

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

УДК 632.952.028:631.421.2

<https://doi.org/10.47612/0135-3705-2021-45-245-256>

А.В. Быковский

РУП «Институт защиты растений», аг. Прилуки, Минский р-н

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПИРИМЕТАНИЛА, ДИФЕНОКОНАЗОЛА И ФЛУОПИРАМА В ВОДЕ И ПОЧВЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дата поступления статьи в редакцию: 18.05.2021

Рецензент: канд. биол. наук Войтка Д.В.

Аннотация. Разработаны методики совместного определения флуопирама, дифеноконазола и пириметанила в воде и почве с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии, а полученные данные по валидации свидетельствуют о применимости методик по прямому назначению, вследствие чего они могут быть использованы для повседневной практики как для совместного, так и раздельного определения остаточных количеств перечисленных фунгицидов в воде и почве.

Ключевые слова: фунгицид, пириметанил, дифеноконазол, флуопирам, остаточные количества, вода, почва, ПДК, методика определения, степень извлечения, валидация, разработка метода.

Введение. В рамках исследования кумуляции и миграции персистентных пестицидов в яблоневых садах интенсивного типа, возникла необходимость проведения анализов образцов воды и почвы, отобранных в промышленном саду РУП «Толочинский консервный завод» на содержание остаточных количеств пестицидов. В указанном хозяйстве на протяжении одиннадцати лет с 2009-го по 2019-й год включительно, применялись препараты, в состав которых входили пириметанил, флуопирам и дифеноконазол. Задачей было определить микроколичества указанных действующих веществ в образцах почвы сада и воды технических водоемов, расположенных на его территории как в начале вегетационного сезона 2019-го года, так и в конце для проверки

накопления или миграции действующих веществ средств защиты растений в период их применения.

Поскольку отсутствует утвержденная методика определения остаточных количеств дифеноконазола в почве, а методики определения остаточных количеств флуопирама и пириметанила в воде и почве являются устаревшими, использующими архаичные подходы к пробоподготовке с неоправданно большим расходом реактивов по современным меркам, аналитическая часть определения согласно им проводится с использованием морально устаревшего оборудования, а также отсутствует универсальный метод одновременного определения перечисленных выше веществ, возникла задача разработки и, соответственно, валидации универсального метода для их одновременного определения в воде и почве.

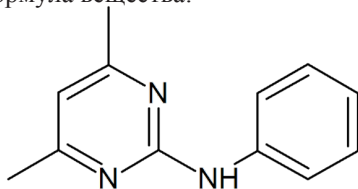
Работе по валидации предшествует этап разработки метода, который может включать в себя различное оборудование и персонал и принимать различные формы. С одной стороны, это может быть адаптация уже существующего метода путем внесения незначительных в него изменений, чтобы он подходил для нового применения. Например, метод определения дельтаметрина в яблоках может быть адаптирован для определения в них бифентрина. Таким образом матрица остается той же, а оба определяемых вещества во много схожи по физико-химическим свойствам и относятся к группе пиретроидов. В подобном случае вполне вероятно, что те же принципы экстракции, очистки и количественной оценки, применяемые для определения дельтаметрина в яблоках, будут применимы и для бифентрина. С другой стороны, адаптация метода определения бифентрина в масле рапса для определения его в яблоках может быть не самой лучшей идеей из-за кардинального физического различия испытываемых матриц. В таком случае лучшим начальным решением была бы попытка адаптации метода определения иных пестицидов в яблоках для определения бифентрина в них.

Другим наиболее экстремальным подходом является разработка метода с чистого листа. В таком случае химик, как правило, начинает работу с пары схематичных идей и применяет свой опыт и знания для разработки подходящего метода. Такой подход безусловно предполагает больший объем работы и большую степень неуверенности в том, что финальный метод будет успешным. Для такого подхода нет ничего необычного в апробировании нескольких идей и подходов одновременно с целью выявить наиболее подходящий из них.

Объекты и методы исследований.

Пириметанил относится к химическому классу веществ анилинпиримидиновой группы и является фунгицидом широкого спектра действия.

