або 70 % (див. табл. 1). Саме тому, враховуючи фізико-хімічні властивості досліджуваних сполук (низьку леткість, значення молекулярної маси <3000, кращу розчинність у полярних розчинниках, ніж у неполярних [5]), для одночасного аналітичного визначення діючих речовин пестицидів при їх сумісній присутності в пробах ми зупинилися на методі обернено-фазової ВЕРХ, що є найпоширенішим її варіантом.

Загальна схема визначення мікрокількості пестициду в об'єктах довкілля хроматографічним методом включає етапи підготовки зразка,

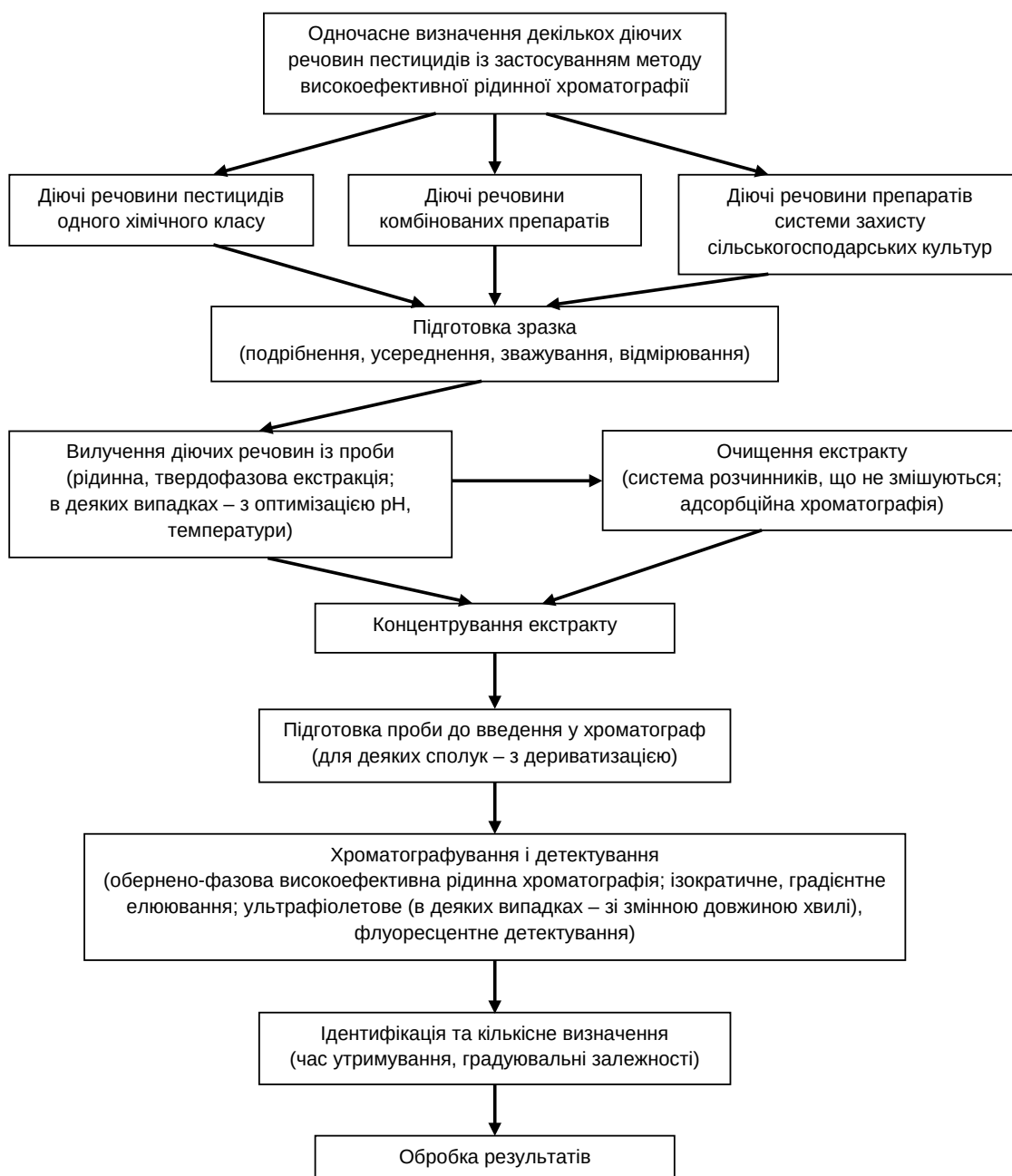


Рис. Схема одночасного визначення декількох діючих речовин пестицидів в об'єктах довкілля із застосуванням методу вискоєфективної рідинної хроматографії.

вилучення діючих речовин з аналізованої проби, очищення екстракту від супутніх домішок, концентрування, підготовку проби до введення у хроматограф, хроматографічне визначення, обробку результатів. Для того, щоб стало можливим визначення в пробі декількох діючих речовин, необхідно було підібрати як оптимальні умови їх одночасного хроматографічного розділення та детектування, так і такі умови підготовки проб, які б мінімізували втрати всіх цих сполук у кінцевому екстракті проби, що забезпечувало б правильність і точність визначення. Схему одночасного визначення декількох діючих речовин пестицидів в об'єктах довкілля із застосуванням методу ВЕРХ наведено на рисунку. Результати досліджень з розробки хроматографічних методик аналітичного визначення декількох діючих речовин пестицидів при їх сумісній присутності в об'єктах довкілля відображено в розроблених за нашої участі патентах на корисну модель та оприлюднено в друкованих роботах, інформацію про які узагальнено в таблиці 2; розроблені методики дозволяють контролювати затверджені медико-санітарні нормативи [10].

