

ЗАЄЦЬ Є.Р., ДЕМЧЕНКО В.Ф., БАРАНОВ Ю.С., ОЛЬШЕВСЬКИЙ С.В.

**МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ НОВОГО ВІТЧИЗНЯНОГО  
ФУНГІЦИДУ ГРІНЕКС, РК І БЕЗПЕКИ  
ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ НА СОЇ ТА ВИНОГРАДІ**

*Вперше розроблено комплекс методик для контролю якості нового вітчизняного сумішевого фунгіциду Грінекс, РК виробництва ПП «Кемілайн Агро» (Україна) та безпеки його використання в сільському господарстві. В цих методиках застосовані сучасні методи підготовки проб, ідентифікації та кількісного визначення пропамокарбу: селективна екстракція, капілярна газорідинна хроматографія з ПІД, ТІД та МС детектуванням. Методики визначення вмісту діючої речовини (пропамокарбу) у препараті, а також залишкових кількостей у врожаї цільових культур (ягодах винограду, зерні сої) і продуктах переробки (виноградний сік, соєва олія) використані для державних передреєстраційних випробувань, обґрунтування гігієнічних нормативів та регламентів, умов безпечного використання фунгіциду Грінекс, РК в сільському господарстві.*

**Ключові слова:** пропамокарб, газорідинна хроматографія, мас-спектрометрія, фунгіциди, препаративна форма пестицидів, залишкові кількості пестицидів.

*Впервые разработан комплекс методик для контроля качества нового отечественного смесового фунгицида Гринэкс, РК производства ООО «Кемилайн Агро» (Украина) и безопасности его использования в сельском хозяйстве. В этих методиках применены современные методы подготовки проб, идентификации и количественного определения пропамкарба: селективная экстракция, капиллярная газожидкостная хроматография с ПИД, ТИД и МС детектированием. Методики определения содержания действующего вещества (пропамкарба) в препарате, а также остаточных количеств в урожае целевых культур (ягодах винограда, зерне сои) и продуктах переработки (виноградный сок, соевое масло) использованы для государственных предрегистрационных испытаний, обоснования гигиенических нормативов и регламентов, условий безопасного использования фунгицида Гринэкс, РК в сельском хозяйстве.*

**Ключевые слова:** пропамкарб, газожидкостная хроматография, масс-спектрометрия, фунгициды, препаративная форма пестицидов, остаточные количества пестицидов.

*A set of methods for the quality control of the new domestic mixed fungicide Greenex, SC produced by PE "Kemyline Agro" (Ukraine) and the safety of its use in agriculture has been developed for the first time. In these techniques modern methods of sample preparation, identification and quantitative definition of promokarb are applied: selective extraction, capillary gas-liquid chromatography with FID, TID and MS detection. Methods for determination the content of the active substance (propamocarb) in the preparation, as well as its residual amounts in the yield of target crops (grapes, soybeans) and processed products (grape juice, soybean oil) were used for state pre-registration tests, substantiation of hygienic standards and regulations, conditions for the safe use of fungicide Greenex, SC in agriculture.*

**Key words:** Propamocarb, gas-liquid chromatography, mass-spectrometry, pesticides, fungicides, formulation of pesticides, pesticide residues.

## Вступ

В Україні для захисту сільськогосподарських культур та продукції рослинництва від шкідників, хвороб і бур'янів у 2014 році було використано близько 38,0 тис. тонн пестицидів, у тому числі 6,6 тис. тон фунгіцидів [1]. Насичення вітчизняного ринку пестицидів відбувається, переважно, за рахунок імпорту. За даними Державної фіскальної служби України у 2014 році було імпортовано понад 65 тис. тонн засобів захисту рослин на суму близько 5 млрд. доларів США. В Україну пестициди імпортують близько 80 агрохімічних та підприємницьких структур. На вітчизняному ринку доля мультинаціональних компаній – виробників оригінальних препаратів (Bayer, Syngenta, Monsanto, DuPont, BASF тощо) становить близько 39 %, генеричних компаній європейських – 12 % та китайських – 31 %, прямих дистриб'юторів – близько 19 %.

Особливе занепокоєння викликають випадки незаконного потрапляння до України препаратів сумнівної якості (фальсифікатів) та контрафактної продукції, частка яких сягає до 30 % ринку засобів захисту рослин, в той час, як за даними Продовольчої та Сільськогосподарської Організації при Організації Об'єднаних Націй (Food and Agriculture Organization of the United Nation, FAO) у світовому масштабі цей показник складає 7 - 9 % від обсягів продажу.

В зв'язку з викладеним вище, особливо актуальним є налагодження виробництва та впровадження засобів захисту рослин вітчизняного виробника. Обов'язковою умовою їх реєстрації в Україні для безпечного використання в сільському господарстві є обґрунтування необхідних гігієнічних регламентів і нормативів, та, безумовно, методичне забезпечення контролю якості препаративних форм пестицидів (формуляцій) і залишкових кількостей у рослинній сировині та продукції.

