

Т.П. ПАНЧЕНКО, кандидат сільськогосподарських наук
Л.М. ЧЕРВ'ЯКОВА, кандидат сільськогосподарських наук
О.В. ЦУРКАН, кандидат сільськогосподарських наук

Інститут захисту рослин НААН,
вул. Васильківська, 33, м. Київ, 03022, Україна

АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ПЛОДОВІЙ ПРОДУКЦІЇ

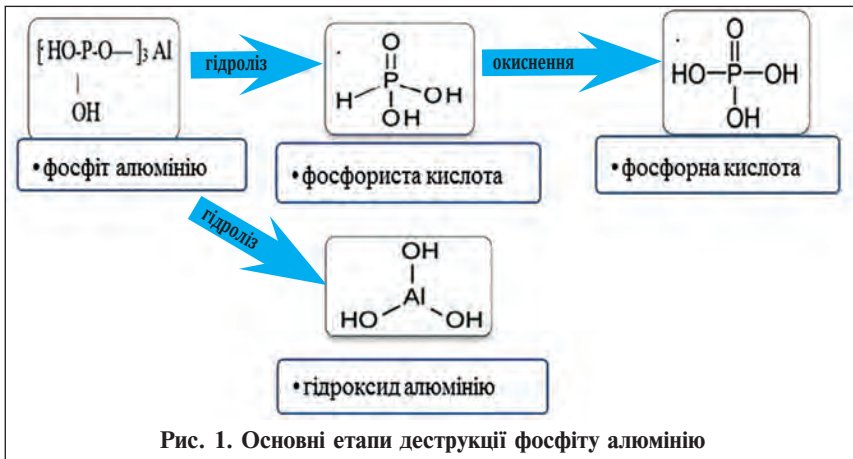
Мета. Розробка методики аналітичного визначення суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію в плодах кісточкових та зерняткових культур фотометричним методом. **Метод.** Суміш діючих речовин визначали фотометричним методом. Лінійний діапазон залежності оптичної густини розчинів деривату від масової концентрації діючих речовин оцінювали математично-статистичним методом. **Результати.** Кількісне визначення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі визначають за градуальною залежністю оптичної густини отриманого розчину фосфорно-молібденового деривату (D) від масової концентрації фосфітів в екстракті (C, мкг/мл). Ця залежність є лінійною в діапазоні концентрацій 0,25—0,50 мкг/мл і описується рівнянням регресії $D = 0,0450 \times C + 0,0091$. **Висновок.** Розроблена методика визначення фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію забезпечує визначення масової частки діючих речовин в плодах кісточкових та зерняткових культур в діапазоні концентрацій 0,10—2,00 мг/кг з високою точністю (2,7—6,6%) і відтворюваністю і може бути використана для контролю якості плодової продукції на рівні гігієнічних нормативів.

плоди; фосфіт алюмінію; фотометричний метод

У технології виробництва плодової продукції для забезпечення стабільної продуктивності насаджень провідна роль належить захисту рослин. Серед методів захисту високоефективним та швидкодіючим є хімічний. Для уникнення потенційного негативного впливу пестицидів на довкілля асортимент діючих речовин постійно оновлюється селективними сполуками, які менш токсичні і швидше розпадаються в агроценозах. Серед них набуває актуальності використання препаратів на основі неорганічних сполук — фосфітів алюмінію, калію, амонію [1]. Типовий представник — Фітал, 65% в.р.к., діючими речовинами

якого є суміш фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію — системні/ мезосистемні фунгіциди класу похідних фосфористої кислоти. Препарати рекомендовані для захисту кісточкових (абрикоса, персика, вишні, черешні) та зерняткових (яблуні, груші) культур від хвороб моніліозу, кучерявості листя, клястероспоріозу, кокомікозу, парші, борошнистої роси.