Структурная формула вещества:

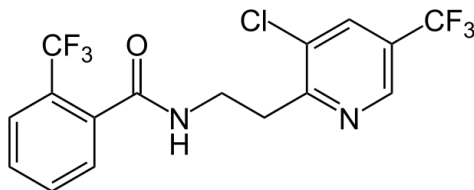


Применяется препарат в период вегетации. Метаболизм пириметанила идёт более медленно в плодах и корнях растений, в воде не образует каких-либо значимых метаболитов. Пириметанил не является веществом с умеренной летучестью. В рекомендованных нормах применения не обладает фитотоксичностью по отношению к культурам, на которых он применяется.

Химическое название пириметанила (по ИЮПАК – N-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)анилин. Эмпирическая формула – $C_{12}H_{13}N_3$. Молекулярная масса: – 199,11 г/моль. Кристаллический порошок бежевого цвета без запаха. Не проявляет способности к быстрому биоразложению, гидролитически стабилен в нейтральной, щелочной и кислой средах. Температура плавления – 96,3 °С. Логарифм коэффициента распределения н-октанол/вода при 25 °С – $LgP_{ow} = 2,84$. Растворимость в воде – 110 мг/л. Растворимость (мг/л) в гексане 23700, ацетоне 388800, этилацетате 616900. Является слабым основанием: $pK_a = 3,52$ [1].

Флуопирам является ограниченно системным фунгицидом и применяется для обработки вегетирующих растений. Препарат группы пиридинилэтилбензамидов.

Структурная формула вещества:

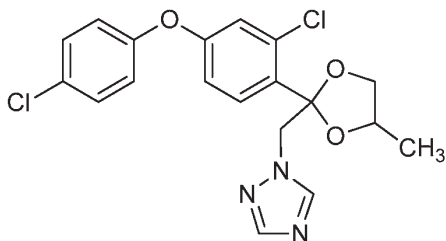


Химическое название флупирама – N-{2-[3-хлор-5(трифторметил)пиридин-2-ил]этил}-2-(трифторметил)бензамид. Эмпирическая формула – $C_{16}H_{11}ClF_6N_2O$. Молекулярная масса – 396,7 г/моль. Белый порошок без запаха. Температура плавления – 117,5 °С. Логарифм коэффициента распределения н-октанол/вода при 25 °С – $LgP_{ow} = 3,3$. Растворимость в воде – 16 мг/л. Растворимость (мг/л) в н-гептане 660, ацетоне 250000, дихлорметан – 250000. Не диссоциирует [2].

Дифеноконазол – синтетический системный фунгицид широкого спектра действия из класса триазолов. Обладает специфичной

активностью против мучнистой росы, парши яблони и болезней косточковых, а также против корневых гнилей и плесневения семян [3].

Структурная формула вещества:



Химическое название дифеноконазола по ИЮПАК – 3-хлор-4-((2RS,4RS;2RS,4SR)-4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-1,3-диоксан-2-ил)фенил 4-хлорфеновый эфир. Представляет собой кристаллическое вещество от белого до светло-желтого цвета. Эмпирическая формула – $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$, молекулярная масса – 406,26 г/моль. Температура плавления: – 82,5 °С, температура кипения – 101 °С. Давление паров при 25 °С – $3,3 \times 10^{-5}$ МПа. Логарифм коэффициента распределения н-октанол/вода при 25 °С – $LgP_{ow} = 4,36$. Растворимость в воде – 15 мг/л. Растворимость (мг/л) в этаноле – 330000, ацетоне – 610000, гексане – 3400. Сильная кислота – $pK_a = 1,07$.

Результаты и их обсуждение. Поэтапная проверка подходов к экстракции и очистке, подбираемых на основании опыта и знаний, для одновременного определения трех веществ, принадлежащих к различным химическим группам, позволила выявить те из них, которые при практическом применении и их комбинировании дали удовлетворительный результат для дальнейшей его проверки.

Методы основаны на экстракции действующих веществ средств защиты органическими растворителями. Для экстракции фунгицидов из почвы в качестве экстрагента используется ацетонитрил, из воды – хлороформ. Полученные экстракты упариваются досуха и подвергаются очистке путем распределения между двумя несмешивающимися растворителями взятых в крайне малых объемах и дополнительной очистке полученного экстракта на колонке с силикагелем с последующим упариванием и растворением сухого остатка в 30 % водном ацетонитриле. Объемы и массы растворителей и расходных материалов, используемых для очистки, не превышают 1 грамма или миллилитра.

