

УДК 614.777:543.06:632.95.028:633.491  
DOI 10.11603/mcch.2410-681X.2018.v0.i2.9143

О. О. Новохацька, О. П. Вавріневич, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська,  
С. Т. Омельчук, А. О. Аврамчук, К. П. Гайдук  
НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ О. О. БОГОМОЛЬЦЯ, КИЇВ

## ОПТИМІЗАЦІЯ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ У ВОДІ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ СИСТЕМИ ЗАХИСТУ КАРТОПЛІ

**Вступ.** Однією з основних сільськогосподарських культур України є картопля – найулюбленіший та незамінний харчовий продукт для мільйонів наших співвітчизників. Одна з найважливіших умов інтегрованого захисту сільськогосподарських культур – контроль за правильним застосуванням пестицидних препаратів у системі хімічного захисту, елементом якої є визначення вмісту їх діючих речовин в об'єктах довкілля.

**Мета дослідження** – розробити методу аналітичного визначення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону у воді при їх сумісній присутності.

**Методи дослідження.** Застосовано метод обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектуванням. Статистичну обробку результатів проводили з використанням пакета статистичних програм IBM SPSS Statistics Base v.22 та MS Excel.

**Результати й обговорення.** В результаті проведених лабораторних досліджень підібрано найбільш оптимальні умови хроматографування, в тому числі рухоми фазу (ацетонітрил+вода у співвідношенні (50+50) та (70+30)) з використанням градієнтного елюювання. Оптимальна довжина хвилі при виконанні досліджень складала 245 нм. Час утримування (хв) становив: тіаметоксаму –  $3,5 \pm 0,1$ ; імідаклоприду –  $4,1 \pm 0,1$ ; метрибузину –  $6,3 \pm 0,1$ ; E ізомеру диметоморфу –  $8,5 \pm 0,1$ ; Z ізомеру диметоморфу –  $8,9 \pm 0,1$ ; азоксистробіну –  $9,5 \pm 0,1$ ; оксатіапіпроліну –  $10,2 \pm 0,1$ ; фамоксадону –  $12,1 \pm 0,1$ . Розроблено оптимальні умови хроматографічного визначення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону при сумісній присутності в пробі води (довжина хвилі – 245 нм), підібрано умови градієнтного елюювання при різних профілях градієнта концентрацій двох компонентів рухоми фазу – ацетонітрилу і води (50+50; 70+30; 50+50).

**Висновок.** Розроблені оптимальні умови екстракції та хроматографування досліджуваних речовин при сумісній присутності в пробі води забезпечують контроль їх вмісту з межею кількісного визначення кожної сполуки  $0,0002 \text{ мг/дм}^3$ .

КЛЮЧОВІ СЛОВА: інсектициди; фунгіциди; гербіциди; метод обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії; межа кількісного визначення.

ВСТУП. Однією з основних сільськогосподарських культур України є картопля – найулюбленіший та незамінний харчовий продукт для мільйонів наших співвітчизників. Цю культуру широко застосовують не лише в продовольчих цілях, а і в кормових та технічних. Картоплю вирощують і на величезних полях в агропромисловому секторі, і, мабуть, на кожній присадибній ділянці.

Бур'яни, шкідники та грибові захворювання – основні негативні чинники, що зумовлюють зменшення урожайності картоплі, погіршення товарного вигляду і споживчих властивостей

© О. О. Новохацька, О. П. Вавріневич, О. М. Коршун, А. О. Ліпавська, С. Т. Омельчук, А. О. Аврамчук, К. П. Гайдук, 2018.

бульб. До того ж, ці чинники “допомагають” один одному: так, бур'яни створюють оптимальний мікроклімат для розвитку патогенів та перешкоджають рівномірному нанесенню пестицидів на бадилля. Тому максимальну ефективність хімічні засоби захисту рослин різноспрямованої дії проявляють при послідовному застосуванні в потрібну фазу росту в складі інтегрованої системи захисту [1].

