

УДК:614.3:632.95:543.6

Єва Заєць, Ярослав Макарчук, Віолетта Демченко, Юрій Баранов, Сергій Ольшевський, Віктор Кірсенко, Тетяна Яструб

Державна установа «Інститут медицини праці імені Ю.І.Кундієва Національної академії медичних наук України», Україна

**КОМПЛЕКСНЕ МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ  
КОНТРОЛЮ БЕЗПЕКИ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ КАРТОПЛІ  
ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СУМІШЕВИХ ФУНГІЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ  
НА ОСНОВІ ДИМЕТОМОРФУ ТА ЦИМОКСАНІЛУ**

**Yeva Zajets, Yaroslav Makarchuk, Violetta Demchenko, Yurii Baranov, Serge Olszewski, Victor Kirsenko, Tatyana Yastrub**

**COMPREHENSIVE METHODOLOGICAL SUPPORT FOR  
TECHNOLOGY SECURITY CONTROL CULTIVATION OF POTATOES  
USING MIXED FUNGICIDAL PREPARATIONS  
BASED ON DIMETHOMORPH AND CYMOXANIL**

Згідно з переліком пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання, в Україні в 2018 році [1] було зареєстровано 11 фунгіцидних препаратів, діючою речовиною якого є диметоморф та 12 - на основі цимоксанілу.

*Диметоморф*, являє собою суміш (Z)- и (E)- ізомерів в співвідношенні (1:1) (E,Z)-4-[3-(4- хлорфеніл)-3-(3,4- диметоксифеніл) акрилоіл] морфолін (IUPAC) (E,Z)-4-[3-(4- хлорфеніл)-3-(3,4- диметоксифеніл)-1-оксо-2-пропеніл] морфолін (CA)

Фунгіцидну активність має тільки Z- ізомер. CAS RN: [110488-70-5]

За хімічною структурою відноситься до похідних аміду коричної кислоти.

*Цимоксаніл* - (1-(2-ціано-2-метоксиіміноацетил)-3-етилсечовина) (IUPAC), 2-ціано-N-[(етиламіно)карбоніл]-2-(метоксиіміно)ацетамід (CA).

CAS RN: [57966-95-7]

За хімічною структурою відноситься до похідних ціаноацетамід оксиму.

Для контролю безпеки використання фунгіцидів на основі диметоморфу та на основі цимоксанілу в Україні затверджено методичні вказівки з визначення мікрокількостей кожної з діючих речовин окремо в картоплі, повітрі, ґрунті тощо.

У 2018 р. проходили державні передреєстраційні випробування нового сумішевого фунгіцидного препарату, що містить дві діючі речовини - диметоморф та цимоксаніл, запропонованого для на посадках картоплі В той же час для гігієнічної оцінки умов праці при його застосуванні та забруднення атмосферного повітря, для дослідження його вмісту в ґрунті, рослинах та картоплі до тепер методики, спрямовані на визначення в одній пробі залишків обох діючих речовин за сумісної присутності відсутні.

**Мета.** Розробити умови визначення мультизалишкових кількостей диметоморфу та цимоксанілу при сумісній присутності для контролю безпечного застосування нового фунгіцидного препарату на картоплі.

**Методи та апаратура.** Капілярна газорідинна хроматографія (ГРХ) з застосуванням газового хроматографа «КРИСТАЛЛЮКС-4000М» з комп'ютерним управлінням та обробкою даних за програмою «NetChromWin» (ф. «Метахром», РФ), хромато-мас-спектрометра „Clarus 600” (фірми „PerkinElmer”, США) з пошуковою базою мас-спектрів „NIST”; вискоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з застосуванням рідинного хроматографа LC 240 з УФ-детектором (модель 785) з комп'ютерним управлінням та обробкою даних за програмою «TOTALCHROM» (ф. «PerkinElmer», США).

