

О. М. Коршун<sup>1</sup>, Д. С. Мілохов<sup>1, 2</sup>, Н. М. Ващенко<sup>1</sup>, А. М. Яструб<sup>3</sup>, С. Т. Омельчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ІНСТИТУТ ГІГІЄНИ ТА ЕКОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОГО МЕДИЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ О. О. БОГОМОЛЬЦЯ, КИЇВ

<sup>2</sup>КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

<sup>3</sup>ДП "НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ  
ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л. І. МЕДВЕДЯ МІНІСТЕРСТВА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ", КИЇВ

## ВИЗНАЧЕННЯ МНОЖИННИХ ЗАЛИШКІВ ДІЮЧИХ РЕЧОВИН ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН У КАРТОПЛІ ТА ЯБЛУКАХ

**Вступ.** Визначення залишкових кількостей діючих речовин засобів захисту рослин у сільськогосподарській сировині надає необхідну інформацію для подальшої оцінки впливу пестицидів на людину, що є актуальним завданням профілактичної медицини. Оцінка комбінованої експозиції кількох діючих речовинами засобів захисту рослин за умов одночасного їх надходження в організм людини з харчовими продуктами потребує визначення в них мультизалишкових кількостей пестицидів.

**Мета дослідження** – визначити множинні залишки діючих речовин засобів захисту рослин при гігієнічному моніторингу картоплі та яблук, вирощених в агропромисловому секторі України.

**Методи дослідження.** Хроматографічний аналіз проводили на тандемному газовому хромато-мас-спектрометрі Shimadzu GCMS-TQ8050 згідно з методом "GC/MS Residual Pesticides Database Ver. 2" із застосуванням хроматографічної капілярної колонки SH-Rxi-5 ms 30 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu$ m з нерухою фазою – полімер на основі (5 % дифенілсилоксан + 95 % диметилсилоксан) та на рідинному хроматографі з триквадрупольним мас-спектрометричним детектором Shimadzu LCMS-8050 методом "LC/MS/MS Method Package Residual Pesticides Version 2" з використанням хроматографічної сталевий колонки Raptor™ Biphenyl 2.7  $\mu$ m 100×2.1 mm. Підготовку зразків картоплі та яблук проводили відповідно до стандартної методики EN 15662-2018.

**Результати й обговорення.** Застосування методології підготовки проб QuEChERS із сучасними аналітичними методами (капілярна газова хроматографія/тандемна мас-спектрометрія і високоефективна рідинна хроматографія/тандемна мас-спектрометрія) дозволило виявити в урожайних пробах картоплі та яблук наявність двох, трьох і чотирьох діючих речовин засобів захисту рослин. Встановлено, що 50 % проаналізованих зразків картоплі та 56 % проаналізованих зразків яблук містили множинні залишки пестицидів. При цьому 25 % зразків картоплі й 44 % зразків яблук містили залишки двох діючих речовин, 25 % зразків картоплі – трьох, 11 % зразків яблук – чотирьох.

**Висновки.** Серед виявлених в урожайних пробах картоплі та яблук діючих речовин є інсектициди з хімічних класів піретроїдів, неонікотиноїдів, антраніламідів, фунгіциди – представники карбаматів і бензамідів та гербіцидів із класу триазинонів. У досліджуваних зразках картоплі та яблук, відібраних під час збору урожаю, вміст діючих речовин пестицидів не перевищував затверджених медико-санітарних нормативів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** пестициди; мультизалишки; моніторинг; харчові продукти; аналітичні методи; медико-санітарні нормативи.

ВСТУП. Визначення залишкових кількостей діючих речовин засобів захисту рослин у сільськогосподарській сировині надає необхідну інформацію для подальшої оцінки впливу пестицидів на людину, що є актуальним завданням профілактичної медицини. Серед методичних вказівок, які затверджують в Україні, більшість становлять single-методики, тобто методики

визначення залишків індивідуальних діючих речовин.

Інтенсивне застосування хімічних засобів захисту рослин і збільшення в їх асортименті комбінованих формуляцій, які містять дві та більше діючі речовини, можуть призводити до надходження в організм людини пестицидів унаслідок споживання як різних продуктів, що містять одну та більше діючих речовин, так і одного продукту з множинними залишками. Дані

© О. М. Коршун, Д. С. Мілохов, Н. М. Ващенко, А. М. Яструб, С. Т. Омельчук, 2024.