В 2017 році в Україні було заявлено на реєстрацію фунгіцид Грінекс, РК (діючі речовини: пропамокарб, 200 г/дм<sup>3</sup> + алюміній фосфонокислий, 400 г/дм<sup>3</sup>) виробництва приватного підприємства «Кемілайн Агро» (Україна), для застосування в агропромисловому секторі на виноградниках та посівах сої. Методи контролю якості препарату, а саме вмісту в ньому діючої речовини (пропамокарбу), а також вмісту її залишкових кількостей у зерні сої та ягодах винограду і продуктах їх переробки, а саме - соєвій олії та виноградному соку, до теперішнього часу відсутні.

Управлінням з харчової безпеки Європи (EFSA - European Food Safety Authority) встановлено MRL (maximum residue levels, максимально допустимий рівень (МДР), вмісту пропамокарбу в ягодах столових та винних сортів винограду, насінні олійних культур та зерні сої на межі кількісного визначення валідованого для рослинних матриць з високим вмістом вологи та зерна аналітичного методу (lower limit of analytical quantification), який становить 0,1 мг/кг. При цьому допустима добова доза (ДДД, ADI - acceptable daily intake) пропамокарбу для людини, згідно з Директивою 91/414/ЕЕС складає 0,244 мг/кг маси тіла на добу [2, 3].

В Україні згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 (з Додатками) ДДД пропамокарбу складає 0,02 мг/кг, але МДР для винограду та зерна сої, а також соєвої олії та виноградного соку до теперішнього часу не встановлені [4].

**Мета роботи:** розробка методів визначення пропамокарбу, однієї з діючих речовини (д. р.) нового сумішевого фунгіциду Грінекс, РК (д. р.: пропамокарб, 200 г/дм<sup>3</sup>+ алюміній фосфонокислий, 400 г/ дм<sup>3</sup>) виробництва ПП «Кемілайн Агро» (Україна) у препаративній формі, в зерні сої та соєвій олії, у ягодах винограду та виноградному соку для забезпечення контролю якості препарату та безпеки його використання в сільському господарстві.

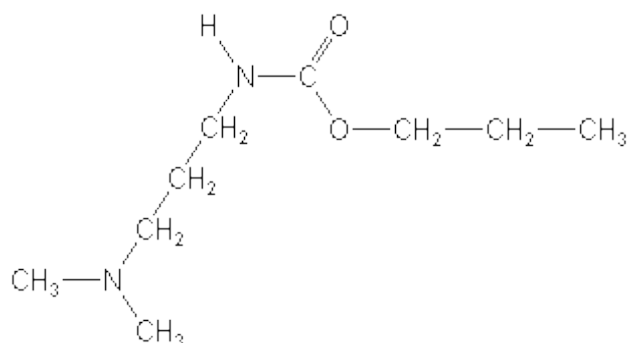
## Об'єкти досліджень

**Пропамокарб** – пропіл 3-(диметиламіно)пропілкарбамат (IUPAC), належить до хімічної групи карбаматів

CAS RN 24579-73-5

Фізико-хімічні властивості [5, 6].

Структурна формула:



Емпірична формула: C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Відносна молекулярна маса: 188,3

Пропамокарб - густа рідина жовтого кольору. Тиск насиченої пари 730 мПа (25 °С), K<sub>o/w</sub> logP= 0,84 (20 °С). Розчинність пропамокарбу у воді при 20 °С становить >900,0 г/дм<sup>3</sup> (рН 7, 20 °С); в н-гексані >883 г/дм<sup>3</sup>, метанолі >933 г/дм<sup>3</sup>, дихлорметані >937 г/дм<sup>3</sup>, толуолі >852 г/дм<sup>3</sup>, ацетоні >921 г/дм<sup>3</sup>, етилацетаті >856 г/дм<sup>3</sup>; рКа= 9,5, сильна основа.

За результатами одного з натурних спостережень при застосуванні пропамокарбу період його напіврозкладу в ґрунті складав 6,44–8,43 днів, в рослинах від 5,00 до 11,46 днів [7].

В дослідях на теплокровних тваринах після введення пропамокарб виявляється у нирках та печінці за 0,75 - 3 години. Період напіввиведення з тканин складає 11 - 26 годин. Встановлено, що його виведення з організму може відбуватися на 91-94% вже протягом 72 годин, при цьому головним чином із сечею (88-92 %) [8].

**Пропамокарб, аналітичний стандарт** (Propamocarb PESTANAL) Reference material (RM) фірми "SIGMA ALDRICH Laborchemikalien GmbH", 99,7±0,5%; стандартні розчини пропамокарбу в метанолі та в н-гексані.

**Фунгіцид Грінекс, РК** (діюча речовина: пропамокарб, 200 г/дм<sup>3</sup> + алюміній фосфоновокислий, 400 г/дм<sup>3</sup>), препаративна форма.

