

ВИЗНАЧЕННЯ ФЛОНІКАМІДУ В ТОМАТАХ І ТОМАТНОМУ СОКУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ

Вступ. Флонікамід – новий системний інсектицид із вибірковою дією з класу піридинкарбоксамідів, контроль за залишковими кількостями якого, згідно із сучасними вимогами Європейської комісії, слід здійснювати з урахуванням його двох метаболітів.

Мета дослідження – розробка методики визначення флонікаміду (як суми флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG, яка виражена як флонікамід) для контролю встановлених медико-санітарних нормативів у томатах і томатному соку.

Методи дослідження. Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі Shimadzu Nexera X2 з триквадрупольним мас-спектрометричним детектором Shimadzu LCMS-8050 із використанням хроматографічних сталевих колонок RaptorTM Biphenyl 2.7 μ m 100 r 2.1 mm та Kinetex[®] 2.6 μ m C18 100 E 100 r 2.1 mm. Підготовку зразків томатів, томатного соку виконували на основі методології QuEChERS.

Результати й обговорення. Результати, які були отримані під час застосування на досліджуваних колонках різних рухомих фаз, варіантів елюювання та режимів введення проби, продемонстрували перевагу колонки Kinetex[®] 2.6 μ m C18 100 E 100 r 2.1 mm для аналізу флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG за градієнтного елюювання рухомою фазою (елюент А – 0,1%-й водний розчин мурашиної кислоти; елюент В – 0,1%-й розчин мурашиної кислоти в ацетонітрилі) та ко-інжекції.

Вибрані MRM-переходи: флонікаміду – (ESI+) 230 > 203, 230 > 148; TFNG – (ESI+) 249 > 203, 249 > 148; TFNA – (ESI+) 192 > 148, 192 > 98.

Оптимальні умови хроматографування та мас-спектрометричного детектування дали змогу здійснювати визначення флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в підготовлених за методологією QuEChERS пробах томатів, томатного соку з межею кількісного визначення (для кожної сполуки) 0,01 мг/кг.

Висновки. Методика визначення флонікаміду (як суми флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в перерахунку на флонікамід) в томатах і томатному соку з межею кількісного визначення 0,03 мг/кг (у кожній матриці) забезпечує контроль встановлених медико-санітарних нормативів відповідно до міжнародних вимог та норм.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: пестициди; метаболіти; межа кількісного визначення; методологія QuEChERS; аналітичні методи; медико-санітарні нормативи.

ВСТУП. Пестицидний препарат на основі флонікаміду вперше в Україні був зареєстрований у 2021 році [1]. Флонікамід (хімічна назва за IUPAC – *N*-ціанометил-4-(трифлуорометил)нікотинамід) – системний інсектицид із вибірковою дією з класу піридинкарбоксамідів, який швидко пригнічує харчову поведінку комах, є інгібітором нікотинамідази їх хордо-тонального органу [2–5].

Реєстрація в Україні препарату Флоніки, ВГ (флонікамід, 500 г/кг) для захисту томатів потребує методики визначення діючої речовини в томатах і томатному соку. Згідно із сучасними вимогами Європейської комісії контроль залишкових кількостей флонікаміду в сільськогосподарській продукції слід

здійснювати з урахуванням його двох метаболітів – TFNA та TFNG (хімічні назви за IUPAC – 4-(трифлуорометил)нікотинова кислота та *N*-(4-(трифлуорометил)нікотиніол) гліцин відповідно) [2; 6].

Мета дослідження – розробка методики визначення флонікаміду (як суми флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG, яка виражена як флонікамід) для контролю встановлених медико-санітарних нормативів у томатах і томатному соку.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Для виконання дослідження використовували аналітичні стандарти флонікаміду та його метаболітів – TFNA та TFNG, 98,56–99,9 % чистоти; хімічні реактиви кваліфікації: LC-MS Ultra фірми

Sigma-Aldrich, for HPLC, gradient grade, $\geq 99.9\%$ фірми Sigma-Aldrich, Reagent Grade $\geq 99.5\%$ фірми Honeywell, ACS Reagent $\geq 99.5\%$ фірми Honeywell Fluka.

Вихідний стандартний розчин кожної з досліджуваних речовин містив 100 мкг сполуки в 1 мл ацетонітрилу. Змішуванням цих вихідних розчинів і розведенням ацетонітрилом готували робочий розчин суміші з масовою концентрацією кожної сполуки 20 мкг/мл. Із цього розчину послідовним розведенням ацетонітрилом готували робочі розчини суміші досліджуваних речовин із масовою концентрацією кожної сполуки 2; 1; 0,8; 0,4; 0,2 та 0,1 мкг/мл. Останні розчини використовували для приготування градувальних розчинів і контрольних розчинів суміші флонікамід, TFNA та TFNG в екстрактах контрольних проб томатів, томатного соку, а також для внесення в модельні проби томатів, томатного соку.

Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі Shimadzu Nexera X2 з триквадрольним мас-спектрометричним детектором Shimadzu LCMS-8050 із використанням хроматографічних сталевих колонок Raptor™ Biphenyl 2.7 μm 100 $\times$ 2.1 mm та Kinetex® 2.6 μm C18 100 Å 100 $\times$ 2.1 mm.