Для захисту картоплі запропоновано систему, яка включає інсектициди “Круїзер 600 FS” (діюча речовина – тіаметоксам) та “Кольт Пауер” (імідаклоприд), гербіцид “Артист 41,5 WG” (флуфенацет і метрибузин), фунгіциди “Філдер 69” (диметоморф і манкоцеб) та “Юніформ 446 SE” (азоксистробін і металаксил-М), які вже широко

застосовують в Україні [2]. У зазначену систему також включено новий сумішевий фунгіцид “Зор-век Інкантія” на основі оксатіапіпроліну та фамоксадону. Оксатіапіпролін – нова діюча речовина, що за хімічною будовою є піперидиніл-тіазол-ізоксазоліном, за біологічною дією – порушником жирового гомеостазу мембрани грибкових клітин шляхом інгібування гомологів оксистеральних білкових зв’язків [3].

Одна з найважливіших умов інтегрованого захисту – контроль за правильним застосуванням пестицидних препаратів, елементом якого є визначення вмісту їх діючих речовин в об’єктах довкілля [1].

Мета дослідження – розробити методику аналітичного визначення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону у воді при їх сумісній присутності.

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

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.** При розробці аналітичного методу визначення досліджуваних сполук використовували аналітичні стандарти тіаметоксаму, імідаклоприду, азоксистробіну, диметоморфу, фамоксадону, оксатіапіпроліну та метрибузину з вмістом діючої речовини 99,7; 99,9; 99,8; 99,3; 99,4; 98,9 і 99,5 % відповідно.

Вихідний стандартний розчин кожної з досліджуваних речовин містив 100 мкг сполуки в 1 мл ацетонітрилу. Шляхом змішування та послідовного розведення цих вихідних розчинів ацетонітрилом готували 5 робочих градувальних розчинів суміші досліджуваних речовин з масовою концентрацією кожної сполуки 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 і 0,05 мкг/мл та контрольний розчин суміші з масовою концентрацією кожної сполуки 0,4 мкг/мл.

Хроматографічний аналіз розчинів суміші досліджуваних сполук проводили на рідинному

хроматографі LC-20AD фірми “Шімадзу” (Японія) з ультрафіолетовим (УФ) детектуванням. Спочатку здійснювали хроматографічний аналіз розчину кожної речовини для подальшої ідентифікації піка конкретної сполуки на хроматограмі суміші. Після вибору оптимальних умов розділення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону хроматографування кожного градувального розчину суміші проводили 3 рази для побудови графіків залежності площі хроматографічного піка кожної сполуки від концентрації.

Ідентифікацію тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону в екстрактах проб води проводили за часом утримування кожної зі сполук у градувальних розчинах суміші, кількісне визначення – за відповідною залежністю площі хроматографічного піка речовини від концентрації в градувальному розчині.

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 та регресійний аналіз. Значимість отриманих рівнянь регресії перевіряли за F-статистикою Фішера.

**РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ.** У сучасній аналітичній хімії хроматографічні методи застосовують у 75–80 % досліджень [4]. Враховуючи фізико-хімічні властивості тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону, а саме їх низьку леткість, молекулярну масу (<3000), кращу розчинність у полярних розчинниках, ніж у неполярних, серед усіх хроматографічних методів логічно обрати метод обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), який використано при розробці методик визначення азоксистробіну, оксатіапіпроліну і фамоксадону (табл. 1) [4, 5]. Тому для вирішення

Таблиця 1 – Гігієнічні нормативи та межі кількісного визначення у воді тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону

Назва діючої речовини	Гранично допустима концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Межа кількісного визначення, мг/дм <sup>3</sup> , метод	Номер методичних вказівок
Тіаметоксам	0,04	0,01/ГРХ	№ 250-2001
Імідаклоприд	0,007	0,001/ТШХ	№ 6154-91
Метрибузин	0,1	0,01/ТШХ	№ 2435-81
Диметоморф	0,1	–	–
Азоксистробін	0,01	0,0025/ВЕРХ	№ 230-2001
Оксатіапіпролін	на затвердженні	0,0002/ВЕРХ	на затвердженні [6]
Фамоксадон	0,01	0,0002/ВЕРХ	№ 254-2001

Примітка. ГРХ – газорідинна хроматографія; ТШХ – тонкошарова хроматографія; “–” – методика визначення відсутня.

завдання аналітичного визначення зазначених діючих речовин при їх сумісній присутності в одній пробі води (для однієї з них – диметоморфу – взагалі була відсутня методика визначення) ми зупинилися на методі обернено-фазової ВЕРХ, який є найпоширенішим варіантом ВЕРХ [4].