Принцип метода

Для проведения детектирования использовался высокоэффективный жидкостный хроматограф Agilent (Hewlett Packard) 1100 с колонкой Kinetex EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм производства Phenomenex, оснащенный диодно-матричным детектором, позволяющим одновременно фиксировать до 5 различных длин волн и обладающий

возможностью программного переключения фиксируемых длин волн в процессе анализа и идентификации веществ по спектрам поглощения. Идентификация веществ проводится по времени удерживания и на длинах волн для пириметанила – 314 нм, для флупирама – 254 нм, для дифеноконазола 210 нм с референсной длиной волны 228 нм.

Таблица 1 – Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы.

Средства измерения, устройства, реактивы	Производитель, ГОСТ
Ацетонитрил	HPLC Gradient Grade
Вода деионизованная	ГОСТ 6709-72
Спирт этиловый ректификованный	СТБ 1334-2003
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233-77
Хлороформ стабилизированный, х.ч.	ТУ 2631-026-78119972-2010
Фильтры тефлоновые для ВЭЖХ с диаметром пор 0,2 мкм	Agilent Technologies
Силикагель	Merck Silica gel 60 for column chromatography
Пириметанил стандартный образец 99,5%	Bayer CropScience
Флуопирам стандартный образец 99,4%	Bayer CropScience
Дифеноконазол стандартный образец 96,3%	Syngenta
Высокоэффективный жидкостной хроматограф “HP 1100” с диодно-матричным детектором	Agilent Technologies
Шприц для ввода образцов в жидкостной хроматограф на 50 мкл.	Agilent Technologies
Дозаторы Transferpette (0,5-5 мл, 0,1-1 мл)	
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, и 5 мл	ГОСТ 20292-74Е
Весы аналитические МВ 210-А	Сартorius
Весы лабораторные ВЛА-200г.-М	ГОСТ 19401-74
Колбы мерные 250 мл, 1 л	ГОСТ 25336-82
Колбы мерные 1 л	ГОСТ 1770-74
Хроматографическая колонка KINETEX EVO, стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная фазой C18 с размером частиц 2,6 мкм	Производство Phenomenex
Вакуумный насос EDWARDS E2M1.5	
Роторный испаритель IKA RV 10	
Баня водяная IKA HB 10 basic	
Центрифуга лабораторная медицинская BIOSAN LMC-3000	
Мельница лабораторная электрическая	
Центрифужные полипропиленовые пробирки с закручивающейся крышкой, объемом 50 мл	
Центрифужные полипропиленовые пробирки с закручивающейся крышкой, объемом 15 мл	
Колбы остродонные вместимостью 50 мл	ГОСТ 1770-74
Система подготовки воды Direct-Q 3 UV System (Millipore)	

Отбор проб

Для анализа воды отбирают не менее двух литров воды в соответствии с требованиями СТБ ГОСТ Р 51592-2001 «Вода. Общие требования к отбору проб»; «Инструкции по отбору проб для анализа сточных и поверхностных вод», утвержденной Первым заместителем председателя Государственного комитета Республики Беларусь по экологии 16 февраля 1994 г. Пробы воды хранят при температуре не выше +4 °С в течение 3-х суток, при температуре –18 °С в течение двух недель. Перед анализом пробы фильтруют через неплотный бумажный фильтр.

Для анализа почвы отбирают не менее 1 кг почвы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при температуре от +4 °С до +6 °С не более двух недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при –18 °С. Перед анализом пробы почвы просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Приготовление маточных растворов действующих веществ с концентрацией 100 мкг/см³.

Основной стандартный раствор пириметанила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01005 г эталонного вещества, с чистотой 99,5% д.в. в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Основной стандартный раствор флуопирама с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01006 г эталонного вещества, с чистотой 99,4% д.в. в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Основной стандартный раствор дифеноконазола с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01038 г эталонного вещества, с чистотой 96,3% д.в. в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Растворы хранят в холодильнике при температуре +4 °С не более месяца.

Приготовление рабочих растворов.

Рабочий раствор смеси пириметанила, дифеноконазола и флуопирама с концентрацией каждого из веществ 10 мкг/мл в водном ацетонитриле с содержанием ацетонитрила 30 % готовят из маточных растворов. С помощью мерной пипетки отбирают по 1 мл каждого из маточных растворов и переносят в одну пробирку с притертой пробкой объемом не менее 10 мл. В пробирку с помощью мерной пипетки вносят 7 мл деионизованной воды. Смесь перемешивают, хранят в холодильнике при температуре +4 °С.

Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 мкг/мл готовят из рабочего раствора соответствующим последовательным разбавлением смесью ацетонитрил:вода в соотношении 3:7 (по объему). Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре +4 °С.

Построение калибровочных графиков.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации вещества в каждом градуировочном растворе, устанавливают по двум сериям. Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз.

Градуировочный график представляет собой линейную зависимость площади пика от массовой концентрации в линейном диапазоне детектирования и имеет вид .

Градуировку проводят не реже, чем 1 раз в квартал, а также после ремонта оборудования, при смене колонки, реактивов и иных вспомогательных материалов.

Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов.

В стеклянную колонку или медицинский шприц внутренним диаметром 1,5 см с помещенным на дно ватным тампоном, предварительно закрыв сливной конец, наливают 15 мл стабилизированного этиловым спиртом (в массовом соотношении 1%) хлороформа. В хлороформ медленно всыпают 1 г силикагеля для колоночной хроматографии так, чтобы хлороформ вытеснил воздух из пор силикагеля. Дают растворителю стечь. Колонка готова к использованию.

Проведение определения остаточных количеств в почве.

Экстракция. Навеску предварительно просеянной пробы почвы массой 10 г помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой вместимостью 50 см³ добавляют 3 г кристаллического хлорида натрия и 40 мл ацетонитрила. Пробирку интенсивно встряхивают в течение 2 минут, затем помещают в центрифугу и центрифугируют в течение 3 минут при 3000 оборотах. После центрифугирования отбирают аликвоту объемом 30 см³ из верхнего надосадочного ацетонитрильного слоя и переносят ее в остродонную колбу вместимостью 50 см³ для упаривания. Экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

Очистка экстракта. К сухому остатку в колбу добавляют 1 см³ деионизованной воды и 1 см³ хлороформа. Колбу закрывают пробкой для предотвращения проливания смеси и жидкой фазой, ополаскивают стенки колбы, активно встряхивая в течение 30 секунд. Колбу оставляют на некоторое время до расслоения несмешивающихся жидких фаз. Нижнюю хлороформную фазу отбирают с помощью дозатора объемом 1 см³ со сменными наконечниками и количественно переносят на колонку с силикагелем для очистки экстрактов подготовленную ранее, не допуская попадания воды на нее. Процедуру повторяют дважды, каждый раз нанося нижнюю хлороформную фазу на ту же колонку. Колонку промывают 30 мл хлороформа, стабилизированного этиловым спиртом (1% по массе), элюат собирают в другую остродонную колбу. Далее со-

бранный элюат упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Сухой остаток, полученный после упаривания, растворяют в 30% водном ацетонитриле.

Проведение определения остаточных количеств в воде.

Экстракция. Пробу предварительно отфильтрованной воды объемом 400 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³. Затем проводят экстракцию 50 см³ хлороформа в течение 2-х минут. После полного разделения фаз нижний слой хлороформа сливают в круглодонную колбу для упаривания экстрактов вместимостью 250 см³ через воронку, в которую помещен бумажный фильтр «черная лента» с 12 г безводного сульфата натрия. Экстракцию повторяют еще раз, экстракт сливают через ту же воронку. После сульфат натрия на фильтре воронки промывают еще 20 мл хлороформа, экстракты объединяют и упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема 10 мл, переносят в остродонную колбу объемом 50 мл, стенки круглодонной колбы обмывают 5 мл хлороформа и смыв переносят в ту же остродонную колбу. Экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе.

Очистка экстракта. Сухой остаток, полученный после упаривания экстрактов, растворяют в хлороформе. В остродонную колбу добавляют 1 мл стабилизированного спиртом хлороформа, обмывают стенки и хлороформ переносят с помощью ручного дозатора (объемом 1 мл) со сменными насадками на подготовленную ранее колонку с силикагелем. Процедуру повторяют дважды, каждый раз нанося смыв на ту же колонку. Колонку промывают 30 мл хлороформа, стабилизированного этиловым спиртом (1 % по массе), элюат собирают в другую остродонную колбу. Далее собранный элюат упаривают на ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Сухой остаток, полученный после упаривания, растворяют в 30% водном ацетонитриле.

Проведение измерений и условия хроматографирования.