Підготовку зразків томатів, томатного соку виконували на основі методології QuEChERS [7].

Правильність визначення зазначених сполук у пробах томатів, томатного соку

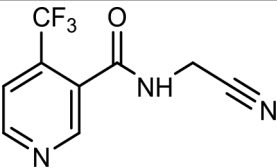
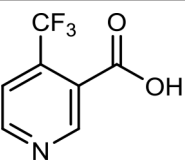
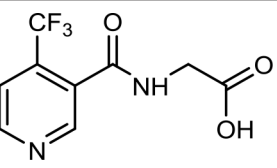
підтверджували методом «введено – знайдено», прецизійність – проведенням повторних вимірювань у заданих умовах. Ідентифікацію досліджуваних сполук в екстрактах проб здійснювали за часом їх утримування та значенням m/z характеристичних іонів в градувальних розчинах; кількісне визначення проводили за відповідною залежністю площі хроматографічного піку речовини від концентрації в градувальному розчині (метод абсолютного градування або метод зовнішнього стандарту).

Статистичну обробку результатів виконували із застосуванням пакета статистичних програм IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel. Під час статистичного аналізу отриманих даних використовували описову статистику, кореляційний і регресійний аналізи. Адекватність отриманих рівнянь регресії перевіряли за F-статистикою Фішера.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. Структурні формули та фізико-хімічні властивості досліджуваних сполук наведені в табл. 1 [2; 3].

Для підбору оптимальних умов визначення досліджуваних сполук здійснювали аналіз їх сумішевих розчинів в ацетонітрилі на рідинному хроматографі з триквадрольним мас-спектрометричним детектором із використанням в різних умовах двох хроматографічних сталевих колонок – Raptor™ Biphenyl 2.7 μm 100 $\times$ 2.1 mm та Kinetex® 2.6 μm C18 100 Å 100 $\times$ 2.1 mm (попередньо

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості флонікамід та його метаболітів – TFNA та TFNG [2; 3]

Ознака	Досліджувана сполука		
	Флонікамід	TFNA	TFNG
Структурна формула			
Хімічна формула	$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$
Молекулярна маса	229,2	191,1	248,2
CAS RN	158062-67-0	158063-66-2	207502-65-6
Коефіцієнт розподілу (pH 7, 20 °C) K_{ow} , log P	0,1	–	–
Константа дисоціації (25 °C) pKa	11,6	–	–
Розчинність у воді (20 °C), г/л	5,3	–	–
Розчинність в органічних розчинниках (20–25 °C), г/л	ацетон – 186,7; ацетонітрил – 146,1; метанол – 110,6; етилацетат – 33,9; дихлорметан – 4,5; н-октанол – 3,0; толуол – 0,55; гексан – 0,0002	–	–

аналізували розчини в ацетонітрилі кожної з досліджуваних сполук для її подальшої ідентифікації в сумішевому розчині). Під різними умовами мається на увазі застосування двох складів рухомої фази (РФ) – РФ 1 та РФ 2, двох варіантів елюювання – ізократичного та градієнтного, двох способів введення проби – інжекції та ко-інжекції (табл. 2).

На колонці Biphenyl із застосуванням РФ 1 як в умовах ізократики, так і градієнта спостерігали деформовані (асиметричні, роздвоєні) піки флонікаміду, TFNA та TFNG (рис. 1 – D), що, ймовірно, є наслідком ефекту вторинного утримування сполук у зв'язку з їх сильною адсорбцією. За ізократичного елюювання з високим вмістом ацетонітрилу (70 %) у складі РФ 1 утримування сполук відбувалося краще, ніж за градієнтного елюювання. За низького вмісту ацетонітрилу в складі РФ 1 у режимі інжекції деформація піків була виражена більшою мірою порівняно з ко-інжекцією, що може бути зумовлено нерівномірністю процесу адсорбції.

За використання РФ 2 в умовах ізократики на цій же колонці (Biphenyl) досліджувані сполуки утримуються гірше (піки дуже широкі й деформовані); в умовах градієнта дещо краще утримується флонікамід; застосування ко-інжекції несуттєво покращує форму піків (рис. 1 – A, B, C).

Загалом стосовно аналізу флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG на колонці

Biphenyl можна зробити висновки: 1) утримування досліджуваних сполук краще відбувається за РФ 1 (рис. 1 – D), ніж за РФ 2 (рис. 1 – C); 2) РФ 2 для аналізу досліджуваних метаболітів практично неприйнятна (рис. 1 – A, B, C); 3) градієнт під час аналізу флонікаміду (рис. 1 – C) дещо ефективніший, ніж ізократика (рис. 1 – B); 4) ко-інжекція (в умовах і ізократики, і градієнта) покращує процес утримування та розділення в колонці порівняно з інжекцією (рис. 1 – B та A відповідно).

На колонці C18 з РФ 2 утримування було неприйнятним для TFNA і TFNG у всіх досліджуваних варіантах хроматографування: градієнт / ізократика, інжекція / ко-інжекція (рис. 2 – A). Можна зробити висновок, що кислотності РФ 2 недостатньо для утримування на колонці C18 метаболітів TFNA і TFNG, але аналіз флонікаміду в умовах градієнта та ко-інжекції допустимий.