При обернено-фазовій хроматографії нерухома фаза (адсорбент) не полярна, рухома (елюент) – дуже полярна. Класичною та найпоширенішою нерухомою фазою є обернена фаза  $C_{18}$ , яку застосовують для розділення як неполярних, так і полярних водорозчинних сполук [7]. Тому як нерухома фаза ми використали Нуклеосил (100-5)  $C_{18}$ , яким були заповнені сталева колонка довжиною 25 см, внутрішнім діаметром 4,6 мм та передколонка довжиною 4 мм, внутрішнім діаметром 3 мм.

На ефективність розділення речовин, час утримування та форму піків істотно впливає вибір елюенту, під час якого особливу увагу слід приділяти вмісту органічного розчинника в сумішевих водно-органічних рухомих фазах [4, 7]. При підборі рухомої фази для хроматографічного аналізу сполук ми випробовували суміші ацетонітрил+вода, ацетонітрил+метанол+вода, ацетонітрил+0,5 % водний розчин оцтової кислоти в різних за об'ємом співвідношеннях.

При елююванні сумішшю ацетонітрил+вода у співвідношенні (90+10) не розділялися тіаметоксам з імідаклопридом, метрибузин з оксатіапіпроліном та азоксистробіном; дещо відділилися фамоксадон і диметоморф (ця сполука виходить двома піками ізомерів). Для вивчення закономірностей утримування на колонці досліджуваних сполук зменшували вміст ацетонітрилу та, відповідно, збільшували вміст води в суміші для елюювання; хроматографічний аналіз проводили при незмінних інших умовах хрома-

тографування (об'ємна витрата рухомої фази – 0,8 мл/хв, температура термостата колонки – 30 °С).

Встановлено, що зменшення вмісту ацетонітрилу в рухомій фазі призводить до закономірного посилення утримування досліджуваних діючих речовин. До того ж, при співвідношенні (80+20) дещо змінився порядок виходу сполук, який при інших досліджуваних співвідношеннях суміші ацетонітрил+вода залишався незмінним: тіаметоксам, імідаклоприд, метрибузин, диметоморф, азоксистробін, оксатіапіпролін та фамоксадон. При співвідношенні (70+30) диметоморф, азоксистробін та оксатіапіпролін між собою повністю не розділилися, але на початку хроматограми чітко розділилися тіаметоксам, імідаклоприд та метрибузин, у кінці – фамоксадон. При співвідношенні (60+40) усі 7 сполук розділилися, хоча піки азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону були дещо розтягнутими, хроматографічний аналіз займав 20 хв. Враховуючи те, що при співвідношенні (50+50) піки сполук були розтягнутими і час утримування фамоксадону становив уже  $\approx 40$  хв, досліджувати суміш ацетонітрил+вода у співвідношеннях з меншим вмістом ацетонітрилу та, відповідно, більшим вмістом води було недоцільним.

Отримані дані дозволили нам розрахувати фактор утримування ( $k$ ) та побудувати залежність відносного утримування досліджуваних сполук на колонці Нуклеосил (100-5)  $C_{18}$  від вмісту в рухомій фазі ацетонітрилу (рис. 1).

При використанні суміші ацетонітрил+0,5 % водний розчин оцтової кислоти хроматографічне утримування відбувалося аналогічним чином; при застосуванні суміші ацетонітрил+метанол+вода порядок виходу досліджуваних сполук дещо змінився, але принципово кращих резуль-