Так, для одночасного хроматографічного визначення імідазолінонових гербіцидів – імазапіру, імазамоксу та імазетапіру – у воді, повітрі, ґрунті було достатньо внести мінімальні корективи в склад компонентів рухомої фази, їх співвідношення й умови ультрафіолетового (УФ) детектування, оскільки молекули імазетапіру та

імазамоксу відрізняються від молекули імазапіру лише наявністю замісників (етилового і метоксиметилового відповідно) в піридиновому кільці. Слід зазначити, що одночасне визначення імазапіру та імазамоксу дозволяє контролювати застосування понад 10 комбінованих гербіцидів на основі цих діючих речовин [11]. Для одночасного визначення макроциклічних глікозидів – інсекто-акарицидів абамектину, мілбектину та емаектину бензоату – в продуктах дитячого харчування (яблучному і виноградному соках) було оптимізовано етап очищення первинних екстрактів. Одночасне визначення піразолкарбоксамідів – фунгіцидів флуксапіроксаду, пентіопіраду, ізопіразаму та седаксану – у воді стало можливим при переході на градієнтне елюювання в системі трьох елюентів: ацетонітрилу, метанолу і бідистильованої води, хоча в методиках окремого визначення хроматографічне розділення здійснювали при ізократичному елююванні рухомою фазою, що складалася з двох компонентів: для флуксапіроксаду – з ацетонітрилу та водного розчину оцтової кислоти, для інших трьох сполук – з ацетонітрилу і бідистильованої води в різних співвідношеннях. До того ж, було оптимізовано етапи екстрагування та УФ детектування досліджуваних діючих речовин. Більш ускладнений випадок – одночасне визначення у воді стробілуринових фунгіцидів (азоксистробіну, димоксистробіну, пікоксистробіну, піраклостробіну) й інсектициду піметрозину

Таблиця 2 – Узагальнена інформація про розроблені способи одночасного визначення пестицидів в об'єктах довкілля