**Матриці, що досліджуються:** ягоди винограду та виноградний сік, зерно сої та соєва олія.

### Методи досліджень, апаратура

Газорідинна хроматографія капілярна та насадкова з використанням газового хроматографа «КРИСТАЛЮКС 4000М» з комп'ютерною програмою NETCHROMWIN (РФ), полум'яно-іонізаційним (ПІД) та термоіонним (ТІД) детекторами.

### Результати та їх обговорення

Експериментально обґрунтовані оптимальні умови підготовки проб до аналізу препаративної форми та цільових матриць, ідентифікації та кількісного визначення пропамокарбу в формуляції та його залишкових кількостей методом газорідинної хроматографії (ГРХ) з додатковим підтвердженням надійності ідентифікації методом газорідинної хромато-мас-спектрометрії (ГРХ-МС).

### **Визначення пропамокарбу у формуляції.**

Методика визначення пропамокарбу у препаративній формі фунгіциду Грінекс, РК ґрунтується на хроматографуванні метанольного розчину проби, ідентифікації та кількісному визначенні пропамокарбу методом газорідної хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором (ГРХ/ПД). Діапазон вимірювань масової частки пропамокарбу 100-500 г/дм<sup>3</sup>.

Визначення пропамокарбу є вибіркоvim у присутності іншої діючої речовини (алюмінію фосфоновокислого) та решти інгредієнтів препаративної форми.

*Підготовка проб.* Відбирають пробу фунгіциду Грінекс, РК після ретельного перемішування ємності, що містить препарат (об'єм зразку не менше за 100 см<sup>3</sup>). Відбирають наважку препарату масою 0,050 (±0,001) г, поміщають у мірну колбу місткістю 10,0 см<sup>3</sup>, розчиняють у метанолі, ретельно перемішують. 1 мкл підготовленого метанольного розчину проби ін'єктують у випаровувач хроматографа. Умови ГРХ аналізу наведено у таблиці 1.

**Таблиця 1**

**Умови визначення пропамокарбу в формуляції методом капілярної ГРХ**

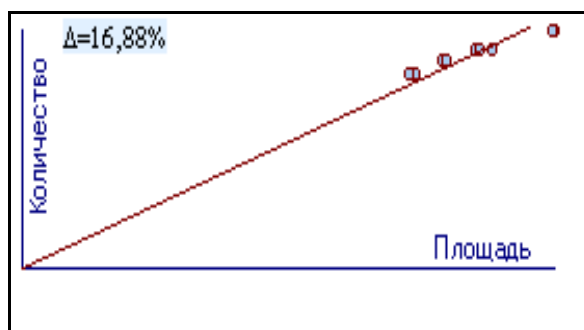
| <b>Умови аналізу</b>  | <b>Характеристика, параметр</b> |
|---|---------------------------------|
| Хроматограф   | «Кристаллюкс-4000 М»            |
| Комп'ютерна програма  | «NETCHROMWIN»                   |
| Детектор  | ПД                              |
| Хроматографічна колонка:  | ZB-WAX капілярна                |
| довжина   | 30 м                            |
| внутрішній діаметр  | 0,32 мм.                        |
| Шар нерухомої фази (100% - поліетиленгліколь)                   | 0,5 мкм                         |
| Температура термостата колонок                                  | 170 °С                          |
| Температура випарника   | 200 °С                          |
| Температура детектора   | 250 °С                          |
| Об'ємна витрата газу-носія (азот ОСЧ) - піддув на колонку       | 30 см <sup>3</sup> /хв          |
| Об'ємна витрата газу-носія (азот ОСЧ) - скидання з випаровувача | 10 см <sup>3</sup> /хв          |
| Розщеплення потоку  | 1 : 4,5                         |
| Вхідний тиск на колонку   | 1 атм                           |
| Об'ємна витрата водню   | 30 см <sup>3</sup> /хв          |
| Об'ємна витрата повітря   | 300 см <sup>3</sup> /хв         |
| Об'єм проби, що вводять у випарник                              | 1 мм <sup>3</sup>               |
| Час утримання пропамокарбу                                      | 4,9 хв.                         |
| Діапазон лінійності детектування                                | 300,0 – 1500,0 нг               |
| Стандартні розчини в метанолі:                                  |                                 |
| основний  | 1500 мкг/ см <sup>3</sup>       |
| градувальні   | 750 та 300 мкг/ см <sup>3</sup> |
| контрольний   | 500 мкг/ см <sup>3</sup>        |

Визначають концентрацію пропамокарбу за градувальною залежністю (рис. 1). Типова хроматограма проби препаративної форми фунгіциду представлена на рис. 2.