За використання РФ 1 на колонці C18 в умовах ізократики та інжекції вперше отримали задовільне утримування всіх трьох сполук (рис. 2 – B), результат став кращим у разі застосування ко-інжекції (рис. 2 – C), у варіанті градієнта та ко-інжекції (рис. 1 – D) піки сполук стали симетричними.

Порівнюючи хроматограми A та C (рис. 2), відмінності в отриманні яких полягають у застосуванні під час розділення на колонці C 18 рухомих фаз різних складів – РФ 2 та

Таблиця 2 – Інформація про дослідження вибору оптимальних умов одночасного аналізу на рідинному хроматографі флонікаміду, TFNA та TFNG

Параметр		Скорочене позначення
<i>Змінювані параметри</i>		
Хроматографічна колонка	Raptor™ Biphenyl 2.7 μm 100 × 2.1 mm	Biphenyl
	Kinetex® 2.6 μm C18 100 Å 100 × 2.1 mm	C18
Рухома фаза	Елюент А – 0,1%-й водний розчин мурашиної кислоти	РФ 1
	Елюент В – 0,1%-й розчин мурашиної кислоти в ацетонітрилі	
	Елюент А – 2 ммол/л форміата амонія + 0,002 % мурашиної кислоти у воді	РФ 2
	Елюент В – 2 ммол/л форміата амонія + 0,002 % мурашиної кислоти в метанолі	
Елюювання	Ізократика – за різних співвідношень елюентів А та В	Ізократика
	Градієнт – 5 % В (0–1 хв) → 75 % В (4 хв) → 90 % В (4,5–5,5 хв) → 5 % В (7,5–8 хв)	Градієнт
Інжекування	Інжекція – 4 мкл	Інжекція
	Ко-інжекція – сумісне введення 4 мкл проби з 40 мкл елюента А рухомої фази	Ко-інжекція
<i>Незмінювані параметри</i>		
Об'ємна витрата рухомої фази	0,3 мл/хв	–
Температура термостата колонки	40 °C	–