Фосфіт алюмінію ($H_6AlO_3P_3$) — неорганічна сполука, яка в рослинах, ґрунті, воді швидко гідролізується до гідроксиду алюмінію ($Al(OH)_3$) та фосфористої кислоти (H_3PO_3), а в подальшому окислюється до фосфорної кислоти (H_3PO_4) (рис. 1):



Фосфітам властива висока рухливість та здатність швидко проникати в тканини рослин, мігрувати в листках трансламінарно (з обробленої поверхні через мезофіл до необробленої протилежної поверхні) та легко транслокуватися в рослині акропетально (по ксилемі) і базипетально (по флоемі).

Похідним фосфористої кислоти властивий потрійний вектор дії [2—5]:

- ✓ фунгіцидна дія (лікувальна та профілактична) щодо збудників хвороб за рахунок порушення цілісності та проникності клітинних мембран патогену, блокування проростання спор на поверхні листя та гальмування проростання гіф, впливу на експресію генів, які кодують синтез основних сполук у їхній клітинній структурі;
- ✓ активація власних захисних механізмів рослин (продукція білків, пов'язаних з патогенезом, окисно-відновних ферментів, фітоалексинів), що посилює фунгіцидну дію;

- ✓ додаткове джерело фосфорного живлення рослин, за умови потрапляння в ґрунт і наявності мікроорганізмів, здатних окислювати їх до фосфатів.

Незважаючи на вказані переваги використання фосфітів — низький ризик для здоров'я людини (LD_{50} 4800 мг/кг) та навколишнього середовища — слід контролювати їхній вміст на рівні гігієнічних нормативів (МДР в плодах 0,2 мг/кг), особливо в плодовій продукції, яка є компонентом дитячого та дієтичного харчування. Для цього необхідними є високочутливі методи аналізу. На даний момент для визначення вмісту фосфітів в рослинних матрицях та навколишньому середовищі широко застосовують хроматографічні методи — газову хроматографію, газову хроматографію-мас-спектрометрію (ГХ-МС), високоефективну іонну хроматографію (ІХ) та рідинну хромато-мас-спектрометрію (РХ-МС), які є надійними і високочутливими, проте потребують наявності дорогих реактивів та обладнання [6—9].

Мета досліджень полягала в розробці методики аналітичного визначення суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію в плодах кісточкових та зерняткових культур фотометричним методом.

Метод базується на екстракції суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію з проби з дистильованою водою, підкисленою до рН 1—2, концентруванні екстрактів, дериватизації фосфітів до фосфатів персульфатом амонію з подальшим визначенням фосфатів у вигляді фосфорно-молібденового деривату фотометричним методом (довжина хвилі $\lambda=750$ нм).

Результати досліджень та обговорення. Визначення неорганічних сполук включає такі ж етапи, як і визначення органічних сполук: відбір та зберігання проб, екстракція пестициду з аналізованої проби, очищення екстракту від коекстрактивних сполук, концентрування, ідентифікація та кількісне визначення. Однак деякі з цих етапів відрізняються інструментальним способом проведення. Оптимальні умови визначення обирали керуючись напрацьованими в лабораторії аналітичної хімії концептуальними розробками «Алгоритм хіміко-аналітичного моніторингу пестицидів» [10] та «Система мультикількісного визначення пестицидів в матрицях».