звіту Європейського агентства з безпеки харчових продуктів (European Food Safety Authority, EFSA) 2015 р. свідчать про те, що серед проаналізованих 2867 зразків яблук 1969 зразків, тобто 68,7 %, містили один та більше пестицидів. Мультизалишки було виявлено в 1382 зразках, що становило 48,2 %: 17,0 % зразків містили залишки двох пестицидів, 13,2 % – трьох, 13,3 % – чотирьох і п'яти, 4,8 % – більше п'яти [1]. Серед проаналізованих 113 зразків картоплі 58 зразків, тобто 51,3 %, містили залишки пестицидів. При цьому в 21 зразку (18,6 %) було виявлено залишки одного пестициду, в 37 зразках (32,7 %) – двох [1].

Оцінка комбінованої експозиції кількома діючими речовинами засобів захисту рослин за умов одночасного їх надходження в організм людини з харчовими продуктами потребує визначення в них мультизалишкових кількостей пестицидів.

Мета дослідження – визначити множинні залишки діючих речовин засобів захисту рослин при гігієнічному моніторингу картоплі та яблук, вирощених в агропромисловому секторі України.

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.** Урожайні зразки картоплі (сорт Рів'єра) та яблук (сорт Симиренко), які отримано для дослідження, було вирощено на трьох підприємствах Київської області у вегетаційний сезон 2022 р. із застосуванням сучасних засобів захисту рослин на основі 20 діючих речовин.

При виконанні дослідження використовували аналітичні стандарти цих діючих речовин: абамектину, аметоктрадину, боскаліду, дельтаметрину, дитіанону, дифеноконазолу, імідаклоприду, клотіанідину, лямбда-цигалотрину, метрибузину, піраклостробіну, тіаклоприду, тіаметоксаму, тіофанат-метилу, фамоксадону, флуазифопу-П-бутилу, флуопіколід, фолпету, хлорантраніліпролу, ципродинілу і метаболіту флуазифопу-П 94,0–99,9 % чистоти, хімічні реактиви кваліфікації: “LC-MS Ultra” фірми “Сігма-Олдрідж”; “LC-MS CHROMASOLV™ ≥99,9 %” фірми “Ханівел”; “for LC-MS, LiChropur™, ≥99,0 %” фірми “Сігма-Олдрідж”; “for HPLC, gradient grade, ≥99,9 %” фірми “Сігма-Олдрідж”; “GC” фірми “Ханівел”.

Хроматографічний аналіз проводили на тандемному газовому хромато-мас-спектрометрі Shimadzu GCMS-TQ8050 згідно з методом “GC/MS Residual Pesticides Database Ver. 2” із застосуванням хроматографічної капілярної колонки SH-Rxi-5 ms 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 um з нерухою фазою – полімер на основі (5 % дифенілсилоксан + 95 % диметилсилоксан) та на рідинному хроматографі з трикврупольним

мас-спектрометричним детектором Shimadzu LCMS-8050 методом “LC/MS/MS Method Package Residual Pesticides Version 2” з використанням хроматографічної сталеві колонки Raptor™ Biphenyl 2.7 um 100×2.1 mm.

Підготовку зразків картоплі та яблук проводили відповідно до стандартної методики EN 15662-2018 “Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – Modular QuEChERS-method”.

**РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ.** Упродовж вегетаційного періоду яблуневі сади і насадження картоплі було оброблено засобами захисту рослин, що містили діючі речовини, які належали до різних хімічних класів, та відрізнялися за призначенням, біологічною дією, нормами витрати і кратністю обробок. До складу пестицидних препаратів, якими обробили яблуні, входили інсектициди дельтаметрин, клотіанідин, тіаклоприд, тіаметоксам, хлорантраніліпрол та фунгіциди дитіанон, дифеноконазол, тіофанат-метил, ципродиніл (табл. 1). Пестицидні формуляції, якими в різні фази розвитку культури обробили картоплю, містили гербіциди метрибузин і флуазифоп-П-бутил, інсектициди абамектин, імідаклоприд, лямбда-цигалотрин, тіаметоксам, хлорантраніліпрол та фунгіциди аметоктрадин, боскалід, піраклостробін, фамоксадон, флуопіколід, фолпет (див. табл. 1). Тобто в урожайних пробах яблук було необхідно здійснити контроль залишкових кількостей дев'яти діючих речовин, картоплі – тринадцяти.