**Результати.** Для здійснення аналітичного контролю залишків диметоморфу та цимоксанілу на етапі державних випробувань розроблено та впроваджено методики визначення залишкових кількостей діючих речовин за сумісної присутності в об'єктах виробничого середовища та доквілля, рослинах та урожаї картоплі, що базуються на методах ГРХ з електронозахватним детектором ЕЗД (ГРХ/ЕЗД) і мас-спектрометричним детектором (ГРХ/МС) та ВЕРХ/УФ.

Уніфіковано відбір проб повітря робочої зони та атмосферного повітря, обґрунтовано оптимальні умови підготовки проб повітря, ґрунту та сільськогосподарської продукції (картопля) за методом “QuEChERS” [2], селективного визначення диметоморфу та цимоксанілу методами капілярної ГРХ з електронозахватним і мас-спектрометричним детектором та ВЕРХ з УФ детектором.

*Умови хроматографування на газовому хромато-мас-спектрометрі „Clarus 600”:* хроматографічна капілярна колонка «Elite-5MS» (фірма „PerkinElmer”, США), довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 250 мкм, шаром нерухомої фази (5%-феніл-95%-диметилполісилоксан) – 0,25 мкм; програмування температури термостата колонок від 50°C до 280°C зі швидкістю 10 °C/хв, температура джерела іонів – 300°C, температура інжектора – 280°C. Об'ємна витрата газу-носія (гелій) – 20 см<sup>3</sup>/хв. Час утримання диметоморфу – 18,13 хв. За програмою „NIST” встановлено мас-спектри характеристичних іонів для підтвердження надійності ідентифікації диметоморфу.

*Умови хроматографування на газовому хроматографі „КристалЛюкс-4000М”:* хроматографічна капілярна колонка PE-5 (фірма „PerkinElmer”, США), довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,53 мкм, шаром нерухомої фази (5%-феніл-95%-диметилполісилоксан) – 0,5 мкм; температура термостата колонок – 250°C, випарника – 270 °C; детектора – 270 °C. Об'ємна витрата газу-носія (азот) – 30 см<sup>3</sup>/хв. Час утримання 1 ізомеру диметоморфу – 4,0 хв., 2 ізомеру диметоморфу – 4,5 хв. Мінімальна кількість, що детектується – 1 нг.

*Умови хроматографування на рідинному хроматографі LC 240:* колонка хроматографічна довжиною 220 мм, внутрішній діаметр 4,6 мм, заповнена «Сферісорбом” C18 із зерненням 5 мкм; рухома фаза – ацетонітрил + вода, 25+75 за об'ємом, швидкість потоку елюенту – 1,0 см<sup>3</sup>/хв; температура колонки – 20 °C, довжина хвилі детектування – 262 нм, об'єм проби, що хроматографують – 20 мкл. Час утримання цимоксанілу – 8,5 ± 0,5 хв, лінійний діапазон детектування – 10-200 нг, мінімальна кількість, що детектується – 10 нг.

Відбір проб повітря здійснювали на фільтри „синя стрічка” та концентруючі патрони з силікагелем. Досліджувані аналіти екстрагували ацетонітрилом, концентрували під вакуумом та аналізували методами ГРХ та ВЕРХ. Підготовку проб ґрунту та рослинного матеріалу проводили за методом “QuEChERS” [2]. Екстракт концентрували під вакуумом та аналізували методами ГРХ та ВЕРХ.

Запропоновані методичні підходи було використано для гігієнічної оцінки умов праці, динаміки мультизалишків препарату в ґрунті, рослинах та урожаї картоплі.

**Висновки.** Розроблені методи дозволили обґрунтувати гігієнічні нормативи та регламенти для контролю безпеки використання на картоплі нового сумішевого фунгіцидного препарату на основі диметоморфу та цимоксанілу.

#### **Посилання:**

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіційне видання. – Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, ТОВ «Юнівест Медіа», 2018. – 1040 с.

2. EN 15662-2008 Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE – QuEChERS-method. EN 15662-2008