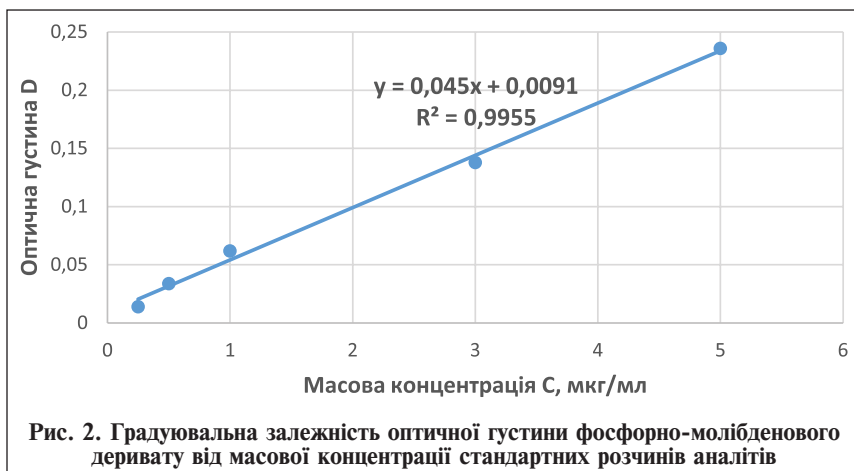
Враховуючи, що фосфіт алюмінію та фосфориста кислота належать до полярних сполук (за способом екстракції), суміш досліджуваних діючих речовин екстрагують розчином мінеральної кислоти з відповідною величиною діелектричної проникності. Для аналізу готують дві паралельні проби. Наважку ($30,0 \pm 0,1$ г подрібненої проби плодів вишні, черешні; $35,0 \pm 0,1$ г подрібненої проби плодів абрикосів, персиків, яблук, груш) вміщують у конічну колбу місткістю 250 мл, додають 40—50 мл підкисленої здистильованої води (рН 1—2), струшують на апараті для струшування протягом години. Потім розчин

фільтрують крізь фільтр «синя стрічка» у грушоподібну колбу, а пробу заливають новою порцією (40—50 мл) підкисленої води і струшують на апараті для струшування ще раз протягом 30 хвилин, після чого фільтрують. Колбу та фільтр промивають 10—15 мл здистильованої води. Фільтрат концентрують на ротачійному вакуумному випарнику при температурі водяної бані не вище 80°C, до об'єму 10 мл. Для подальшого визначення аналітів проводили етап утворення дериватів: до сконцентрованого екстракту додають 2 мл 0,5 М розчину пересульфату амонію ((NH₄)₂S₂O₈) і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 30 хв. Після швидкого охолодження до розчину додають 2 мл 3% розчину сечовини (CH₄N₂O), перемішують і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 5 хв. Після охолодження до розчину додають 1 мл 2,5% розчину молібденовокислого амонію ((NH₄)₂MoO₄), перемішують, додають 1 мл 4% розчину аскорбінової кислоти (C₆H₈O₆) і після перемішування нагрівають на киплячій водяній бані протягом 2 хв, після чого охолоджують. Отриманий розчин (дериват синього кольору) кількісно переносять у мірну колбу місткістю 25 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. При проведенні аналізу слід враховувати, що визначенню можуть заважати природні фосфати, які також утворюють фосфорно-молібденовий гетерополікомплекс. Для цього, як розчин порівняння, використовують розчин, отриманий в результаті проведення підготовки проби плодів, що не містять суміші фосфористої кислоти та фосфіту алюмінію (контрольний розчин) за аналогічною схемою. У фотометричну кювету, яка призначена для розчину порівняння, вносять контрольний розчин, в другу фотометричну кювету вносять розчин, приготований з відповідної проби плодів і вимірюють його оптичну густину. Довжина оптичного шляху кювет — 5—10 мм. Кількість вимірювань — не менше трьох.

Кількісне визначення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі визначають за градуальною залежністю оптичної густини отриманого розчину фосфорно-молібденового деривату (D) від масової концентрації фосфітів в екстракті (C, мкг/мл). Ця залежність є лінійною в діапазоні концентрацій 0,25—0,50 мкг/мл і описується рівнянням регресії $D = 0,0450 C + 0,0091$ (рис. 2). Метрологічні параметри методики визначали способом «внесено — виявлено». Для цього аналізували модельовані проби, в які вносили конкретну кількість діючої речовини (в межах діапазону концентрацій визначення 0,1—2,0 мг/кг).

Масову частку (ω_n , мг/кг) суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в кожній з паралельних проб обчислюють за формулою:

$$\omega_n = \frac{(1/3 \Sigma D - 0,0091) \cdot V}{0,0450 \cdot m},$$



де D — оптична густина кожного з трьох вимірювань проби; V — об'єм екстракту проби, мл; m — наважка проби, г; n — номер паралельної проби ($n = 1, 2$).