Назва і номер патенту на корисну модель	Назва діючої речовини	Група пестицидів за призначенням	Хімічний клас	Медико-санітарний норматив
Спосіб визначення сульфонілсечовинних гербіцидів у воді Патент № 58529	Форамсульфурон	Гербіциди	Сульфонілсечовини	0,002 <sup>1</sup>
	Тіенкарбазон-метил		Тріазолони	0,01 <sup>1</sup>
	Ципросульфамід	Гербіцидні антидоти	Сульфонілкарбоксаміди	Не потребує <sup>1</sup>
Спосіб визначення сульфонілсечовинних гербіцидів у ґрунті та зерні кукурудзи Патент № 58531	Форамсульфурон	Гербіциди	Сульфонілсечовини	0,08 <sup>2</sup> /0,05 <sup>3</sup>
	Тіенкарбазон-метил		Тріазолони	0,4 <sup>2</sup> /0,4 <sup>3</sup>
	Ципросульфамід	Гербіцидні антидоти	Сульфонілкарбоксаміди	Не потребує <sup>2</sup> /0,5 <sup>3</sup>
Спосіб визначення трьох пестицидів та регулятора росту рослин в одній пробі води Патент № 76331	Тебуфенпірад	Інсекто-акарициди	Піразоли	0,004 <sup>1</sup>
	Боскалід	Фунгіциди	Карбоксаміди	0,03 <sup>1</sup>
	Піраклостробін		Стробілурини	0,02 <sup>1</sup>
	Прогексадіон-кальцій	Регулятори росту рослин	Циклогексанкарбоксилати	0,03 <sup>1</sup>
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей пестицидів у пробі води Патент № 119413	Піметрозин	Інсектициди	Піридини	0,0002 <sup>1</sup>
	Азоксистробін	Фунгіциди	Стробілурини	0,01 <sup>1</sup>
	Димоксистробін			0,003 <sup>1</sup>
	Пікоксистробін			0,003 <sup>1</sup>
	Піраклостробін			0,02 <sup>1</sup>



Назва і номер патенту на корисну модель	Назва діючої речовини	Група пестицидів за призначенням	Хімічний клас	Медико-санітарний норматив
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей флуксапіроксаду, пентіопіраду, ізопіразаму та седаксану в одній пробі води Патент № 122557	Флуксапіроксад	Фунгіциди	Піразолкарбоксаміди	0,004 <sup>1</sup>
	Пентіопірад			0,003 <sup>1</sup>
	Ізопіразам			0,001 <sup>1</sup>
	Седаксан			0,004 <sup>1</sup>
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону в одній пробі води Патент № 132095	Тіаметоксам	Інсектициди	Неонікотинοїди	0,04 <sup>1</sup>
	Імідаклоприд			0,007 <sup>1</sup>
	Метрибузин	Гербіциди	Тріазинони	0,1 <sup>1</sup>
	Диметоморф	Фунгіциди	Морфоліни	0,1 <sup>1</sup>
	Азоксистробін		Стробілурини	0,01 <sup>1</sup>
	Оксатіапіпролін		Піперидиніл-тіазолізоксазоліни	0,0002 <sup>1</sup>
Фамоксадон		Оксазоли	0,01 <sup>1</sup>	
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей інсекто-акарицидів абамектину, мілбемектину та емаектину бензоату в одній пробі яблучного або виноградного соку Патент № 152581	Абамектин	Інсекто-акарициди	Макроциклічні глікозиди	Не потребує <sup>3</sup>
	Мілбемектин			0,01 <sup>3</sup>
	Емаектину бензоат			Не потребує <sup>3</sup>
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей трьох похідних імідазолінону у воді, ґрунті та повітрі [6, 7]	Імазапір	Гербіциди	Імідазолінони	0,1 <sup>1</sup> /0,03 <sup>2</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Імазетапір			0,006 <sup>1</sup> /0,03 <sup>2</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Імазамокс			0,06 <sup>1</sup> /0,4 <sup>2</sup> /1,0 <sup>4</sup>
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей пестицидів системи захисту зернових злакових культур у воді та повітрі [8]	Піноксаден	Гербіциди	Фенілпіразоли	0,01 <sup>1</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Просульфурон		Сульфонілсечовини	0,03 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Пропіконазол	Фунгіциди	Тріазоли	0,15 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Дифенокназол			0,001 <sup>1</sup> /0,2 <sup>4</sup>
	Тебуконазол			0,025 <sup>1</sup> /0,4 <sup>4</sup>
	Седаксан		Піразолкарбоксаміди	0,004 <sup>1</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Флудіоксоніл		Фенілпіроли	0,1 <sup>1</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Тіаметоксам	Інсектициди	Неонікотинοїди	0,04 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
Лямбда-цигалотрин		Синтетичні піретроїди	0,01 <sup>1</sup> /0,1 <sup>4</sup>	
Спосіб одночасного визначення залишкових кількостей пестицидів системи захисту хлібних злаків у воді та повітрі [9]	Піноксаден	Гербіциди	Фенілпіразоли	0,01 <sup>1</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Просульфурон		Сульфонілсечовини	0,03 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Пропіконазол	Фунгіциди	Тріазоли	0,15 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Ципроконазол			0,03 <sup>1</sup> /0,1 <sup>4</sup>
	Азоксистробін		Стробілурини	0,01 <sup>1</sup> /1,0 <sup>4</sup>
	Бензовіндифлупір		Аміди	0,001 <sup>1</sup> /0,1 <sup>4</sup>
	Тіаметоксам	Інсектициди	Неонікотинοїди	0,04 <sup>1</sup> /0,5 <sup>4</sup>
	Лямбда-цигалотрин		Синтетичні піретроїди	0,01 <sup>1</sup> /0,1 <sup>4</sup>
Тринексапакетил	Регулятори росту рослин	Циклогексанкарбоксилати	0,005 <sup>1</sup> /1,5 <sup>4</sup>	