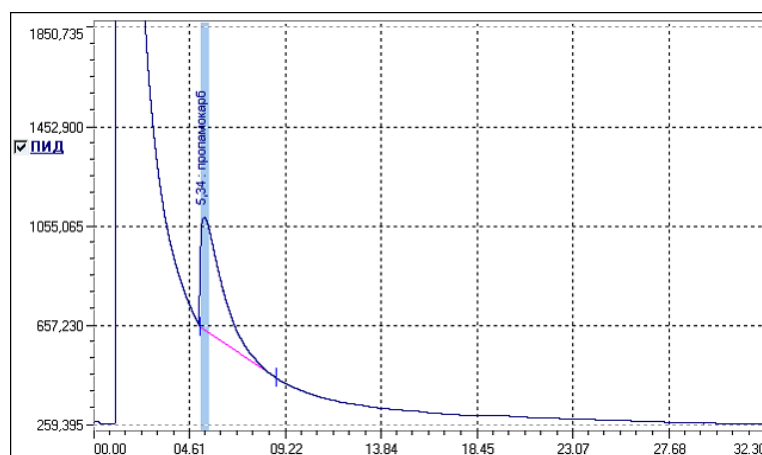
|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| <b>Хроматограф</b> | <b>Кристаллюкс-4000М</b> |
| <b>Речовина №1</b> | <b>пропамокарб</b>       |

### Градування

| № | Концентрація, мкг/см <sup>3</sup> | Об'єм | Площа    | Вибраковування | Похибка. % |
|---|-----------------------------------|-------|----------|----------------|------------|
| 1 | 1500                              | 1     | 545,6117 | НІ             | 7,648843   |
| 2 | 1500                              | 1     | 544,2678 | НІ             | 7,3836924  |
| 3 | 750                               | 1     | 263,5134 | НІ             | 7,7786132  |
| 4 | 750                               | 1     | 218,6475 | НІ             | 23,480264  |
| 5 | 750                               | 1     | 230,6797 | НІ             | 19,269374  |
| 6 | 300                               | 1     | 103,5248 | НІ             | 19,406836  |
| 7 | 300                               | 1     | 105,8727 | НІ             | 22,457957  |
| 8 | 300                               | 1     | 99,0908  | НІ             | 27,425077  |
| 9 | 1500                              | 1     | 538,287  | НІ             | 6,2036843  |



**Рис. 1.** Градувальна залежність площі хроматографічного піку пропамокарбу від масової концентрації для аналізу препаративної форми



**Рис. 2.** Хроматограма розчину препарату «Грінекс, РК» в 10 мл метанолу, 1 мкл

Валідація методики проведена згідно з рекомендаціями СІРАС 3807 (Collaborative International Pesticides Analytical Council - Рада міжнародного співробітництва з аналітичної хімії пестицидів) [9].

Методика забезпечує виконання вимірювань вмісту пропамокарбу в препаративній формі фунгіциду Грінекс, РК в діапазоні від 100 до 500 г/дм<sup>3</sup> з сумарною похибкою вимірювання, яка не перевищує 5% (P=0,95; n=6).

За вимогами Продовольчої та Сільськогосподарської Організації при Організації Об'єднаних Націй та Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я, щодо специфікації засобів захисту рослин для препаратів із заявленим вмістом діючої речовини від 100 г/дм<sup>3</sup> до 250 г/дм<sup>3</sup> допускається відхилення  $\pm 6\%$  від задекларованого вмісту [10].

Таким чином, розроблена методика забезпечує вимірювання масової концентрації пропамокарбу в препаративній формі фунгіциду Грінекс, РК відповідає вимогам СІРАС, ФАО, ВООЗ.

### **Визначення пропамокарбу.**

*Підготовка проб.*

#### Виноград.

Екстракцію пропамокарбу із проб ягід винограду проводять сумішшю ацетонітрил - вода (75+25, об.+об.), очищення екстракту - шляхом перерозподілення аналіту у дихлорметан.

Вилучення пропамокарбу із проб виноградного соку проводять екстракцією дихлорметаном.

#### Соя.

Екстракцію пропамокарбу із проб зерна та олії сої проводять н-гексаном. Екстракт обробляють сумішшю ацетонітрил - вода (75+25, об.+об.), очищення екстракту - шляхом перерозподілення аналіту з ацетонітрилу у дихлорметан.

Кінцевий екстракт концентрують до сухого залишку, який розчиняють в н-гексані. Пропамокарб визначають методом ГРХ з використанням термоіонного детектора (ГРХ/ТІД) в умовах, які викладені у таблиці 2 за градувальною залежністю, що представлена на рисунку 3.