За результат вимірювання масової частки суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі (ω , мг/кг) приймають середнє значення двох паралельних вимірювань при довірчій ймовірності $P = 0,95$, яке обчислюють за формулою:

$$\omega = (\omega_1 + \omega_2) 100 / 2R,$$

де ω_1 та ω_2 — значення паралельних визначень масової частки суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в пробі, мг/кг; R — відсоток вилучення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію (табл.).

**Метрологічні параметри визначення суміші
фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію в плодах кісточкових
та зерняткових культур**

Об'єкт, що аналізується (плоди)	Середнє значення визначення, R, %	Стандартне відхилення, %	Довірчий інтервал (P=0,95; n=15) ±, %
Вишні	84,6	3,6	1,8
Черешні	85,4	2,7	1,4
Абрикоси	80,3	6,6	3,3
Персики	81,3	4,6	2,3
Яблука	83,9	5,0	2,5
Груші	82,8	5,6	2,9

ВИСНОВОК

Розроблена методика визначення суміші фосфористої кислоти і фосфіту алюмінію забезпечує визначення масової частки діючих речовин в плодах кісточкових та зерняткових культур в діапазоні концентрацій 0,10—2,00 мг/кг з високою точністю (2,7—6,6%) і відтворюваністю і може бути використана для контролю якості плодової продукції на рівні гігієнічних нормативів.

Фінансування: дослідження виконували в рамках завдання 24.05.02.05.П Хіміко-аналітичний моніторинг пестицидів ПНД 24 «Захист рослин».

Конфлікт інтересів: автори декларують про відсутність конфлікту інтересів.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Grzebisz W., Ła, czny S., Szczepaniak W., Potarzycki J. Inorganic fungicides (Phosphites) instead of organic fungicides in winter wheat-consequences for nitrogen fertilizer productivity. *Agronomy*. 2023. 13. 627. <https://doi.org/10.3390/>
2. Gómez-Merino F.C., Trejo-Téllez L.I. Biostimulant activity of phosphite in horticulture. *Scientia Horticulturae*. 2015. V. 196. P. 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.035>
3. Havlin J.L., Schlegel A.J. Review of phosphite as a plant nutrient and fungicide. *Soil Syst*. 2021. 5, 52. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5030052>
4. Costa L.C., Debona D., Silveira P.R. et al. Phosphites of manganese and zinc potentiate the resistance of common bean against infection by *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli*. *J. Phytopathology*. 2020. V. 168:641-651. <https://doi.org/10.1111/jph.12944>
5. da Silva Junior M.B., de Resende M.L.V., Pozza E.A. et al. Phosphites for the management of anthracnose in soybean pods. *J. Plant Pathol*. 2021. V. 103. P. 611-617. <https://doi.org/10.1007/s42161-021-00747-y>
6. Stasikowski P, Clark D., McComb J.A. et al. A direct chemical method for the rapid, sensitive and cost effective detection of phosphite in plant material. *Australasian Plant Pathol*. 2014. 43. 115-121. <https://doi.org/10.1007/s13313-013-0253-8>
7. Masikane L., Precious Novela, Jing Ma et al. Quantification of root phosphite concentrations for evaluating the potential of foliar phosphonate sprays for the management of avocado root rot. *Crop Protection*. 2018. V. 103. P. 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2017.09.013>
8. Dalio R.J., Fleischmann F, Humez M., Osswald W. Phosphite protects *Fagus sylvatica* seedlings towards *Phytophthora plurivora* via local toxicity, priming and facilitation of pathogen recognition. *PLoS One*. 2014 V. 9(1). doi: 10.1371/journal.pone.0087860.
9. Borza T., Schofield A., Sakthivel G. et al. Ion chromatography analysis of

phosphite uptake and translocation by potato plants: Dose-dependent uptake and inhibition of *Phytophthora infestans* development. *Crop Protection*. 2014. V. 56. P. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2013.10.024>