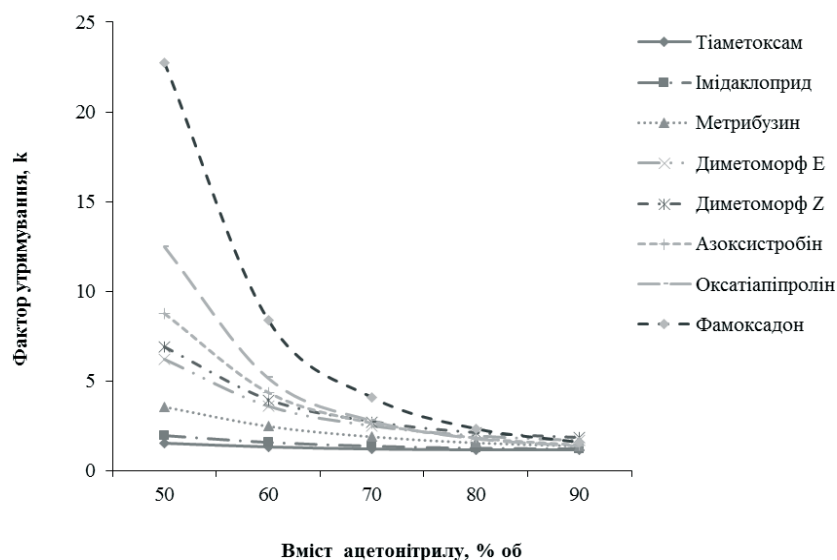


Рис. 1. Залежність утримування досліджуваних діючих речовин від вмісту ацетонітрилу в рухомій фазі.

татів хроматографічного розділення також не було отримано.

Аналіз отриманих даних дозволив зробити такі висновки: 1) при ізократичному елююванні (склад рухомої фази при проведенні хроматографічного розділення постійний) більш оптимальною для вирішення завдання розділення досліджуваних сполук на колонці Нуклеосил (100-5)  $C_{18}$  є суміш ацетонітрил+вода у співвідношенні (60+40); 2) враховуючи невіршені перешкоди (розтягнуті піки деяких речовин), доцільно випробувати градієнтне елюювання (склад рухомої фази при проведенні хроматографічного розділення змінюється відповідно до профілю заданого градієнта концентрацій її компонентів).

Підбір умов градієнтного елюювання здійснювали при різних профілях градієнта концентрацій двох компонентів рухомої фази – ацетонітрилу та води. Оптимальний варіант градієнта наведено в таблиці 2. Час утримування (хв) становив: тіаметоксаму –  $3,5 \pm 0,1$ ; імідаклоприду –  $4,1 \pm 0,1$ ; метрибузину –  $6,3 \pm 0,1$ ; Е ізомеру диметоморфу –  $8,5 \pm 0,1$ ; Z ізомеру диметоморфу –  $8,9 \pm 0,1$ ; азоксистробіну –  $9,5 \pm 0,1$ ; оксатіапіпроліну –  $10,2 \pm 0,1$ ; фамоксадону –  $12,1 \pm 0,1$ .

УФ-спектри більшості пестицидів характеризуються поглинанням у ділянці, в якій розчинники, що зазвичай використовують в обернено-фазовій ВЕРХ (вода, ацетонітрил, метанол, тетрагідрофуран), прозорі для УФ-випромінювання [7, 8]. Для визначення досліджуваних діючих речовин ми застосовували УФ-детектор з дейтерієвою лампою. Хроматографічний аналіз проводили при довжині хвилі 245 нм, яку, за результатами проведених досліджень залежності висоти піків досліджуваних сполук на хроматограмі від довжини хвилі УФ-випромінювання (рис. 2), було визнано оптимальною.

Для побудови градуовальної залежності площі хроматографічного піка сполуки від її

Таблиця 2 – Профіль градієнта концентрацій компонентів рухомої фази для хроматографічного розділення на колонці Нуклеосил (100-5)  $C_{18}$  досліджуваних діючих речовин

Час, хв	Склад рухомої фази, %	
	ацетонітрил	вода
0	50	50
3	50	50
7	70	30
12	70	30
15	50	50
20	50	50

концентрації у градуовальному розчині суміші досліджуваних сполук в інжектор хроматографа з петлею 20 мкл вводили градуовальні розчини суміші, починаючи з максимальної концентрації. Типову хроматограму суміші досліджуваних сполук наведено на рисунку 3.

Градуовальні залежності, описані рівняннями лінійної регресії, побудовано відповідно до вимог міжнародного стандарту [9]:

$$S_t = -22,3 + 66024,6 \times \rho,$$

$$S_i = 291,3 + 28307,0 \times \rho,$$

$$S_m = -201,7 + 26033,6 \times \rho,$$

$$S_d = -160,4 + 68554,8 \times \rho,$$

$$S_a = 698,1 + 52480,9 \times \rho,$$

$$S_o = 24,0 + 27142,0 \times \rho,$$

$$S_f = -40,3 + 38822,5 \times \rho,$$

де  $S_t$ ,  $S_i$ ,  $S_m$ ,  $S_d$ ,  $S_a$ ,  $S_o$ ,  $S_f$  – площа піка тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону, ум. од.;

$S_d$  – сума площ піків двох ізомерів диметоморфу, ум. од.;

$\rho$  – масова концентрація сполуки в градуовальному розчині суміші, мкг/мл.