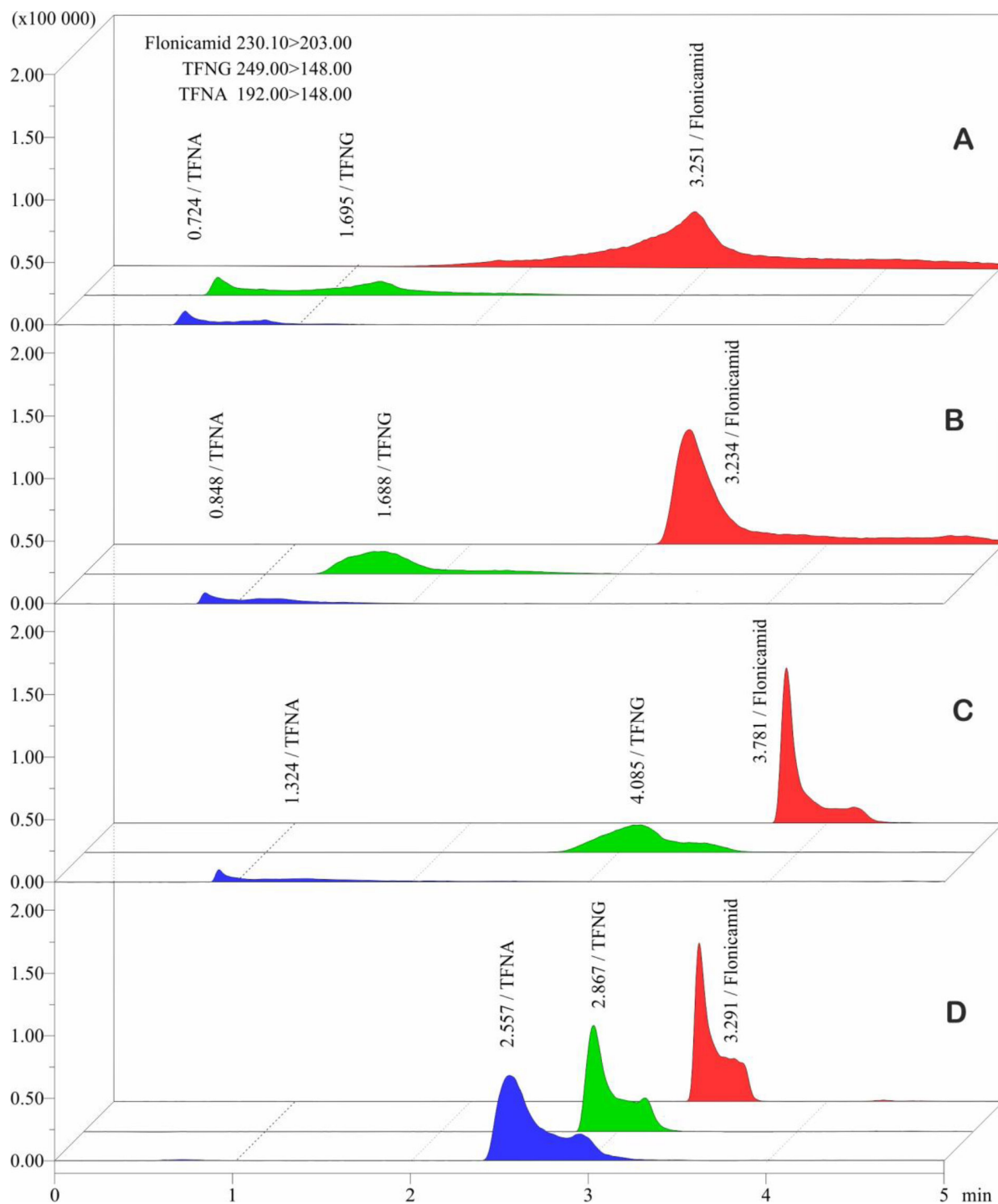


Рис. 1. Хроматограми сумішевого розчину флонікаміду, TFNA та TFNG в ацетонітрилі, які отримані під час аналізу на колонці Вірбенул: А – РФ 2; ізократика; інжекція; В – РФ 2; ізократика; ко-інжекція; С – РФ 2; градієнт; ко-інжекція; D – РФ 1; градієнт; ко-інжекція

РФ 1 відповідно, перевагу слід надати РФ 1. Порівнюючи хроматограми В та С (рис. 2), відмінності в отриманні яких полягають у застосуванні під час розділення на колонці С 18 різного виду інжектування – інжекції та ко-інжекції відповідно, перевагу слід надати ко-інжекції.

Аналізуючи результати, які були отримані під час застосування на колонках Вірбенул та С 18 двох РФ, двох варіантів елюювання та двох режимів введення проби, та враховуючи, що для оцінки ризику та здійснення моніторингу потрібно визначати три складові залишків (флонікамід, TFNA і TFNG),