**Таблиця 2**

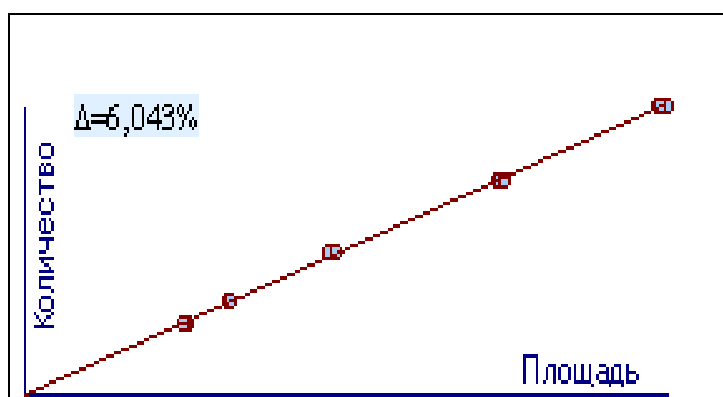
### **Умови визначення пропамокарбу ГРХ/ТІД**

| <b>Умови аналізу</b>                  | <b>Характеристика, параметр</b>      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Хроматограф                           | «Кристаллюкс-4000 М»                 |
| Комп'ютерна програма                  | «NETCHROMWIN»                        |
| Детектор                              | ТІД                                  |
| Хроматографічна колонка:              | насадкова                            |
| довжина                               | 3 м                                  |
| внутрішній діаметр                    | 3 мм                                 |
| нерухома фаза                         | Carbowax 20M, 15%                    |
| інертний носій                        | Хроматон N-AW-DMCS,<br>0,1-0,125 мм  |
| Температура термостата колонок        | 200 °С                               |
| Температура випарника                 | 230 °С                               |
| Температура детектора                 | 280 °С                               |
| Об'ємна витрата газу-носія (азот ОСЧ) | 30 см <sup>3</sup> /хв               |
| Об'ємна витрата водню                 | 12 см <sup>3</sup> /хв               |
| Об'ємна витрата повітря               | 180 см <sup>3</sup> /хв              |
| Об'єм проби, що вводять у випарник    | 5 мкл                                |
| Час утримання пропамокарбу            | 11,2 хв.                             |
| Діапазон лінійності детектування      | 0,3 – 300 нг                         |
| Стандартні розчини в н-гексані:       |                                      |
| основний                              | 300 мкг/ см <sup>3</sup>             |
| градувальні                           | 30, 3, 0,6, 0,3 мкг/ см <sup>3</sup> |
| контрольний                           | 1,5 мкг/ см <sup>3</sup>             |

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| <b>Хроматограф</b> | <b>Кристаллюкс-4000М</b> |
| <b>Речовина №1</b> | <b>пропамокарб</b>       |

**Градування**

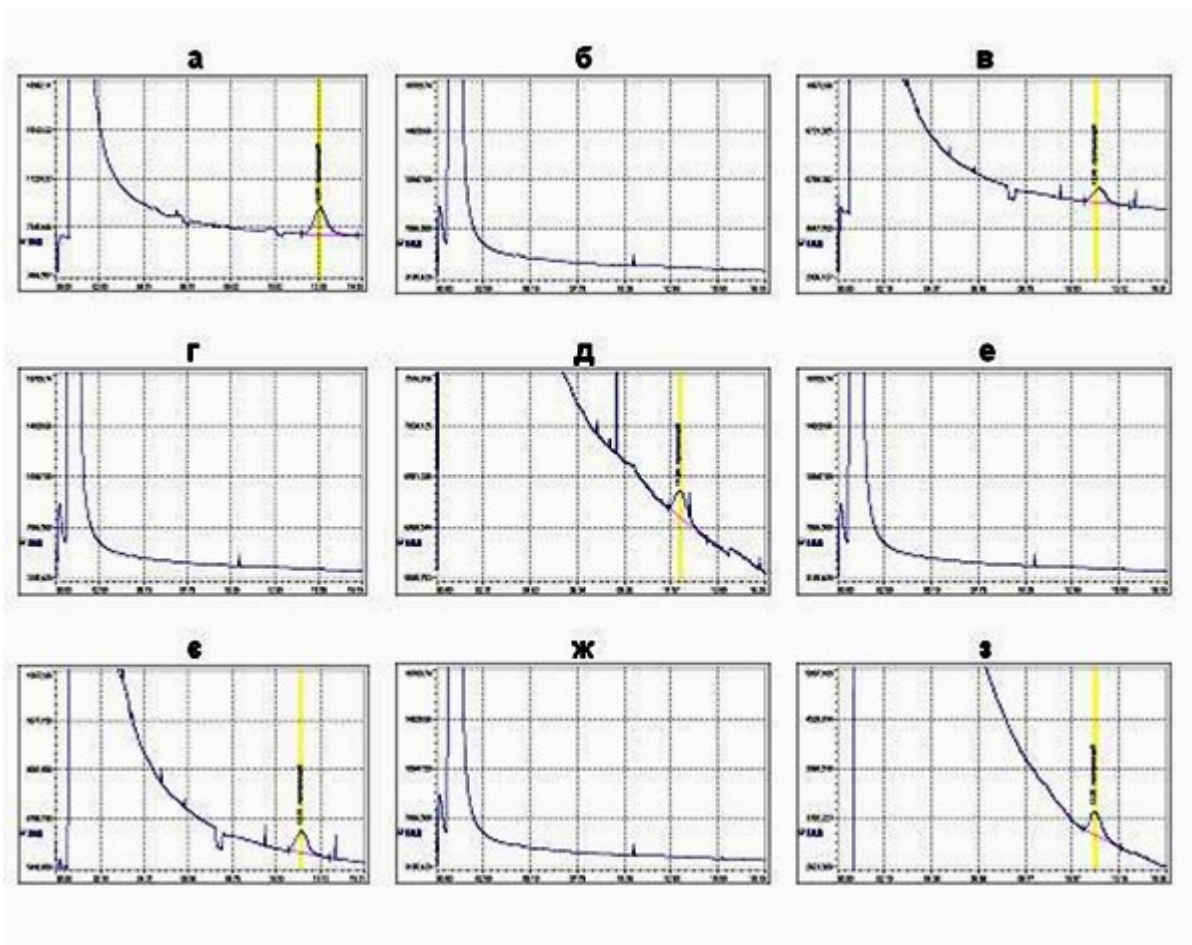
| №  | Концентрація, мкг/см <sup>3</sup> | Об'єм | Площа  | Вибраковування | Похибка, %  |
|----|-----------------------------------|-------|--------|----------------|-------------|
| 1  | 300                               | 1     | 1653,2 | НІ             | 5,5341944   |
| 2  | 300                               | 1     | 1860,4 | НІ             | 6,305459    |
| 3  | 300                               | 1     | 1723,9 | НІ             | 1,4943126   |
| 4  | 30                                | 1     | 167    | НІ             | 4,5742225   |
| 5  | 30                                | 1     | 173,91 | НІ             | 0,62576664  |
| 6  | 30                                | 1     | 183,27 | НІ             | 4,7226482   |
| 7  | 3                                 | 1     | 15,1   | НІ             | 13,716812   |
| 8  | 3                                 | 1     | 14,94  | НІ             | 14,631071   |
| 9  | 3                                 | 1     | 16,905 | НІ             | 3,4028282   |
| 10 | 0,3                               | 1     | 2,01   | НІ             | 14,85378    |
| 11 | 0,3                               | 1     | 1,95   | НІ             | 11,425309   |
| 12 | 0,3                               | 1     | 1,87   | НІ             | 6,8540144   |
| 13 | 0,6                               | 1     | 3,65   | НІ             | 1,9742986   |
| 14 | 0,6                               | 1     | 3,72   | НІ             | 0,094353632 |
| 15 | 0,6                               | 1     | 3,74   | НІ             | 0,4427735   |