Примітка. <sup>1</sup> – гранично допустима концентрація у воді водойм, мг/дм<sup>3</sup>; <sup>2</sup> – орієнтовно допустима концентрація (гранично допустима концентрація для імазапіру й імазетапіру) в ґрунті, мг/кг; <sup>3</sup> – максимально допустимий рівень у продуктах харчування, мг/кг; <sup>4</sup> – орієнтовно безпечний рівень впливу (гранично допустима концентрація для пропіконазолу) в повітрі робочої зони, мг/м<sup>3</sup>.

з хімічного класу піридинів – потребував внесення коректив як в умови хроматографування (склад та співвідношення компонентів рухомої фази, довжина хвилі УФ детектування), так і в процес пробопідготовки (спосіб екстракції).

Одночасне визначення компонентів комбінованого гербіциду МайсТер Пауер 57,5 OD – форамсульфуруну, тіенкарбазон-метилу і ципросульфаміду, що є представниками різних хімічних класів, стало можливим при оптимізації умов хроматографічного розділення (склад рухомої фази) та УФ детектування (довжина хвилі), а також умов пробопідготовки – вилучення (корекція рН, екстрагента і температури) й очищення (за допомогою адсорбційної хроматографії). Слід зауважити, що одночасне визначення тіенкарбазон-метилу та ципросульфаміду корисне і для контролю застосування комбінованого гербіциду Аденго 465 SC [11].

Визначення у воді двох високостійких пестицидів – фунгіциду боскаліду (інша назва – нікобіфен) та інсекто-акарициду тебуфенпіраду і двох стійких пестицидів – фунгіциду піраклостробіну та регулятора росту рослин прогексадіон-кальцію, що є елементами системи захисту плодових культур, стало можливим при внесенні суттєвих змін у хроматографічний аналіз (градієнтне елюювання замість ізократичного, склад компонентів рухомої фази, умови УФ детектування) та корекції процесу екстрагування (рН, розчинник). Аналогічні зміни у хроматографічному аналізі дозволили здійснити розділення семи діючих речовин шести хімічних класів, що є елементами системи захисту картоплі, для двох з яких – імідаклоприду та метрибузину – не розробили інструментального способу визначення, ще для одного – тіаметоксаму – існувала методика визначення із застосуванням методу газорідинної хроматографії, а для диметоморфу – взагалі була відсутня методика визначення сполуки у воді (див. табл. 1). Етап вилучення сполук з води також оптимізували шляхом додавання до проби розчинника, який підвищував ефективність екстракції.