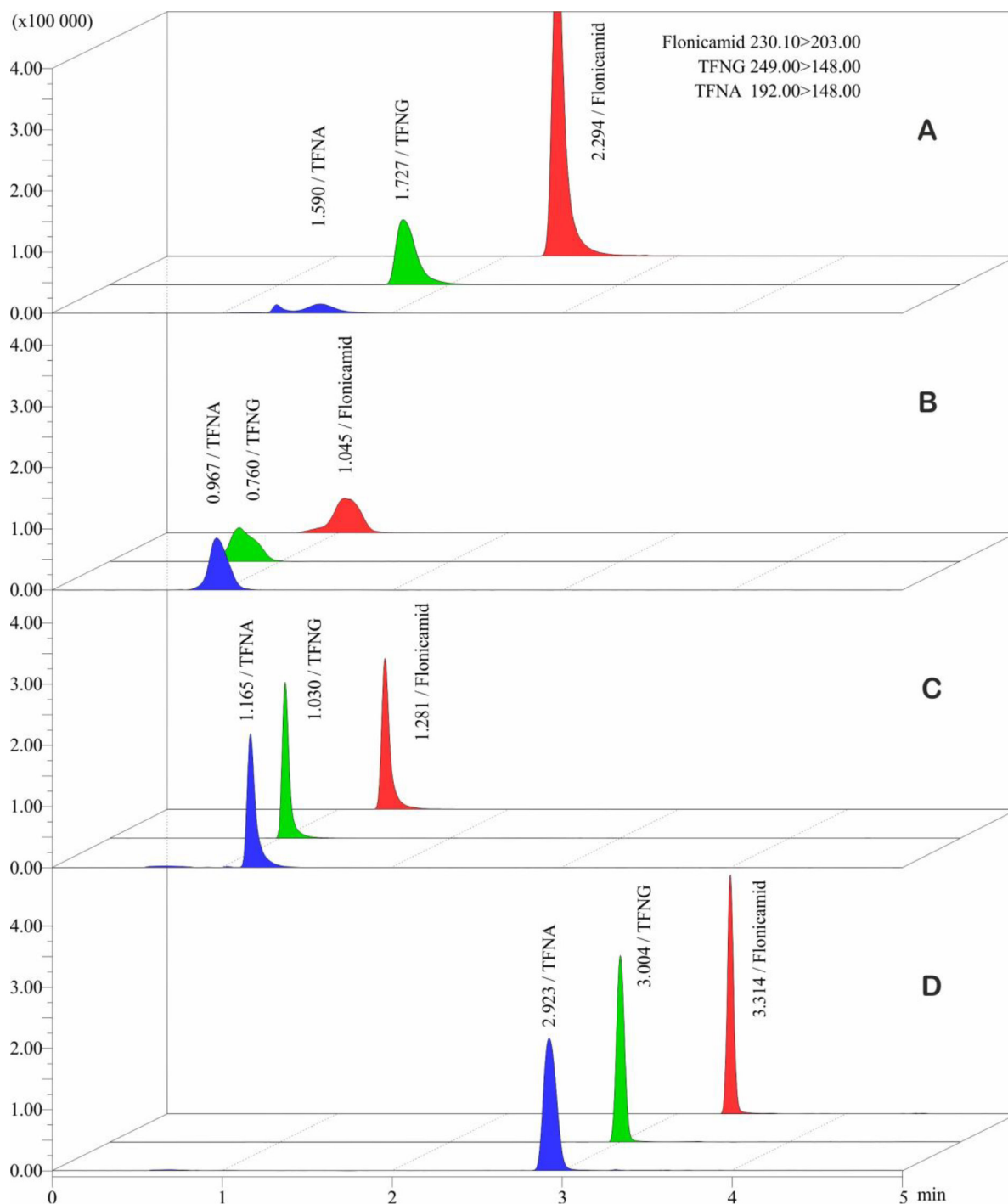


Рис. 2. Хроматограми сумішевого розчину флонікаміду, TFNA та TFNG в ацетонітрилі, які отримані під час аналізу на колонці C 18: А – РФ 2; ізократика; ко-інжекція; В – РФ 1; ізократика; інжекція; С – РФ 1; ізократика; ко-інжекція; D – РФ 1; градієнт; ко-інжекція

за кінцеві умови хроматографування трьох досліджуваних сполук ми вибрали умови: колонка C 18, РФ 1, градієнт, ко-інжекція (рис. 2 – D).

За допомогою функції оптимізації параметрів моніторингу множинних реакцій (MRM) із застосуванням індивідуальних розчинів досліджуваних сполук в ацетонітрилі були

автоматично визначені масові переходи MRM і специфічні для сполук параметри мас-спектрометра.

Хроматографічний аналіз суміші флонікаміду, TFNA і TFNG в екстрактах контрольних проб томатів був проведений у позитивному (ESI+) та негативному (ESI-) режимах електроспрей-іонізації для різних визначених

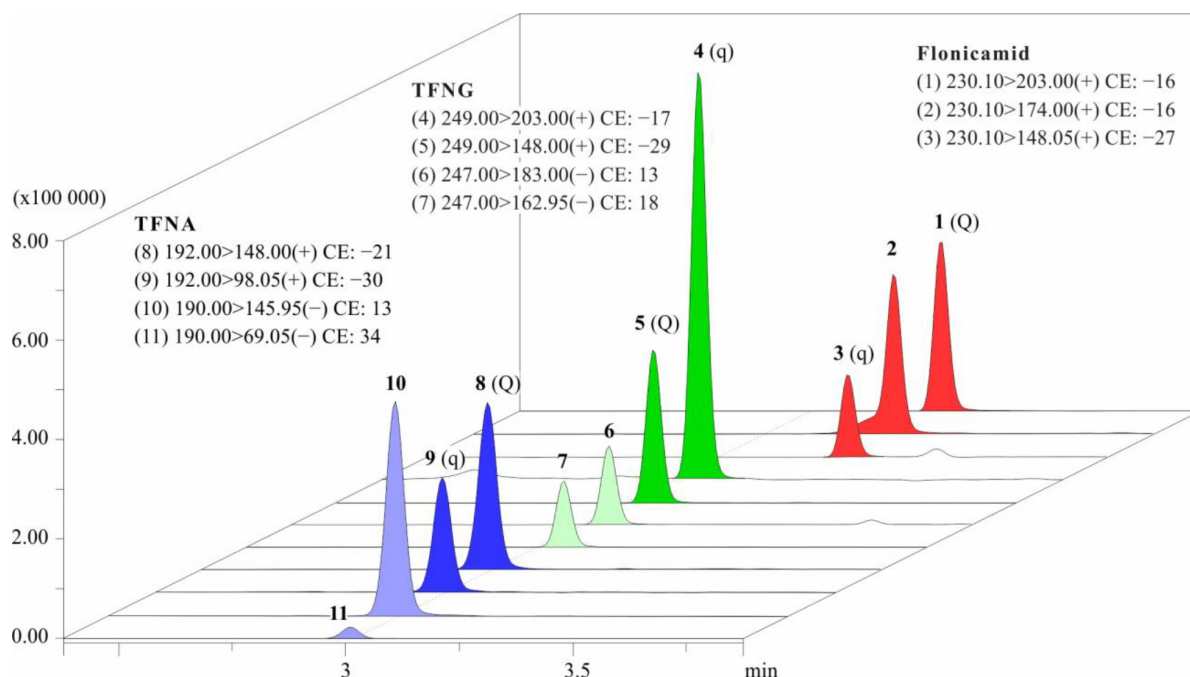


Рис. 3. Фрагменти хроматограм для різних MRM переходів флонікаміду, TFNA і TFNG

раніше MRM-переходів (рис. 3). А саме для таких MRM-переходів:

флонікаміду – (ESI+) 230 > 203, 230 > 174, 230 > 148;

TFNG – (ESI+) 249 > 203, 249 > 148; (ESI-) 247 > 183, 247 > 163;

TFNA – (ESI+) 192 > 148, 192 > 98; (ESI-) 190 > 146, 190 > 69.

За результатами проведених досліджень для детектування кожної сполуки було вибрано два MRM-переходи за позитивної електроспрей-іонізації (ESI+): Q – для проведення кількісних розрахунків, q – для підтвердження (рис. 3).