Основним інструментом визначення мультизалишків ксенобіотиків у різних матрицях є поєднання методології підготовки проб QuEChERS (основана на багатоцільовій екстракції та дисперсійній твердофазній екстракції) із сучасними аналітичними методами: капілярною газорідною хроматографією з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС/МС) та/або високоефективною рідинною хроматографією з мас-спектрометричним детектуванням (РХ-МС/МС) [4].

Підготовку проб яблук та картоплі здійснювали згідно з [5] за наведеною схемою (рис.).

Умови аналізу на рідинному хроматографі з потрійним квадрупольним мас-спектрометричним детектором і на газовому хроматографі з потрійним квадрупольним мас-спектрометричним детектором наведено в таблиці 2, умови реєстрування множинних реакцій (MRM) досліджуваних діючих речовин пестицидів в аналізі РХ-МС/МС та ГХ-МС/МС – у таблицях 3 і 4 відповідно. Для детектування кожної діючої речовини було обрано два MRM-переходи: один – для

Таблиця 1 – Інформація про діючі речовини засобів захисту рослин, які було застосовано на картоплі та яблуках

Назва діючої речовини	Хімічний клас [2, 3]	Сільськогосподарська культура*
<i>Гербициди</i>		
Метрибузин	Триазинони	К
Флуазифоп-П-бутил	Арилоксифеноксипропіонат	К
<i>Інсектициди</i>		
Абамектин	Макроциклічні глікозиди	К
Дельтаметрин	Піретроїди	Я
Лямбда-цигалотрин	Піретроїди	К
Імідаклоприд	Неонікотиноїди	К
Клотіанідин	Неонікотиноїди	Я
Тіаклоприд	Неонікотиноїди	Я
Тіаметоксам	Неонікотиноїди	К, Я
Хлорантраніліпрол	Антраніламід	К, Я
<i>Фунгіциди</i>		
Аметоктрадин	Триазолопіримідин	К
Боскалід	Карбоксаміди	К
Дитіанон	Хінони	Я
Дифеноконазол	Триазоли	Я
Піраклостробін	Стробілурини	К
Тіофанат-метил	Карбамати	Я
Фамоксадон	Оксазоли	К
Флуопіколід	Бензаміди	К
Фолпет	Фталіміди	К
Ципродиніл	Анілінопіримідини	Я

Примітка. \* – сільськогосподарська культура, до системи захисту якої входила діюча речовина: К – картопля, Я – яблуна.