Для хроматографічного розділення діючих речовин пестицидів, що були елементами двох систем захисту зернових культур по дев'ять сполук у групі (див. табл. 2), окрім градієнтного елюювання в системі двох розчинників, використано УФ детектування зі змінною протягом хроматографічного аналізу довжиною хвилі, оптимальні значення якої для досліджуваних сполук виявили в результаті вивчення залежності висоти піків сполук від довжини хвилі УФ випромінювання [8, 9]. Етап вилучення сполук з води оптимізовано шляхом корекції рН та застосування найбільш ефективного розчинника-екстра-

гента. З метою задовільного одночасного вилучення досліджуваних діючих речовин із сорбційного матеріалу (фільтра “синя стрічка”, на який було відібрано повітря і який забезпечував сорбцію та відсутність проскоку сполук) підбрано дві системи розчинників (одна з них – із корекцією рН) для здійснення послідовної екстракції.

Дослідження з порівняльної оцінки ефективності одночасного розділення пестицидів на трьох нерухомих фазах – класичній та найпоширенішій оберненій фазі С18 і ще двох обернених фазах С6Н5 та CN-RP проводили при аналізі піразолкарбоксамідів флуксапіроксаду, пентіопіраду, ізопіразаму, седаксану (порівняння С18 із С6Н5 [12]) і пестицидів двох груп (по дев'ять сполук у кожній) систем захисту хлібних злаків (порівняння С18 із CN-RP [8, 9]). Отримані результати підтвердили універсальність фази С18, на якій відбувається хроматографування, і в більшості методик ВЕРХ індивідуального визначення сполук (див. табл. 1).

Одночасне визначення діючих речовин хімічних засобів захисту рослин при їх сумісній присутності в пробах довкілля проводили із застосуванням УФ детектування, за винятком аналізу макроциклічних глікозидів, детектування яких здійснювали з використанням флуоресцентного детектора. Слід зазначити, що ці ж типи детектування (особливо УФ) застосовують і в методиках окремого визначення більшості пестицидів, а не лише тих, що були охоплені даними дослідженнями.

**ВИСНОВКИ.** 1. Метод високоефективної рідинної хроматографії дозволяє одночасно визначати декілька діючих речовин пестицидів одного та різних хімічних класів при їх сумісній присутності в об'єктах навколишнього середовища.

2. Одночасне визначення декількох пестицидів методом високоефективної рідинної хроматографії потребує оптимізації умов окремого визначення діючих речовин пестицидів. При цьому найбільш значущим і дієвим є застосування у хроматографічному аналізі градієнтного елюювання для розділення сполук та детектування зі змінною довжиною хвилі, що рідко або взагалі не зустрічається в методиках окремого визначення пестицидів.

3. Одночасне розділення декількох пестицидів методом високоефективної рідинної хроматографії, як і окреме, найчастіше відбувається за умов: 1) обернено-фазової хроматографії із застосуванням неполярного адсорбента (нерухомої фази) С18 і полярного елюента (рухомої фази) з основними компонентами (вода, ацето-

нітрил та/або метанол) і, можливо, модифікатором (ортофосфорна кислота); 2) ультрафіолетового, рідше – флуоресцентного, детектування.

4. Спосіб одночасного визначення декількох діючих речовин пестицидів дає можливість значно прискорити аналіз, зменшити витрати на його проведення і мінімізувати хімічне навантаження на дослідників та об'єкти навколишнього середовища.

5. Розроблені способи визначення декількох сполук при їх сумісній присутності в об'єктах навколишнього середовища дозволяють контролювати відповідні медико-санітарні нормативи. Упровадження розроблених способів сприятиме вдосконаленню моніторингу пестицидів у довкіллі та проведенню заходів із профілактики їх шкідливого впливу на здоров'я населення.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайленко С. В. Вплив фунгіцидів на розвиток хвороб листя ячменю ярого / С. В. Михайленко // *Захист і карантин рослин*. – 2013. – Вип. 59. – С. 203–206.