**Рис. 3.** Градувальна залежність площі хроматографічного піку пропамокарбу від масової концентрації.

На рисунку 4 наведено типові хроматограми стандартного розчину пропамокарбу, контрольних проб ягід винограду та виноградного соку, зерна сої та соєвої олії, а також модельних з внесенням пропамокарбу.

Валідацію методик проведено згідно з рекомендаціями SANTE/11813 [11] з врахуванням вітчизняних вимог до норм точності і правильності вимірювань при здійсненні контролю за вмістом хімічних речовин в продовольчій сировині, продуктах харчування і об'єктах довкілля [12]. В таблиці 3 наведено отримані за результатами валідації метрологічні характеристики розроблених методик визначення пропамокарбу ( $P = 0,95, n = 15$ ).



**Рис. 4.** Хроматограми пропамокарбу в досліджуваних об'єктах:

- а. Хроматограма стандартного розчину пропамокарбу в н-гексані з концентрацією 1 мкг/мл.
- б. Хроматограма контрольної проби винограду (50 г) .
- в. Хроматограма модельної проби винограду (50 г) з внесенням 0,5 мкг пропамокарбу.
- г. Хроматограма контрольної проби виноградного соку (100 г) .
- д. Хроматограма модельної проби виноградного соку (100 г) з внесенням 0,5 мкг пропамокарбу.
- е. Хроматограма контрольної проби зерна сої (10 г).
- є. Хроматограма модельної проби зерна сої (10 г) з внесенням 1 мкг пропамокарбу.
- ж. Хроматограма контрольної проби соєвої олії (10 г).
- з. Хроматограма модельної проби соєвої олії (10 г) з внесенням 1 мкг пропамокарбу.



Таблиця 3

**Метрологічні характеристики методик визначення пропамокарбу у винограді та виноградному соку, зерні сої та соєвій олії методом газорідинної хроматографії**

| Метрологічний показник                 | Матриця     |             |           |           |
|--|-------------|-------------|-----------|-----------|
|  | виноград    |             | соя       |           |
|  | ягоди       | сік         | зерно     | олія      |
| Межа кількісного визначення, мг/кг     | 0,005       | 0,005       | 0,1       | 0,1       |
| Діапазон вимірювань, мг/кг             | 0,005 - 1,0 | 0,005 - 1,0 | 0,1 - 1,0 | 0,1 - 1,0 |
| Середнє значення визначення, R, %      | 79,6 %      | 79,8 %      | 80,8%     | 79,6 %    |
| Стандартне відхилення ( $n=12$ ), S, % | 2,78        | 2,42        | 1,90      | 1,09      |
| Довірчий інтервал, $\pm\%$             | 0,99        | 0,87        | 0,69      | 0,39      |

Визначення пропамокарбу є вибіркоким у присутності інших компонентів препаративної форми фунгіциду, а також стійких забруднювачів доквілля, зокрема, хлорорганічних сполук.