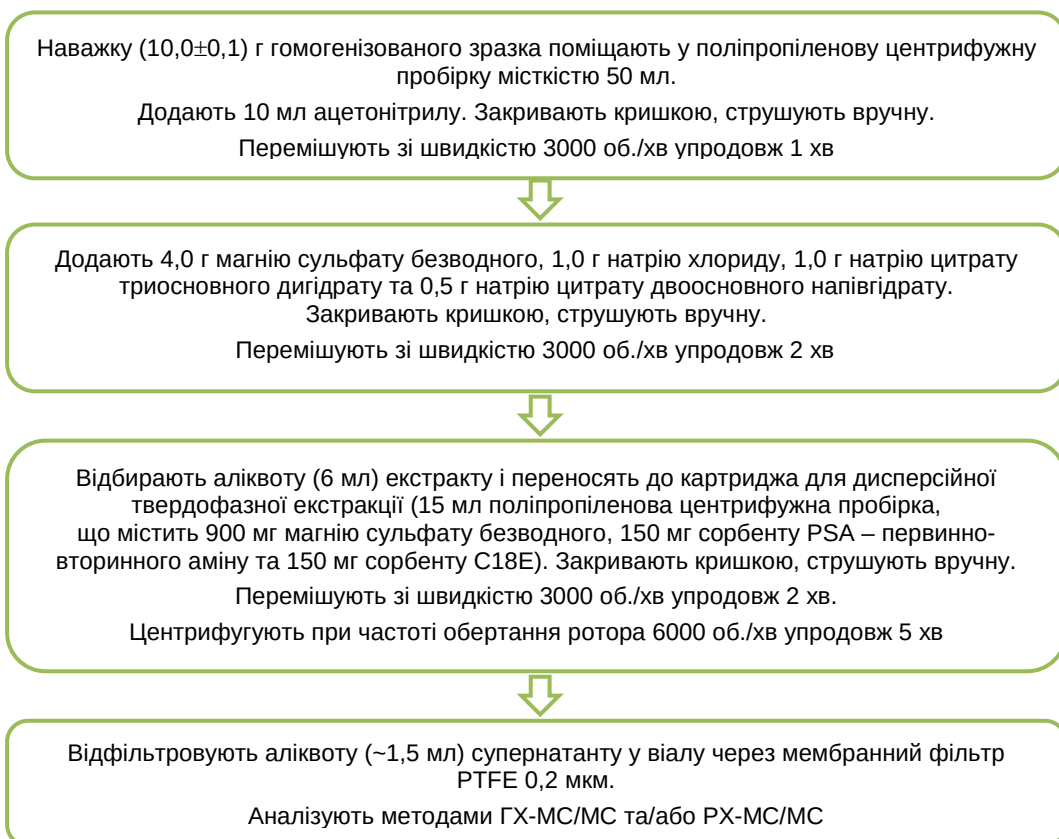


Рис. Блок-схема пробопідготовки картоплі та яблук до визначення множинних залишків пестицидів.



Таблиця 3 – Умови реестрування множинних реакцій (MRM) досліджуваних діючих речовин пестицидів в аналізі високоєфективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням

№ з/п	Назва діючої речовини	Молекулярна формула [2, 3]	Молекулярна маса, г/моль	Режим іонізації <sup>1)</sup>	Прекурсор-іон, m/z	Продукт-іон <sup>2)</sup> , m/z	Потенціал Q1 рге bias, В	Енергія іонізації <sup>3)</sup> , В	Потенціал ал Q3 рге bias, В	Час MRM-периоду <sup>4)</sup> , мс	Часовий діапазон <sup>5)</sup> , хв	Час утримування, хв
1	Клотіандин	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	249,67	ESI+	250,0	132,0 169,1	-12 -12	-16 -13	-26 -17	4 1	3,56–4,00	3,78
2	Тіаметоксам	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	291,71	ESI+	292,0	181,1 211,1	-15 -15	-22 -13	-18 -22	4 1	3,71–4,15	3,93
3	Імідаклоприд	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	255,66	ESI+	256,1	174,9 209,0	-13 -13	-20 -17	-18 -22	4 1	4,14–4,58	4,36
4	Флуазифол-П	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	327,26	ESI+	328,1	282,0 254,1	-17 -17	-19 -25	-19 -26	4 1	4,75–5,19	4,97
5	Метрибузин	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214,29	ESI+	215,1	187,1 49,1	-23 -23	-18 -26	-19 -19	4 1	4,79–5,22	5,01
6	Тіаклоприд	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	252,72	ESI+	253,0	126,0	-27	-11	-23	4	5,05–5,49	5,27
7	Тіофанат-метил	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	342,39	ESI+	343,0	151,1 311,0	-17 -17	-39 -11	-17 -22	1 1	5,25–5,69	5,47
8	Хлорантранліпрол	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	483,15	ESI+	483,9	452,9 285,9	-14 -14	-19 -17	-22 -30	4 1	6,34–6,78	6,56
9	Флуопіколід	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	383,58	ESI+	383,0	172,8 144,9	-20 -20	-13 -50	-17 -27	4 1	6,63–7,07	6,85
10	Боскалід	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343,21	ESI+	343,0	306,9	-18	-11	-21	4	6,67–7,10	6,88
11	Аметоктрадин	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub>	275,39	ESI+	276,1	149,1 177,0	-27 -27	-27 -29	-28 -18	4 1	7,11–7,57	7,34
12	Ципродиніл	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	225,29	ESI+	226,1	93,0 77,0	-24 -24	-37 -45	-17 -30	4 1	7,32–7,76	7,54
13	Фамоксадон	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	374,40	ESI+	392,2	331,0 237,9	-20 -20	-10 -18	-23 -24	4 1	8,27–8,71	8,45
14	Флуазифол-П-бутил	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	383,37	ESI+	384,1	282,0 328,0	-20 -20	-6 -8	-19 -23	4 1	8,35–8,79	8,57
15	Дифенокназол	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406,26	ESI+	406,1	250,9	-12	-20	-17	4	8,61–9,05	8,83
16	Піраклопостробін	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	387,82	ESI+	388,0	163,1 194,1	-21 -21	-14 -8	-16 -21	4 1	8,68–9,11	8,90
17	Лямбда-цигалотрин	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	449,85	ESI+	467,1	225,1 450,0	-13 -13	-18 -11	-24 -16	4 1	9,34–9,81	9,59
18	Абабектин	C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	873,09	ESI+	890,5	305,2 567,2	-26 -26	-29 -15	-21 -30	4 1	9,34–9,81	9,80
19	Дельтаметрин	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	505,21	ESI+	523,0	281,0	-26	-17	-29	4	9,58–10,02	10,13
20	Дитіанон	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	296,32	ESI-	295,9	263,9 238,0	29 29	20 18	28 12	4 1	9,54–9,98	9,76