Отже, умови аналізу на рідинному хроматографі з потрійним квадрупольним мас-спектрометричним детектором наведено в таблиці 3, умови реєстрування MRM-переходів досліджуваних діючих речовин пестицидів в аналізі PX-MC/MC – у таблиці 4.

Саме за цих умов у подальшому аналізували градувальні розчини суміші досліджуваних речовин в екстрактах контрольних проб томатів, томатного соку (для побудови для кожної матриці градувальних залежностей площі хроматографічного піка флонікаміду, TFNA, TFNG від масової концентрації флонікаміду, TFNA, TFNG у градувальному розчині їх суміші) та екстракти модельних проб томатів, томатного соку для перевірки точності розробленої методики визначення.

Підготовку проб томатів, томатного соку, до яких попередньо було внесено (у відомій кількості) кожну з досліджуваних сполук (окремо), здійснювали на основі методології QuEChERS згідно з [7]. Пробопідготовка базується на вилученні флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG з проб томатів, томатного соку 1%-м розчином мурашиної кислоти в ацетонітрилі (з висолюванням за допомогою магнію сульфату безводного та натрію хлориду) та очищенні екстрактів методом дисперсійної твердофазової екстракції із застосуванням сорбенту C18 (з додаванням магнію сульфату безводного).

На основі досліджень проб із внесенням флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в томати, томатний сік на рівнях 0,01 мг/кг та 0,02 мг/кг (для кожної сполуки) було встановлено, що розроблена методика забезпечує визначення кожної з аналізованих сполук і в одній, і в другій матриці з необхідною правильністю (відсоток вилучення внесених речовин перебуває в діапазоні від 70 до 120 %), збіжністю (≤ 20 %), внутрішньолабораторною відтворюваністю (≤ 20 %) та розширеною невизначеністю (≤ 50 %) [8]. Типові хроматограми, які були отримані під час валідації зазначеної методики, наведені на рис. 4.

Оптимальні умови пробопідготовки, хроматографічного розділення та мас-спектрометричного детектування покладені в основу методичних вказівок з визначення

Таблиця 3 – Параметри інструментального аналізу флонікамід, TFNA та TFNG

Умови хроматографування		
Рідинний хроматограф Shimadzu Nexera X2 Хроматографічна колонка Kinetex® 2.6 µm C18 100 Å 100 × 2.1 mm Рухома фаза Елюент А – 0,1%-й водний розчин мурашиної кислоти Елюент В – 0,1%-й розчин мурашиної кислоти в ацетонітрилі Градiєнт		
Час, хв	Склад рухомої фази, % за об'ємом	
	Елюент А	Елюент В
0,01	95	5
1,00	95	5
4,00	25	75
4,50	10	90
7,50	95	5
8,00	95	5
Об'ємна витрата рухомої фази 0,3 мл/хв Температура термостата колонки 40 °C Об'єм, що хроматографується 4 мкл Інжектування Ко-інжекція – сумісне введення 4 мкл проби з 40 мкл 0,1%-го водного розчину мурашиної кислоти		
Умови мас-спектрометричного детектування		
Детектор Shimadzu LCMS-8050 (потрійний квадруполь) Режим іонізації Електроспрей-іонізація в позитивному режимі (ESI+) Напруга інтерфейсу 4 кВ Температура інтерфейсу 350 °C Температура лінії десольватації 150 °C Температура блоку нагрівачів 300 °C Об'ємна витрата газу, мл/хв: розпилюючого газу (азот) 3 мл/хв підігрівачючого газу (повітря) 10 мл/хв висушуючого газу (азот) 10 мл/хв CID газ (аргон) 270 кПа		

Таблиця 4 – Умови реєстрування множинних реакцій досліджуваних сполук в аналізі вискоєфективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням за позитивної електроспрей-іонізації

Назва діючої речовини	Прекурсор-іон, m/z	Продукт-іон ¹⁾ , m/z	Потенціал Q1 pre bias, В	Енергія іонізації ²⁾ , В	Потенціал Q3 pre bias, В	Час MRM-переходу ³⁾ , мс	Час утримування, хв
Флонікамід	230,10	203,00	-17	-16	-10	50	3,29–3,39
		148,05	-17	-27	-26	10	
TFNA	192,00	148,00	-14	-21	-15	50	2,90–3,07
		98,05	-10	-30	-10	10	
TFNG	249,00	148,00	-12	-29	-15	50	2,98–3,11
		203,00	-12	-17	-22	10	

Примітки: ¹⁾ – першим указано продукт-іон для кількісних розрахунків (Q), другим – для підтвердження (q); ²⁾ – Collision energy (CE); ³⁾ – Dwell time.