Підготовка проби до аналізу є початковим та одним із найвідповідальніших етапів аналітичної методики, оскільки недоліки, допущені на ранніх стадіях аналізу, неможливо виправити на більш пізніх навіть при застосуванні найсучаснішого обладнання [4]. Тому наступним етапом нашого

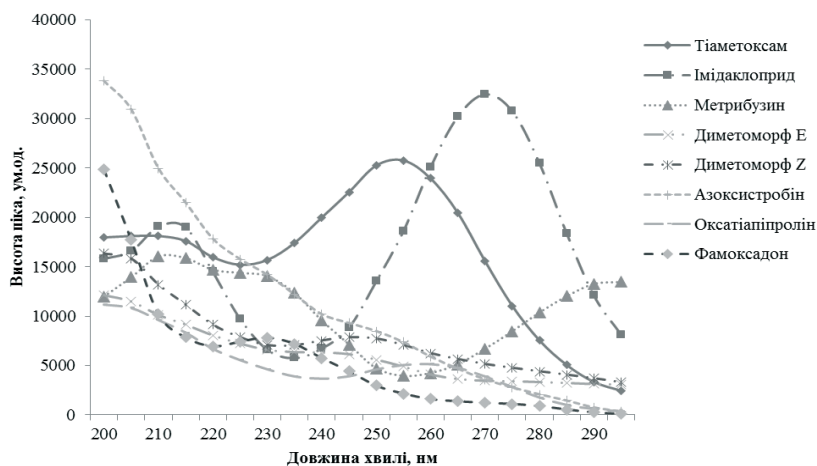


Рис. 2. Спектри поглинання досліджуваних сполук (рухома фаза – суміш ацетонітрил+вода (60+40)).

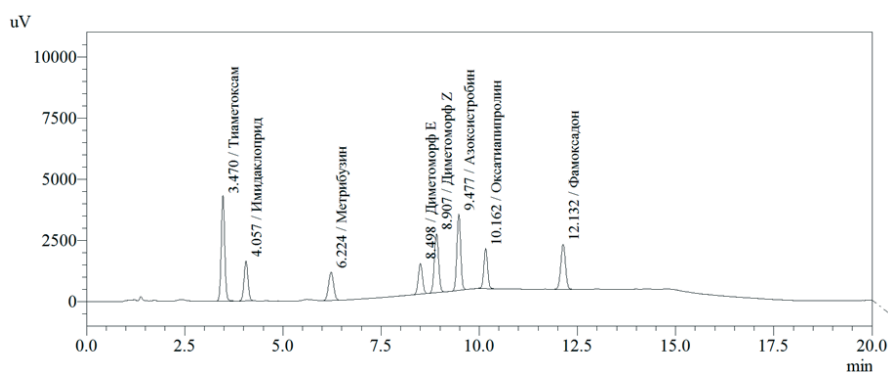


Рис. 3. Хроматограма контрольної розчину суміші досліджуваних сполук з масовою концентрацією 0,4 мкг/мл кожної сполуки.

дослідження була розробка способу підготовки проб води до подальшого хроматографічного визначення в них досліджуваних сполук.

Правильність визначення діючих речовин підтверджували методом "введено–знайдено" при аналізі модельних проб води. Задовільні результати було одержано при екстракції досліджуваних сполук з проб води (500 мл), до яких додано 25 мл метанолу, дихлорметаном (тричі порціями по 50 мл). Отримані екстракти сушили безводним сульфатом натрію, фільтрували через паперовий фільтр та концентрували на ротатійному випарнику при температурі водяної бані, не вищій 35 °С. Екстракти не потребували

очищення від домішок. Сухі залишки розчиняли в ацетонітрилі (2 мл) та піддавали хроматографічному аналізу. Хроматограму модельної проби води з внесенням суміші досліджуваних сполук наведено на рисунку 4.