Измерения проводят на жидкостном хроматографе типа “HP 1100” (“HEWLETT PACKARD”) или аналогичном с диодно-матричным детектором и программным обеспечением HP ChemStation или аналогичным при условиях хроматографирования, указанных в таблице 2 настоящей методики. Хроматографическая колонка KINETEX EVO, стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная фазой C18 с размером частиц 2,6 мкм и диаметром пор 100 Å. Температура колонки: 35 °С. Время анализа: – 40 мин. Скорость потока – 0,12 мл/мин. Подвижная фаза: – градиентное элюирование.

Каждый раствор хроматографируют не менее двух раз. Предварительно хроматографируют контрольную пробу.

Идентификацию пиков проводят по времени удерживания, которое устанавливают при хроматографировании градуировочных растворов.

Таблица 2 – Параметры градиентного элюирования

t, min	A (с), %	B (с), %
0	30	70
23	30	70
23,1	90	10
33	90	10
40	30	70

Определение остаточных количеств пириметанила проводят на длине волны 314 нм (время выхода – 10,2 мин), дифенокназола – 210 нм с референсной длиной волны 228 нм (время выхода – 22,55 мин), флуопирама – 270 нм (время выхода – 20,8 мин).

Объем петли инжектора – 20 мкл

Обработка и вычисление результатов.

Вода.

Содержание действующего вещества в анализируемой пробе воды (X, мг/л) рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{экстр}} \times V_{\text{экстр}}}{V_{\text{пр}} \times \gamma}, \quad (1)$$

где $C_{\text{экстр}}$ – концентрация действующего вещества в экстракте, определяемая программным обеспечением хроматографа, мкг/мл; $V_{\text{экстр}}$ – конечный объем экстракта анализируемой пробы перед введением в хроматограф, мл; $V_{\text{пр}}$ – объем анализируемой пробы, мл; γ – степень извлечения, определяемая сравнением контрольного образца с образцом с внесением известного количества действующего вещества, в относительных единицах.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений $\bar{X}$:

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2}, \quad (2)$$

где X_1 и X_2 – значения первого и второго параллельного измерений.

Почва.

Содержание действующего вещества в анализируемой пробе почвы (X, мг/кг) рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{экстр}} \times V_{\text{экстр}}}{K_{\text{ал}} \times m_{\text{пр}} \times \gamma}, \quad (3)$$

где $C_{\text{экстр}}$ – концентрация действующего вещества в экстракте, определяемая программным обеспечением хроматографа, мкг/мл; $V_{\text{экстр}}$ – конечный объем экстракта анализируемой пробы перед введением в хроматограф, мл; $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г; γ – степень

извлечения, определяемая сравнением контрольного образца с образцом с внесением известного количества вещества, в относительных единицах; $K_{\text{ал}}$ – коэффициент, учитывающий отбор аликвоты ацетонитрильного слоя на стадии экстракции.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений $\bar{X}$:

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2}, \quad (4)$$

где X_1 и X_2 – значения первого и второго параллельного измерений.

Валидация разработанных методов позволила установить нижний предел детектирования (LOD), нижний предел количественного определения (LOQ), среднюю степень извлечения для диапазона определяемых концентраций как характеристику точности и относительное стандартное отклонение степени извлечения как характеристику прецизионности метода. Согласно требованиям руководящего документа SANCO/825/00 ревизии 8.1 по аналитическим методам определения остаточных количеств пестицидов, степень извлечения должна находиться в пределах 70-120 %, а относительное стандартное отклонение степени извлечения (RSD) не должно превышать 20 % при определении остаточных количеств пестицидов в диапазоне концентраций 0,01 г/кг – 0,1 мг/кг [4].

Разработанные нами методы определения остаточных количеств флуопирама, дифеноконазола и пириметанила позволяют проводить их совместное измерение в образцах воды и почвы с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа с диодно-матричным детектором. Методы отличаются от альтернативных (МУК 4.1.2913-11 «Методика измерений остаточного содержания флуопирама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии», МУК 4.1.2990-12 «Измерение остаточного содержания пириметанила в воде, почве, картофеле, винограде, землянике, томатах, семечковых плодовых культурах, виноградном, томатном и яблочном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии», МУК 4.1.1961-05 «Методы контроля. Химические факторы определение остаточных количеств дифеноконазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии методические указания») крайне малым расходом реактивов. Они позволяют проводить совместное определение веществ, что ведет к удешевлению анализа не только за счет экономии реактивов и сопутствующих материалов, но и за счет сокращения времени занятого в анализе персонала и времени работы аналитического оборудования.