2. Трибель С. О. Заходи захисту від хрущів / С. О. Трибель, О. О. Стригун, О. М. Гаманова // *Карантин і захист рослин*. – 2016. – № 8–9. – С. 19–23.

3. Трибель С. О. Сучасний стан хімічного методу захисту рослин / С. О. Трибель, О. О. Стригун, О. М. Гаманова // *Карантин і захист рослин*. – 2014. – № 1 (210). – С. 1–4.

4. Борисенко В. І. Бур'яни на виведених із обробітку землях / В. І. Борисенко // *Карантин і захист рослин*. – 2013. – № 8 (205). – С. 17–19.

5. The PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients [Електронний ресурс]: PPDB: Pesticide Properties DataBase University of Hertfordshire. – Access mode: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

6. Коршун О. М. Аналітичне забезпечення еколого-гігієнічного моніторингу залишкових кількостей імідазолінонових гербіцидів / О. М. Коршун // *Мед. перспективи*. – 2010. – **15**, № 2. – С. 107–113.

7. Горбачевський Р. В. Аналітичне забезпечення гігієнічного контролю залишкових кількостей імідазолінонових гербіцидів у воді та ґрунті / Р. В. Горбачевський, М. М. Коршун, О. М. Коршун // *Наук. вісн. Нац. мед. ун-ту імені О. О. Богомольця*. – 2010. – № 27 (спецвип.). – С. 203–204.

8. Оптимізація аналітичного контролю залишкових кількостей пестицидів системи захисту зернових злакових культур / М. М. Коршун, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська [та ін.] // *Мед. наука України*. – 2019. – **15**, № 3–4. – С. 76–84.

9. Аналітичний контроль у воді та повітрі залишкових кількостей пестицидів системи захисту хлібних злаків / С. Т. Омельчук, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська [та ін.] // *Мед. та клініч. хімія*. – 2022. – **24**, № 4 (94). – С. 86–94.

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

11. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://mepr.gov.ua/content/derzhavniy-reestr-pesticidiv-i-agrohimikativ-dozvolenih-do-vikoristannya-v-ukraini-dopovnennya-z-01012017-zgidno-vimog-postanovi-kabinetu-ministriv-ukraini-vid-21112007--1328.html>.

12. Оптимізація аналітичного контролю залишкових кількостей фунгіцидів з класу піразолкарбоксамідів у воді / А. М. Антоненко, О. М. Коршун, Д. С. Мілохов [та ін.] // *Мед. та клініч. хімія*. – 2017. – **19**, № 3. – С. 57–62.

#### REFERENCES

1. Mykhaylenko, S.V. (2013). Effect of fungicides on the development of spring barley leaf diseases. *Protection and Quarantine of Plants*, 59, 203-206 [in Ukrainian].

2. Tribel, S.O., Stryhun, O.O., & Gamanova, O.M. (2016). Protection measures against roaches. *Quarantine and Plant Protection*, 8–9, 19-23 [in Ukrainian].

3. Tribel, S.O., Stryhun, O.O., & Gamanova, O.M. (2014). Modern state of the chemical method of plant protection. *Quarantine and Plant Protection*, 1 (210), 1-4 [in Ukrainian].

4. Borysenko, V.I. (2013). Weeds on uncultivated land. *Quarantine and Plant Protection*, 8 (205), 17-19 [in Ukrainian].

5. 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>

6. Korshun, O.M. (2010) Analytic guidance of ecologic-hygienic monitoring of residual amounts of imidazolinone herbicides. *Medical perspectives (Scientific journal of the Dnipropetrovsk State Medical Academy)*, Vol. XV 2, 107-113 [in Ukrainian].

7. Gorbachevskiy, R.V., Korshun, M.M., & Korshun, O.M. (2010) Analytical provision of hygienic control of residual quantities of imidazolinone herbicides in water and soil. *Scientific Bulletin of Bogomolets National Medical University*, 27 (special issue), 203-204 [in Ukrainian].