Розроблені оптимальні умови екстракції та хроматографічного визначення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону при сумісній присутності в пробі води забезпечують визначення їх вмісту з межею кількісного визначення кожної сполуки 0,0002 мг/дм<sup>3</sup>, тобто дозволяють контролювати встановлені гігієнічні нормативи цих сполук у воді (табл. 1).

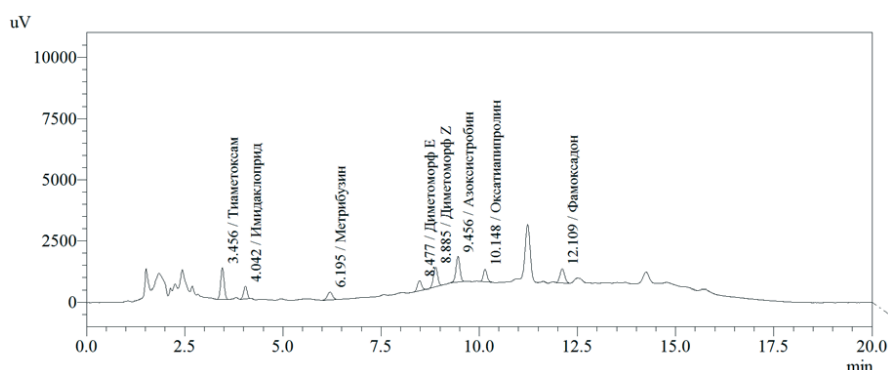


Рис. 4. Хроматограма екстракту проби води з внесенням по 0,0008 мг/дм<sup>3</sup> тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону.

**ВИСНОВКИ.** 1. Розроблено умови одночасного визначення тіаметоксаму, імідаклоприду, метрибузину, диметоморфу, азоксистробіну, оксатіапіпроліну та фамоксадону методом вискоєфективної рідинної хроматографії при сумісній присутності в пробі води, що дозволяє значно прискорити аналіз та зменшити витрати на його проведення.

2. Упровадження розробленого методу в практику роботи установ Держпродспоживслужби України, Міністерства екології та природних ресурсів України, Міністерства аграрної політики України сприятиме вдосконаленню моніторингу

пестицидів у довкіллі та проведенню заходів з мінімізації їх шкідливої дії на здоров'я населення.

3. Розроблені оптимальні умови екстракції та хроматографування досліджуваних речовин при сумісній присутності в пробі води забезпечують контроль їх вмісту з межею кількісного визначення кожної сполуки 0,0002 мг/дм<sup>3</sup> і дозволяють контролювати встановлені гігієнічні нормативи цих сполук у воді (гранично допустима концентрація тіаметоксаму – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>, імідаклоприду – 0,007 мг/дм<sup>3</sup>, метрибузину – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, диметоморфу – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, азоксистробіну – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, фамоксадону – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Копылова Н. О. Дифференциальное внесение веществ как элемент точного земледелия в ресурсосберегающих технологиях / Н. О. Копылова, А. И. Яковлева // Научное обеспечение инновационного развития агропромышленного комплекса регионов РФ : материалы Междунар. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 547–550.
2. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (офіційне видання). – К. : Юніверс Медіа, 2016. – 1024 с.
3. Mode of Action of Fungicides [Electronic source]: FRAC Fungicide Resistance Action Committee. Mode access: [http://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-mode-of-action-poster/frac-moa-poster-march-2017f19b282c512362eb9a1eff00004acf5d.pdf?sfvrsn=5fb84a9a\\_2](http://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-mode-of-action-poster/frac-moa-poster-march-2017f19b282c512362eb9a1eff00004acf5d.pdf?sfvrsn=5fb84a9a_2). Назва з екрану.
4. Практическая газовая и жидкостная хроматография : учеб. пособ. / [Б. В. Столяр, И. М. Савинов, А. Г. Виттенберг и др.]. – СПб. : Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 1998. – 612 с.
5. The PPDB A to Z list of pesticide active ingredients [Electronic source]: PPDB: Pesticide Properties University of Hertfordshire. Mode access: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Title from the screen.
6. Analytical support of hygienic control of oxathiapiprolin residual amounts in environmental objects and potatoes / O. O. Novohatska, D. S. Milohov, O. P. Vavrinevych [et al.] // Medical and Clinical Chemistry. – 2017. – No. 3. – P. 5–10.
7. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів : навч. посіб. / М. А. Клишенко, Л. Г. Александрова, В. Ф. Демченко, Т. Л. Макачук. – К. : ЕКОГІНТОКС, 1999. – 238 с.
8. Садек П. Растворители для ВЭЖХ / Пол Садек. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 704 с.
9. Міжнародний стандарт ISO 8466-1:1990 (E). Качество воды / Калибровка и оценка аналитических методов определения рабочих характеристик. Часть 1 : Статистическая обработка линейной калибровочной функции. – 10 с.