Примітки:

1. □ – аналіз яблука; □ – аналіз картоплі; □ – аналіз яблука та картоплі.

2. <sup>3)</sup> – (ESI+)/(ESI-) – електроспрей-іонізація у позитивному/негативному режимі; <sup>2)</sup> – першим указано продукт-іон для кількісних розрахунків, другим – для підтвердження; <sup>3)</sup> – Collision energy (CE); <sup>4)</sup> – Dwell time; <sup>5)</sup> – “вікно” мас-спектрометричного аналізу.

Таблиця 4 – Умови реєстрування множинних реакцій (MRM) досліджуваних діючих речовин пестицидів в аналізі капілярної газорідної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням

№ з/п	Назва діючої речовини	Молекулярна формула [2, 3]	Молекулярна маса, г/моль	Прекурсор-іон, m/z	Продукт-іон <sup>1)</sup> , m/z	Енергія іонізації <sup>2)</sup> , eV	MRM <sup>3)</sup> , %	Час MRM-переходів <sup>4)</sup> , мс	Часовий діапазон <sup>5)</sup> , хв	Час утримування, хв
1	Клотанідин	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	249,67	132,0	71,0 45,0	14 22	100 84	400	7,62–12,36	7,92
2	Метрибузин	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214,29	198,1	82,0 110,1	14 10	100 40	400	13,57–15,34	13,87
3	Тіаметоксам	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	291,71	247,0	212,0 182,0	4 12	100 134	200	12,36–21,33	16,80
4	Ципродиніл	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	225,29	224,1	208,1 197,1	16 22	100 30	200	12,36–21,33	17,11
5	Фоллет	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	296,55	259,9	130,0 95,0	14 20	100 26	400	17,37–19,52	17,93
6	Флуазифоп-П-бутил	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	383,37	383,1	282,1 254,1	16 20	100 44	400	19,52–23,33	21,12
7	Хлорантранліпрол	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	483,15	278,0	249,0 251,0	20 20	100 66	400	21,33–28,15	25,55
8	Лямбда-цигалотрин	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	449,85	197,0	161,0 141,0	8 12	100 197	400	26,51–28,70	27,47
9	Тіаклопрід	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	252,72	251,0	224,0 191,0	18 20	100 54	400	28,15–31,30	30,74
10	Боскалід	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343,21	342,1	140,1 112,1	14 28	100 22	400	28,70–30,61	29,94
11	Піраклостробін	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	387,82	164,1	132,1 77,0	14 28	100 20	400	30,61–32,17	31,29
12	Дифенокназол <sup>6)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406,26	323,0	265,0 202,0	14 28	100/100 16/15	200	31,30–41,00	31,85/31,96
13	Дельтаметрин <sup>6)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	505,21	252,9	93,0 171,9	20 8	100/100 156/81	200	31,30–41,00	32,06/32,41
14	Фамоксадон	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	374,40	330,1	224,1 196,1	10 22	100 99	400	32,17–33,36	33,05

Примітки:

1.  – аналіз яблук;  – аналіз картоплі;  – аналіз яблук та картоплі.