Для ідентифікації пропамокарбу може бути використаний метод газорідинної хромато-мас-спектрометрії.

#### Методи досліджень, апаратура

Газорідинна хромато-мас-спектрометрія з використанням газового хромато-мас-спектрометра «CLARUS 600 T» фірми «Perkin Elmer» (США) з комп'ютерною програмою «TurboMass» та пошуковою базою даних мас-спектрів молекул органічних сполук «NIST 2011».

Хроматографічна капілярна колонка «Elite-5MS» (5%-феніл-95%-метилполісілоксан), довжина 30 м, внутрішній діаметр 250 мкм, шар нерухомої фази - 0,25 мкм (фірми «PerkinElmer», США).

#### Умови хроматографічного аналізу пропамокарбу методом газорідинної хромато-мас-спектрометрії

Температурний режим аналізу наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

#### Температурний режим хромато-мас-спектрометричного аналізу

| Температурний режим | Швидкість зміни температури, °C/хв. | Кінцева температура, °C | Час утримання, хв. |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| Початковий          | 0.0                                 | 50                      | 3,92               |
| 1.                  | 10.0                                | 280                     | 6,00               |

Об'ємна витрата газу-носія (гелій) .....20 см<sup>3</sup>/хв.

Реєстрацію мас-спектрів проводять в режимі іонізації молекул електронним ударом з енергією електронів 70 еВ з використанням режиму реєстрації позитивних однозарядних іонів (E1+). Час сканування становить 0.2 сек. з паузою між скануваннями 0,01 с. Кількість сканувань на один усереднений мас-спектр складає 10<sup>6</sup>. Іони досліджуваних молекул фіксують в діапазоні мас 45 ÷ 450 m/z. Залишковий тиск в камері іонізації становить ~ 8,6 × 10<sup>-6</sup> Температура джерела іонів становить 300 °C. Температура шлюзу становить 280 °C.

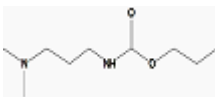
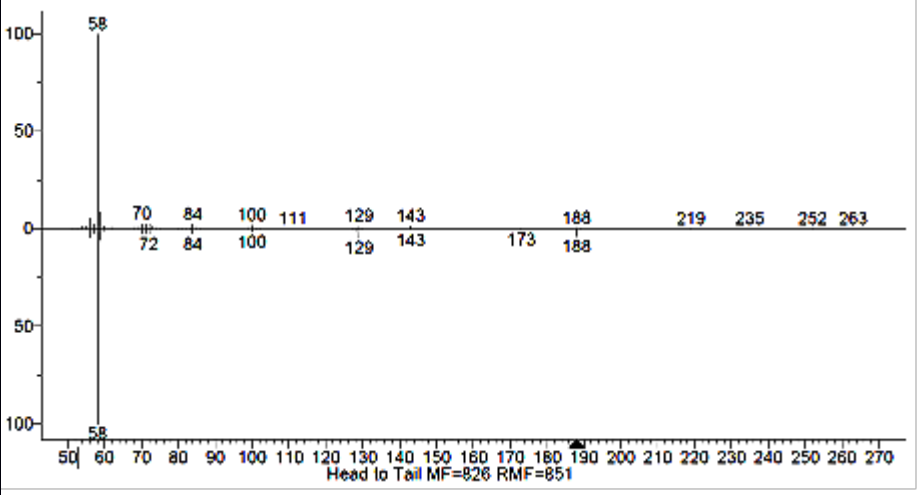
Загальна тривалість реєстрації становить 32,92 хв.

## Мас-спектрометричні характеристики

Результати ідентифікації речовини за мас-спектром числовими методами NIST2008, наведені в таблиці 5. За критерій відбору характерних іонів досліджуваної речовини обирали найбільшу інтенсивність іонного піка.

Таблиця 5

### Ідентифікація пропамокарбу

| Речовина  | Формула   | Структура   | Час утримання, СЕК. | Відношення, m/z | Відносна інтенсив., % |
|---|---|---|---------------------|-----------------|-----------------------|
| Пропамокарб   | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                        |  | 714                 | 188             | 99.9                  |
|   |   |   |                     | 84              | 2.6                   |
|   |   |   |                     | 129             | 4.7                   |
| 1. Порівняльний мас-спектр. Вверх від осі абсцис відкладені експериментальні іонні піки, вниз – піки еталонного мас-спектра бази даних NIST2008 |  |   |                     |                 |                       |

## Висновки

Розроблено комплекс селективних методик для контролю якості нового вітчизняного сумішевого фунгіциду Грінекс, РК виробництва ПП «Кемілайн Агро» (Україна) та безпеки його використання в сільському господарстві, які відповідають міжнародним та вітчизняним сучасним вимогам. Методики валідовано згідно з вимогами СІРАС (Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations) та ЄС (SANTE/11813/2017, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed).