## REFERENCES

1. Kopylova N.O., & Yakovleva A.I. (2018). Differential introduction of substances as an element of exact agriculture in resource-saving technologies]. *Mate-ryaly mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsyy: Nauchnoe obespechenye innovatsionnogo razvitiya agropromyshlennogo kompleksa regionov RF* [in Russian].
2. (2016). Perelik pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannia v Ukraini – List of pesticides and agrochemicals authorized for use in Ukraine [official publication] [in Ukrainian].
3. Mode of Action of Fungicides [Electronic source]: FRAC Fungicide Resistance Action Committee. Retrieved from: [http://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-mode-of-action-poster/frac-moa-poster-march-2017f19b282c512362eb9a1eff00004acf5d.pdf?sfvrsn=5fb84a9a\\_2](http://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-mode-of-action-poster/frac-moa-poster-march-2017f19b282c512362eb9a1eff00004acf5d.pdf?sfvrsn=5fb84a9a_2).
4. Stolyarov, B.V., Savinov, I.M., & Vittenberg, A.G. (1998). *Prakticheskaya gazovaya i zhydkostnaya khromatografiya: ucheb. posobie* [Practical gas and liquid chromatography]. Saint Petersburg: Izd-vo Sankt Peterburgskogo un-ta [in Russian].
5. The PPDB A to Z list of pesticide active ingredients: *PPDB: Pesticide Properties University of Hertfordshire*. Retrieved from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.
6. Novohatska, O.O., Milohov, D.S., Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T., & Antonenko, A.M. (2017). Analytical support of hygienic control of oxathiapiprolin residual amounts in environmental objects and potatoes. *Medical and Clinical Chemistry*, 3, 5-10.
7. Klysenko, M.A., Aleksandrova, L.H., Demchenko, V.F., & Makarchuk, T.L. (1999). *Analitychna khimiiia zalyshkovykh kilkostei pestytsydiv* [Analytical chemistry of residual quantities of pesticides]. EKOHINTOKS [in Ukrainian].
8. Sadek, P. (2006). *Rastvoriteli dlya VEZhKh* [HPLC solvents] Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy [in Russian].
9. (1990). Kachestvo vody. Kalibrovka i otsenka analiticheskikh metodov opredeleniya rabochikh kharakteristik. Chast 1: Statisticheskaya obrabotka lineynoy kalibrovochnoy funktsyy [Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods for determining performance. Part 1: Statistical processing of linear gauge function]. *ISO 8466-1:1990 (E)* [in Russian].

О. А. Новохацкая, Е. П. Вавриневич, О. М. Коршун, А. А. Липавская,  
С. Т. Омельчук, А. А. Аврамчук, К. П. Гайдук

НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ А. А. БОГОМОЛЬЦА, КИЕВ

## ОПТИМИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ВОДЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ КАРТОФЕЛЯ

### Резюме

**Вступление.** Одной из основных сельскохозяйственных культур Украины является картофель – самый любимый и незаменимый пищевой продукт для миллионов наших соотечественников. Одна из важнейших условий интегрированной защиты сельскохозяйственных культур – контроль за правильным

применением пестицидных препаратов в системе химической защиты, элементом которой является определение содержания их действующих веществ в объектах окружающей среды.

**Цель исследования** – разработать методику аналитического определения тиаметоксама, имидаклоприда, метрибузина, диметоморфа, азоксистробина, оксатиапипролина и фамоксадона в воде при их совместном присутствии.

**Методы исследования.** Применен метод обратно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием. Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакета статистических программ IBM SPSS Statistics Base v.22 и MS Excel.