2. <sup>1)</sup> – першим указано продукт-іон для кількісних розрахунків, другим – для підтвердження; <sup>2)</sup> – Collision energy (CE); <sup>3)</sup> – співвідношення інтенсивностей хроматографічних піків MRM-переходів; <sup>4)</sup> – Loop time – сумарний час усіх MRM-переходів; <sup>5)</sup> – “вікно” мас-спектрометричного аналізу; <sup>6)</sup> – діюча речовина детектується двома хроматографічними піками.

ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Таблиця 5 – Вміст залишкових кількостей діючих речовин засобів захисту рослин

Діюча речовина	Кількість позитивних зразків*, абс./%	Вміст, мг/кг	Медико-санітарний норматив (МДР) [6], мг/кг
<i>Картопля (n=8)</i>			
Імідаклоприд	8/100	0,002–0,01	0,05
Тіаметоксам	4/50	0,002–0,01	0,08
Метрибузин	1/13	0,002	0,1
Флуопіколід	1/13	0,01	0,04
<i>Яблука (n=9)</i>			
Дельтаметрин	9/100	0,002	0,01
Тіофанат-метил	4/44	0,01	0,1
Хлорантраніліпрол	2/22	0,002–0,01	0,1
Клотіанідин	1/11	0,002	0,05

Примітка. \* – позитивними вважають зразки, в яких виявлено діючу речовину.

множинні залишки пестицидів. При цьому два зразки містили дві діючі речовини – інсектициди імідаклоприд та тіаметоксам, така ж кількість зразків містила по три діючі речовини – імідаклоприд, тіаметоксам та/або гербіцид метрибузин, або фунгіцид флуопіколід.

Множинні залишки пестицидів виявлено в п'яти зразках яблук, тобто в 56 % проаналізованих зразків. При цьому чотири зразки (44 %) містили по дві діючі речовини: три зразки – інсектицид дельтаметрин і фунгіцид тіофанат-метил, один зразок – два інсектициди дельтаметрин та хлорантраніліпрол. Один зразок яблука (11 %) містив чотири пестицидних залишки: інсектициди дельтаметрин, хлорантраніліпрол, клотіанідин та фунгіцид тіофанат-метил.

Отримана інформація щодо множинних залишків (навіть у межах встановлених МДР) необхідна для оцінки небезпеки їх комбінованого впливу при сумісному надходженні в організм людини із сільськогосподарською продук-

цією та обґрунтування системи профілактичних заходів.

**ВИСНОВКИ.** 1. Застосування методології підготовки проб QuEChERS із сучасними аналітичними методами (капілярна газова хроматографія/тандемна мас-спектрометрія і високо-ефективна рідинна хроматографія/тандемна мас-спектрометрія) дозволило виявити в урожайних пробах картоплі та яблук наявність двох, трьох і чотирьох діючих речовин засобів захисту рослин.

2. Серед виявлених в урожайних пробах картоплі та яблук діючих речовин є інсектициди з хімічних класів піретроїдів, неонікотиноїдів, антраніламідів, фунгіциди – представники карбаматів і бензамідів та гербіцид із класу триазинонів.

3. У досліджуваних зразках картоплі та яблук, відібраних під час збору урожаю, вміст діючих речовин пестицидів не перевищував затверджених медико-санітарних нормативів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. European Food Safety Authority (EFSA). The 2015 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal. – 2017. – **15** (4). – e04791. – 134 p. DOI: 10.2903/j.efsa.2017.4791
2. The Pesticide Manual [A World Compendium] / Nineteenth Edition. Editor J.A. Turner. – BCPC, 2021. – 1407 p.
3. The PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients [Electronic resource]: PPDB: Pesticide Properties Database University of Hertfordshire. – Access mode : <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.
4. Баранов Ю. С. Методи визначення мультязалишкових кількостей пестицидів в Україні / Ю. С. Ба-

ранов, В. Ф. Демченко, О. В. Земцова // Журн. Хроматографічного т-ва. – 2018. – **XVIII**. – С. 5–16.