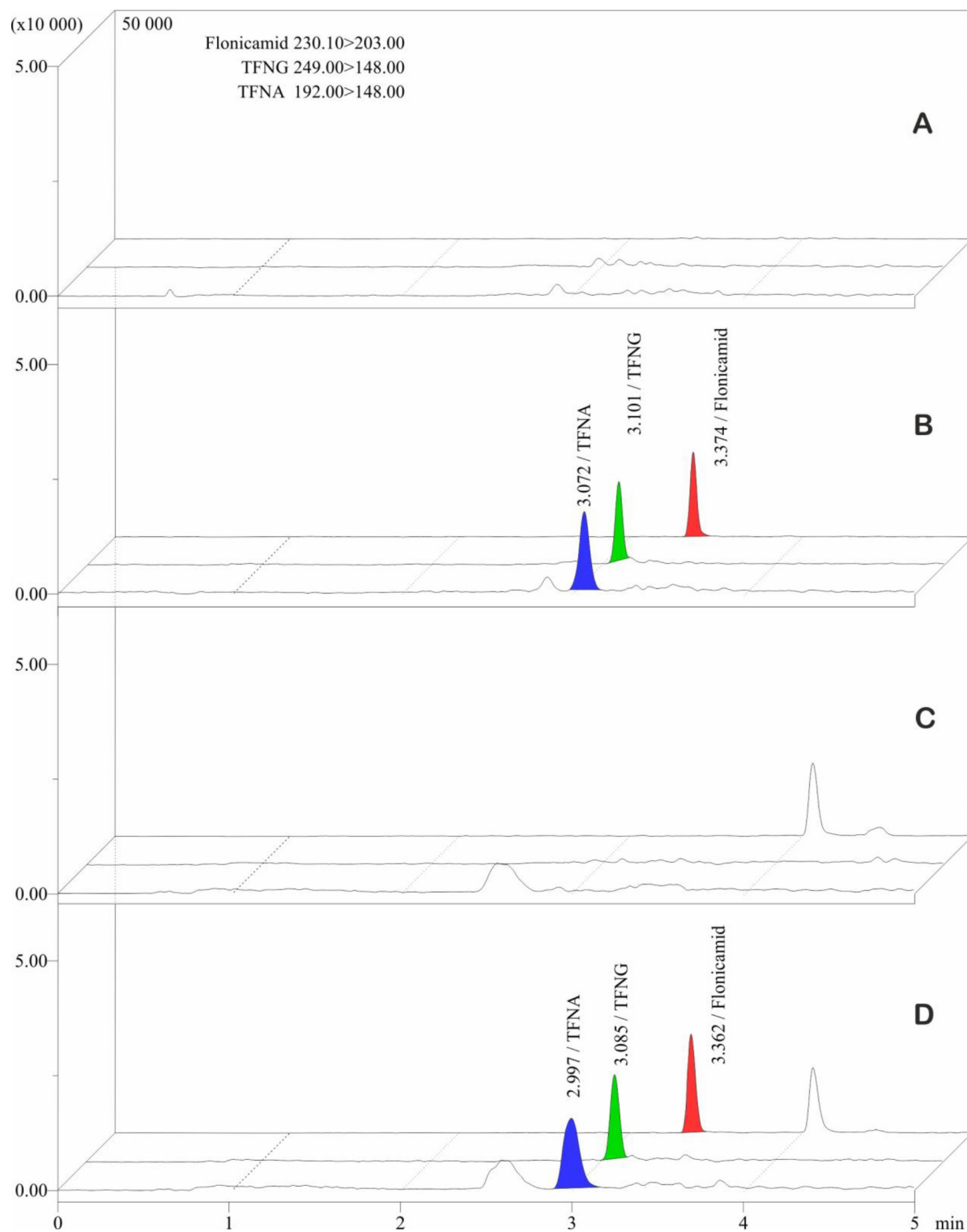


Рис. 4. Хроматограми екстрактів проб томатів, томатного соку, які отримані під час аналізу за умов, що наведені в табл. 3, 4: А – томати – контрольна проба; В – томати – модельна проба з внесенням флонікаміду, TFNA і TFNG по 0,01 мг/кг; С – томатний сік – контрольна проба; D – томатний сік – модельна проба з внесенням флонікаміду, TFNA і TFNG по 0,01 мг/кг

флонікаміду (як суми флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в перерахунку на флонікамід) в помідорах і томатному соку з межею кількісного визначення для кожної

матриці 0,03 мг/кг. Межа кількісного визначення флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в помідорах, томатному соку становить (для кожної сполуки) 0,01 мг/кг.

ВИСНОВКИ. 1. Розроблена методика визначення флонікаміду в томатах і томатному соку методом рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням з пробопідготовкою за методологією QuEChERS передбачає визначення вмісту не лише флонікаміду, а і його метаболітів TFNA і TFNG.

2. Методика визначення флонікаміду (як суми флонікаміду та його метаболітів TFNA і TFNG в перерахунку на флонікамід) в томатах і томатному соку з межею кількісного визначення 0,03 мг/кг (у кожній матриці) забезпечує контроль встановлених медико-санітарних нормативів відповідно до міжнародних вимог і норм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. URL: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimikativ-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini/>.

2. The PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients. PPDB: Pesticide Properties DataBase University of Hertfordshire. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.

3. The Pesticide Manual [A World Compendium] / Nineteenth Edition. Editor J.A. Turner. BCPC, 2021. 1407 p.

4. Masayuki Morita, Tsuyoshi Ueda, Tetsuo Yoneda, Tohru Koyanagi, Takahiro Haga. Flonicamid, a novel insecticide with a rapid inhibitory effect on aphid feeding. *Pest Management Science*. 2007. Volume 63, Issue 10. P. 969–973. URL: <https://doi.org/10.1002/ps.1423>.