Метрологические характеристики методов, полученные в результате валидации, и сравнение их с регламентируемыми значениями содержания веществ в воде и почве приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Метрологические характеристики метода определения содержания пириметанила, дифеноконазола и флуопирама в воде

Действующее вещество	Метрологические параметры, R = 0,95,							
	Нижний предел обнаружения, мг/л	Предел количественного определения, мг/л	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Среднее значение определения, %	Относительное стандартное отклонение определения (RSD), %	Количество образцов, n	Внутрилабораторная точность значения определения r_p , %	ПДК, мг/л
Флуопирам	0,00026	0,0005	0,0005-0,0125	82,9	3,5	27	2,91	0,001
Дифеноконазол	6,65E-05	0,0005	0,0005-0,0125	85,5	4,2	36	3,59	0,001
Пириметанил	8,43588E-05	0,0005	0,0005-0,0125	72,8	4,2	34	3,08	н/у

Таблица 4 – Метрологические характеристики метода определения содержания пириметанила, дифеноконазола и флуопирама в почве.

Действующее вещество	Метрологические параметры, R = 0,95,							
	Нижний предел обнаружения, мг/кг	Предел количественного определения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Относительное стандартное отклонение определения (RSD), %	Количество образцов, n	Внутрилабораторная точность значения определения r_p , %	ПДК, мг/кг
Флуопирам	0,045	0,065	0,065-0,65	85,6	12,8	18	10,94	0,24
Дифеноконазол	0,015	0,05	0,05-0,5	76,8	1,7	15	1,31	0,1
Пириметанил	0,01	0,02	0,02-0,3	77,7	8,6	27	6,70	0,2

Выводы. В результате проверки методик для совместного определения дифеноконазола, флуопирама и пириметанила в воде и почве установлено, что среднее значение определения каждого из веществ лежит в регламентируемом для подобных аналитических процедур диапазоне 70-120 %. Относительное стандартное отклонение для среднего значения определения каждого из веществ не превышает 20 % в диапазоне концентраций выше нижнего предела количественного определения и в указанных пределах определяемых концентраций, принадлежащих линейному диапазону детектирования. Выявленные

для методик нижние пределы количественного определения позволяют детектировать дифеноконазол, флуопирам и пириметанил в воде и почве в концентрациях ниже предельно допустимых порогов их содержания. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о применимости методов по их назначению, вследствие чего они могут быть использованы для повседневной практики как для совместного, так и раздельного определения остаточных количеств перечисленных действующих веществ фунгицидов в воде и почве.

Список литературы

1. Быковский, А. В. Анализ вероятности выявления остаточных количеств фунгицидов в плодах яблони / А.В. Быковский // Защита растений: сб. науч. тр. / РУП «Ин-т защиты растений»; редкол.: Л.И. Трепашко [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 43. – С. 285–292.
2. Грушенко, М. М. Методические указания по определению остаточных количеств флуопирама в растениях ячменя и яблоках методом газожидкостной хроматографии / М. М. Грушенко // Методы определения остаточных количеств пестицидов в растениях, почве и воде: методические рекомендации / под общ. ред. П. М. Кислушко. – Несвиж, 2013. – С. 161–164.
3. Попов, С. Я. Основы химической защиты растений / С. Я. Попов, Л. А. Дорожкина, В.А. Калинин // Под ред. профессора С. Я Попова. – М.: Арт-Лион, 2003. – 208 с.
4. Guidance document on pesticide residue analytical methods [Electronic resource]: EUROPEAN COMMISSION SANCO/825/00 rev. 8.1. – Mode of access: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_ppp_app-proc_guide_res_post-reg-cont-monitor.pdf. – Date of access: 24.08.2019.

A.V. Bykovsky

RUE «Institute of plant protection», ac. Priluki, Minsk region

JOINT DETERMINATION OF PIRIMETANYL, DIFENOCONAZOLE AND FLUOPIRAM IN WATER AND SOIL BY HIGH-EFFECTIVE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Annotation. The methods of combined determination of fluopyram, difenoconazole and pirimethanil in water and soil with the use of high-effective liquid chromatography are developed and the obtained data on validation testify to the direct purpose use methods, as a result, they can be used for every day practice both for combined and separate residues determination of the enumerated fungicides in water and soil.

Key words: fungicide, pirimethanil, difenoconazole, fluopyram, residues, water, soil, TAC, methods of determination, degree of extraction, validation, method development.