5. EN 15662:2018 – Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – Modular QuEChERS-method. – Access mode : <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/61387/8e5e91dbfccc475a81bae8cfe4cf9a9e/SIST-EN-15662-2018.pdf>.

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

## REFERENCES

1. European Food Safety Authority (EFSA). The 2015 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*. 2017, 15 (4), e04791, 134 p. DOI: 10.2903/j.efsa.2017.4791.
2. *The Pesticide Manual [A World Compendium]* (2021). Nineteenth Edition. Editor J.A. Turner. BCPC.
3. *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>.
4. Baranov, Yu.S., Demchenko, V.F. & Zemtsova, O.V. (2018). Methods of determining multiresidue amounts of pesticides in Ukraine. *Journal of the Chromatographic Society*, (XVIII), 5-16 [in Ukrainian].
5. EN 15662:2018 – Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – Modular QuEChERS-method (2018). Retrieved from: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/61387/8e5e91dbfccc475a81bae8cfe4cf9a9e/SIST-EN-15662-2018.pdf>.
6. (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].

Отримано 23.04.2024

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

O. M. Korshun<sup>1</sup>, D. S. Milokhov<sup>1,2</sup>, N. M. Vashchenko<sup>1</sup>, A. M. Yastrub<sup>3</sup>, S. T. Omelchuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INSTITUTE OF HYGIENE AND ECOLOGY OF BOGOMOLET'S NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY, KYIV

<sup>2</sup>TARAS SHEVCHENKO NATIONAL UNIVERSITY OF KYIV

<sup>3</sup>L. I. MEDVED'S RESEARCH CENTER OF PREVENTIVE TOXICOLOGY, FOOD AND CHEMICAL SAFETY, MINISTRY OF HEALTH, SE, KYIV

## DETERMINATION OF MULTIPLE RESIDUES OF ACTIVE INGREDIENTS OF PLANT PROTECTION IN POTATOES AND APPLES

### Summary

**Introduction.** Determining the residual amounts of active substances of plant protection products in agricultural raw materials provides the necessary information for further assessment of the impact of pesticides on humans, which is an urgent task of preventive medicine. The assessment of combined exposure to several active substances of plant protection products for their simultaneous entry into the human body with food products requires the determination of multi-residue amounts of pesticides in them.

**The aim of the study** is determination of multiple residues of plant protection agents during hygienic monitoring of apples and potatoes grown in the agro-industrial sector of Ukraine.

**Research Methods.** Chromatographic analysis was performed on a tandem gas chromatograph/mass spectrometer Shimadzu GCMS-TQ8050 according to "GC/MS Residual Pesticides Database Ver. 2" using a chromatographic capillary column SH-Rxi-5 ms 30 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu$ m with a stationary phase – polymer based (5 % diphenylsiloxane + 95 % dimethylsiloxane), and on a liquid chromatograph with a Shimadzu triquadrupole mass spectrometric detector LCMS-8050 according to "LC/MS/MS Method Package Residual Pesticides Version 2" using a chromatographic steel column Raptor<sup>TM</sup> Biphenyl 2.7  $\mu$ m 100 $\times$ 2.1 mm. Apple and potato samples were prepared in accordance with the standard EN 15662-2018 method.

**Results and Discussion.** The application of the QuEChERS sample preparation methodology with modern analytical methods (capillary gas chromatography/tandem mass spectrometry and high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry) made it possible to detect the presence of two, three and four active substances of plant protection products in potato and apple harvest samples. It was established that 50 % of the analyzed potato samples and 56 % of the analyzed apple samples contained multiple pesticide residues. At the same time, 25 % of potato samples and 44 % of apple samples contained residues of two active substances; 25 % of potato samples contained residues of three and 11 % of apple samples contained residues of four active substances.

**Conclusions.** Among the active substances detected in the yield samples of potatoes and apples were insecticides from the chemical classes of pyrethroids, neonicotinoids, anthranilamides, fungicides – representatives of carbamates and benzamides, and herbicides from the class of triazinones. In the studied samples of apples and potatoes, selected during harvest, the content of active substances of pesticides did not exceed the approved medical and sanitary standards.

KEY WORDS: pesticides; multi-residues; monitoring; food products; analytical methods; medical and sanitary standards.