5. Insecticide Resistance Action Committee – Mode of Action Classification Scheme Version 11.2, August 2024. URL: <https://irac-online.org/documents/moa-classification/>

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

7. ДСТУ EN 15662:2023 Продукти харчування рослинного походження. Мультиметод визначення залишків пестицидів із використанням ГХ- та РХ-аналізу на основі екстракції/розподілу ацетонітрилу та очищення дисперсійною ТФЕ. Модульний QuEChERS-метод (EN 15662:2018, IDT).

8. Про визначення референс-методик, що використовуються для контролю державних медико-санітарних нормативів (параметрів безпечності) під час здійснення державного нагляду (контролю) : наказ МОЗ України від 10.08.2023 № 1442.

REFERENCES

1. Derzhavnyi reiestr pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannia v Ukraini [State register of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine]. Retrieved from: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimikativ-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini/> [in Ukrainian].

2. The PPDB A to Z List of Pesticide Active Ingredients: PPDB: Pesticide Properties University DataBase of Hertfordshire. Retrieved from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

3. The Pesticide Manual [A World Compendium] (2021). Nineteenth Edition. Editor J. A. Turner. BCPC.

4. Masayuki, Morita, Tsuyoshi, Ueda, Tetsuo, Yoneda, Tohru, Koyanagi, Takahiro, Haga. (2007). Flonicamid, a novel insecticide with a rapid inhibitory effect on aphid feeding. *Pest Management Science*, 63 (10), 969–973. Retrieved from: <https://doi.org/10.1002/ps.1423>

5. Insecticide Resistance Action Committee – Mode of Action Classification Scheme Version 11.2, August

2024. Retrieved from: <https://irac-online.org/documents/moa-classification/>

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

7. DSTU EN 15662:2023 Produkty kharchuvannia roslinnoho pokhodzhennia [Food products of plant origin] (2023). Multymetod vyznachennia zalyshkiv pestytsydiv iz vykorystanniam HKh- ta RKh-analizu na osnovi ekstraktsii/rozpodilu atsetonitrylu ta ochyshchennia dyspersiinoiu TFE. Modulnyi QuEChERS-metod (EN 15662:2018, IDT) [in Ukrainian].

8. Ministry of Health of Ukraine (2023). Pro vyznachennia referens-metodyk, shcho vykorystovuiutsia dlia kontroliu derzhavnykh medyko-sanitarnykh normatyviv [On the definition of reference methods used to control state medical and sanitary standards (safety parameters) during state supervision (control)]. August 10, 2023 Order No. 1442 Ministry of Health of Ukraine [in Ukrainian].

Адреса для листування: lab_chrom@ukr.net

ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

DETERMINATION OF FLONICAMID IN TOMATOES AND TOMATO JUICE BY THE METHOD OF HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRY DETECTION

Summary

Introduction. Flonicamid is a new systemic insecticide with selective action from the class of pyridinecarboxamides, the control of residual amounts of which, according to the current requirements of the European Commission, should be carried out taking into account its two metabolites.

The aim of the study is development of a method for the determination of flonicamid (sum of flonicamid and its metabolites TFNA and TFNG expressed as flonicamid) for the control of established medical and sanitary standards in tomatoes and tomato juice.

Research Methods. Chromatographic analysis was performed on a Shimadzu Nexera X2 liquid chromatograph with a Shimadzu LCMS-8050 three-quadrupole mass spectrometric detector using chromatographic steel columns Raptor™ Biphenyl 2.7 μm 100 × 2.1 mm and Kinetex® 2.6 μm C18 100 Å 100 × 2.1 mm. Tomato and tomato juice samples were prepared based on the QuEChERS methodology.

Results and Discussion. The results obtained using different mobile phases, elution options and sample introduction modes on the studied columns demonstrated the superiority of the Kinetex® 2.6 μm C18 100 Å 100 × 2.1 mm column for the analysis of flonicamid and its metabolites TFNA and TFNG under mobile phase gradient elution (eluent A – 0.1 % aqueous solution of formic acid; eluent B – 0.1 % solution of formic acid in acetonitrile) and co-injection mode.

Selected MRM transitions: flonicamid – (ESI+) 230 > 203, 230 > 148; TFNG – (ESI+) 249 > 203, 249 > 148; TFNA – (ESI+) 192 > 148, 192 > 98.

The optimal conditions of chromatography and mass spectrometric detection made it possible to determine flonicamid and its metabolites TFNA and TFNG in samples of tomatoes and tomato juice prepared according to the QuEChERS methodology with a limit of quantification (for each compound) of 0.01 mg/kg.

Conclusions. The method for determining flonicamid (sum of flonicamid, TFNA and TFNG expressed as flonicamid) in tomatoes and tomato juice with a limit of quantification of 0.03 mg/kg (in each matrix) ensures control of established medical and sanitary regulations standards in accordance with international requirements and norms.

KEY WORDS: pesticides; metabolites; limit of quantification; QuEChERS methodology; analytical methods; medical and sanitary standards.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2025
Стаття прийнята 30.09.2025
Статтю опубліковано 24.10.2025