**Результаты и обсуждение.** В результате проведенных лабораторных исследований подобраны наиболее оптимальные условия хроматографирования, в том числе подвижная фаза (ацетонитрил+вода в соотношении (50+50) и (70+30)) с использованием градиентного элюирования. Оптимальная длина волны при выполнении исследований составляла 245 нм. Время удерживания (мин) составляло: тиаметоксама –  $3,5 \pm 0,1$ ; имидаклоприда –  $4,1 \pm 0,1$ ; метрибузина –  $6,3 \pm 0,1$ ; Z изомера диметоморфа –  $8,5 \pm 0,1$ ; Z изомера диметоморфа –  $8,9 \pm 0,1$ ; азоксистробина –  $9,5 \pm 0,1$ ; оксатиапипролина –  $10,2 \pm 0,1$ ; фамоксадона –  $12,1 \pm 0,1$ . Разработаны оптимальные условия хроматографического определения тиаметоксама, имидаклоприда, метрибузина, диметоморфа, азоксистробина, оксатиапипролина и фамоксадона при совместном присутствии в пробе воды (длина волны – 245 нм), подобраны условия градиентного элюирования при различных профилях градиента концентраций двух компонентов подвижной фазы – ацетонитрила и воды (50+50; 70+30; 50+50).

**Вывод.** Разработанные оптимальные условия экстракции и хроматографирования исследуемых веществ при совместном присутствии в пробе воды обеспечивают контроль их содержания с пределом количественного определения каждого соединения  $0,0002 \text{ мг/дм}^3$ .

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: инсектициды; фунгициды; гербициды; метод обратно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии; предел количественного определения.

O. O. Novohatska, O. P. Vavrinevych, O. M. Korshun, A. O. Lipavska,  
S. T. Omelchuk, A. O. Avramchuk, K. P. Gayduk  
O. BOHOMOLET'S NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY, KYIV

## OPTIMIZATION OF THE ANALYTICAL CONTROL IN THE WATER OF THE RESIDUES OF THE POTATO PROTECTION SYSTEM PESTICIDES

### Summary

**Introduction.** One of the main agricultural crops of Ukraine is the potato – the most favorite and indispensable food product for millions of our compatriots. One of the most important conditions for the integrated protection of crops is the control of the correct pesticide formulations application, the element of which is to determine the content of their active substances in the objects of the environment.

**The aim of the study** – to develop a method for the analytical determination of thiamethoxam, imidacloprid, metribuzin, dimetomorph, azoxystrobin, oxathiapiprole and famoxadone in water in their co-presence.

**Research Methods.** The method of reverse-phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection was used. Statistical processing of the results was carried out using the package of statistical programs IBM SPSS Statistics Base v.22 and MS Excel.

**Results and Discussion.** As a result of the conducted laboratory researches, the most optimal chromatographic conditions were selected, including mobile phase (acetonitrile + water in the ratio (50+50) and (70+30)) using gradient elution. The optimal wavelength for the research was 245 nm. The retention time (min) for: thiamethoxamis  $3.5 \pm 0.1$ ; imidacloprid –  $4.1 \pm 0.1$ ; metribuzin –  $6.3 \pm 0.1$ ; E isomer of dimethomorph –  $8.5 \pm 0.1$ ; Z isomer of dimethomorph –  $8.9 \pm 0.1$ ; azoxystrobin –  $9.5 \pm 0.1$ ; oxathiapiprole –  $10.2 \pm 0.1$  and famoxadone –  $12.1 \pm 0.1$ . We developed the optimal conditions for the chromatographic determination of thiamethoxam, imidacloprid, metribuzin, dimethomorph, azoxystrobin, oxathiapiprole and famoxadone in a joint presence in the water sample: wavelength – 245 nm, gradient elution conditions selected for different gradient profiles of the two components of the mobile phase, acetonitrile and water 50+50; 70+30; 50+50).

**Conclusion.** The optimal conditions of extraction and chromatography of the studied substances at a co-presence in the water sample provide control of their content with a limit of quantitative determination of each compound of  $0.0002 \text{ mg/dm}^3$ .

KEY WORDS: insecticides; fungicides; herbicides; the method of reverse-phase high-performance liquid chromatography; the limit of quantitative determination.

Отримано 27.04.18

Адреса для листування: О. О. Новохацька, Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, б-р Тараса Шевченка, 13, Київ, 01601, Україна, e-mail: alesya.novohacka@ukr.net.