Методики визначення вмісту діючої речовини у препараті, а також залишкових кількостей в урожаї винограду та сої, продуктах його переробки (виноградний сік, соєва олія) були використані для проведення державних передреєстраційних випробувань, обґрунтування гігієнічних нормативів та регламентів, умов безпечного використання фунгіциду Грінекс, РК для захисту винограду та сої.

Методику контролю вмісту пропамокарбу в формуляції включено до технічних умов на препарат Грінекс, РК [13].

## **ЛІТЕРАТУРА**

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році. Міністерство екології та природних ресурсів України. Київ, 2016. 350 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.
3. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for propanoic acid according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. European Food Safety Authority. *EFSA Journal*. 2013. 11(4):3214. 72 p. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3214>
4. Державні санітарні правила та норми ДСанПіН 8.8.1.2.3.4.- 000-2001. Допустимі норми, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті. Міністерство охорони здоров'я України, Головне санітарно-епідеміологічне управління. Київ, 2001. 244 с.
5. The Pesticide Manual: Twelfth Edition. Version 2.1. The British Crop Protection Council, London, 2001, 1190 p.
6. PPDB: Pesticide Properties Data Dfse. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>
7. ChunweiWang, YanWang, Jie Gao, Yuncheng Xu, Lili Cui. Dissipation and residues determination of propanoic acid in ginseng and soil by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Environ Monit Assess*. 2014. 186. 5327–5336, <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3781-y>
8. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance propanoic acid: finalised 12 May 2006. *EFSA Scientific Report*. 2006. 78. 80 p. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.78r>
9. Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations. CIPAC 3807. 11 p. <https://cipac.org/images/pdf/validat.pdf>
10. Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides: First edition - third revision. Pesticide specification. Rome. 2016. 306 p. <http://www.fao.org/3/a-i5713e.pdf>
11. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2017. 42 p. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)
12. Про використання норм точності і правильності вимірювань при здійсненні контролю за вмістом хімічних речовин в продовольчій сировині, продуктах харчування і об'єктах довкілля і відповідності між величинами МДР і ГДК та границями аналітичного визначення хімічних речовин: Постанова МОЗ України від 20.04.1999 р. № 20.
13. Технічні Умови. ТУ У 20.2-31052661-015:2018. ГРІНЕКС - фунгіцид. ПП «КЕМИЛАН АГРО». 2018. 27 с.

## **REFERENCES**

1. Natsionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ukrayini u 2014 rotsi. Ministerstvo ekolohiyi ta pryrodnykh resursiv Ukrayiny. Kyiv, 2016. 350 s.
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.
3. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for propanoic acid according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. European Food Safety Authority. *EFSA Journal*. 2013. 11(4):3214. 72 p. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3214>

4. Derzhavni sanitarni pravyla ta normy DSanPiN 8.8.1.2.3.4.- 000-2001. Dopustymi normy, kontsentratsiyi, kilkosti ta rivni vmistu pestytsydiv u silskohospodarskiy syrovyni, kharchovykh produktakh, povitri robochoyi zony, atmosfernomu povitri, vodi vodoymyshch, grunti. Ministerstvo okhorony zdorovya Ukrayiny, Holovne sanitarno-epidemiolohichne upravlinnya. Kyiv, 2001. 244 s.
5. The Pesticide Manual: Twelfth Edition. Version 2.1. The British Crop Protection Council, London, 2001, 1190 p.
6. PPDB: Pesticide Properties Data Dfse. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>
7. ChunweiWang, YanWang, Jie Gao, Yuncheng Xu, Lili Cui. Dissipation and residues determination of propamocarb in ginseng and soil by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Environ Monit Assess.* 2014. 186. 5327–5336. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3781-y>
8. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance propamocarb: finalised 12 May 2006. *EFSA Scientific Report.* 2006. 78. 80 p. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.78r>
9. Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations. CIPAC 3807. 11 p. <https://cipac.org/images/pdf/validat.pdf>
10. Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides: First edition - third revision. Pesticide specification. Rome. 2016. 306 p. <http://www.fao.org/3/a-i5713e.pdf>
11. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2017. 42 p. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)
12. Pro vykorystannya norm tochnosti i pravylnosti vymiryuvan pry zdiysnenni kontrolyu za vmistom khimichnykh rehovyn v prodovolchiy syrovyni, produktakh kharchuvannya i obyektakh dovkilliya i vidpovidnosti mizh velychynamy MDR i HDK ta hranytsyamy analitychnoho vyznachennya khimichnykh rehovyn: Postanova MOZ Ukrayiny vid 20.04.1999 r. No 20.
13. Tekhnichni Umovy. TU U 20.2-31052661-015:2018. HRINEKS - funhitsyd. PP «KEMYLAYN AHRO». 2018. 27 s.

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

*Надійшло до редакції 12 грудня 2019 р.*