8. Korshun, M.M., Korshun, O.M., Lipavska, A.O., Zinchenko, T.I., Bilous S.V., & Avramchuk A.O. (2019) Optimization of pesticides residues analytical control in cereal crops protection system. *Medical Science of Ukraine*, 15, 3–4, 76-84 [in Ukrainian].

9. Omelchuk, S.T., Korshun, O.M., Lipavska, A.O., Zinchenko, T.I., Milokhov, D.S., Avramchuk, A.O., &



Blagaia, A.V. (2022). Analytical control of cereal crop protection system pesticide residues in the water and air. *Medical and Clinical Chemistry*, (4), 86-94 [in Ukrainian].

10. (2016). On the approval of Hygienic standards and regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals. *February 02, 2016 Order No. 55 as amended Ministry of Health of Ukraine* [in Ukrainian].

11. *State register of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine* [Electronic resource]. Retrieved from: <https://mepr.gov.ua/content/derzhavniy-reestr-pesticidiv-i-agrohimikativ-dozvolenih-do-vikoristannya-v-ukraini-dopovnennya-z-01012017-zgidno-vimog-postanovi-kabinetu-ministriv-ukraini-vid-21112007--1328.html>

12. Antonenko, A.M., Korshun, O.M., Milokhov, D.S., Lipavska, A.O., Ruda, T.V., & Omelchuk, S.T. (2017). Analytical control optimization of residues fungicides from the class of pyrazole carboxamides in water. *Medical and Clinical Chemistry*, (3), 57-62 [in Ukrainian].

Отримано 14.09.2023

Адреса для листування: О. М. Коршун, Інститут гігієни та екології Національного медичного університету імені О. О. Богомольця, просп. Перемоги, 34, Київ, 03680, Україна, e-mail: lab\_chrom@ukr.net.

O. M. Korshun

INSTITUTE OF HYGIENE AND ECOLOGY OF BOGOMOLETS NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY, KYIV

## SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ACTIVE INGREDIENTS OF PESTICIDES BY THE METHOD OF HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY IN THEIR COMBINED PRESENCE IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

### Summary

**Introduction.** The use of modern pesticides leads to the entry into environmental objects of both the same and different biological action of their active substances, which can belong to one or different chemical classes. The article describes the scientific justification for the choice of method, development of conditions for sample preparation, qualitative identification and quantitative determination of several active substances of pesticides with their simultaneous presence in environmental objects.

**The aim of the study** – development of chromatographic methods for the analytical determination of several active substances of pesticides in their simultaneous presence in environmental objects.

**Research Methods.** Chromatographic analysis was performed on Shimazu (Japan) liquid chromatographs with an ultraviolet or fluorescent detector. Chromatographic separation of the studied mixtures was carried out on steel columns 250/4.6 Nucleosil 100-5 C18; 250/4.6 Nucleosil 100-7 C6H5; 250/4.6 Nucleodur 100-5 CN-RP. The correctness and accuracy of the determination of the studied compounds in the samples were checked by the "introduced-found" method. The identification of the studied active substances in sample extracts was carried out according to their retention time in the graduation solutions of the mixture; quantitative determination was carried out by the method of absolute graduation (external standard). IBM SPSS StatisticsBase v.22 and MS Excel package of statistical programs were used for statistical processing of the results.

**Results and Discussion.** The analysis of several pesticides by the method of high-performance liquid chromatography with their simultaneous presence in the sample takes place under the following conditions: 1) reversed-phase chromatography using a non-polar adsorbent (stationary phase) C18 and a polar eluent (mobile phase) with the main components (water, acetonitrile and/or methanol) and possibly a modifier (orthophosphoric acid) in the mode of isocratic or gradient elution; 2) ultraviolet, less often – fluorescent, detection.

**Conclusions.** The method of high-performance liquid chromatography allows for the simultaneous determination of several active substances of pesticides of the same and/or different chemical classes with their simultaneous presence, which speeds up the analysis, reduces the costs of its implementation, and minimizes the chemical burden on researchers and environmental objects.

KEY WORDS: chemical means of plant protection; environmental objects; pesticide monitoring; analytical methods; medical and sanitary standards.