10. Борзих О.І., Панченко Т.П., Черв'якова Л.М., Гаврилюк Л.Л. Алгоритм хіміко-аналітичного моніторингу пестицидів (Методичні рекомендації). 2020. <https://doi.org/10.36495/UDC631.95alhoritym/IZR2020>

Panchenko T., ORCID: 0000-0002-2860-6464

Chervyakova L., ORCID: 0000-0002-2311-9237

Tsurkan O., ORCID: 0000-0003-3370-5229

Institute of Plant Protection of the NAAS,

33, Vasylykivska str., Kyiv, 03022, Ukraine

Analytical aspects of the determination of inorganic pesticides in fruit products

Goal. Development of the method of analytical determination of the mixture of phosphoric acid and aluminum phosphite in the fruits of stone and grain crops by the photometric method. **Method.** The mixture of active substances was determined by the photometric method. The linear range of dependence of the optical density of solutions of the derivative on the mass concentration of active substances was estimated by a mathematical and statistical method. **Results.** The determination of inorganic compounds includes the same steps as the determination of organic compounds: sampling and storage of samples, extraction of the pesticide from the sample, purification of the extract from co-extractive compounds and concentration, identification and quantification by an appropriate method. Taking into account that aluminum phosphite and phosphoric acid are polar compounds (according to the extraction method), the mixture of the active substances under study is extracted with a solution of mineral acid with an appropriate dielectric constant. Identification of the phosphite mixture is carried out after performing a qualitative reaction of phosphorus-molybdenum derivative formation. The quantitative determination of the mixture of phosphoric acid and aluminum phosphite in the sample is determined by the calibration dependence of the optical density of the resulting solution of phosphorus-molybdenum derivative (D) on the mass concentration of phosphites in the extract (C , $\mu\text{g/ml}$). This dependence is linear in the concentration range of 0.25–0.50 $\mu\text{g/ml}$ and is described by the regression equation $D = 0.0450 \times C + 0.0091$. **Conclusion.** The developed method for determining the mixture of phosphoric acid and aluminum phosphite provides for the determination of the mass fraction of active substances in stone fruit and pome fruits in the concentration range from 0.10 mg/kg to 2.00 mg/kg with high accuracy (2.7–6.6%) and reproducibility and can be used to control the quality of fruit products at the level of hygienic standards.

fruits; aluminum phosphite; photometric method

REFERENCES

1. Grzebisz W., Łączny S., Szczepaniak W., Potarzycki J. (2023). Inorganic fungicides (Phosphites) instead of organic fungicides in winter wheat-consequences for nitrogen fertilizer productivity. *Agronomy*, 13, 627. <https://doi.org/10.3390/>
2. Gómez-Merino F.C., Trejo-Téllez L.I. (2015). Biostimulant activity of phosphite in horticulture. *Scientia Horticulturae*, 196, 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.035>
3. Havlin J.L., Schlegel A.J. (2021). Review of Phosphite as a Plant Nutrient and Fungicide. *Soil Syst.* 5, 52. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5030052>
4. Costa L.C., Debona D., Silveira P.R. et al. (2020). Phosphites of manganese and zinc potentiate the resistance of common bean against infection by *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli*. *J. Phytopathology*, 168:641-651. <https://doi.org/10.1111/jph.12944>
5. da Silva Junior M.B., de Resende M.L.V., Pozza E.A. et al. (2021). Phosphites for the management of anthracnose in soybean pods. *J. Plant Pathol.*, 103, 611-617. <https://doi.org/10.1007/s42161-021-00747-y>
6. Stasikowski P., Clark D., McComb J.A. et al. (2014). A direct chemical method for the rapid, sensitive and cost effective detection of phosphite in plant material. *Australasian Plant Pathol.*, 43, 115-121. <https://doi.org/10.1007/s13313-013-0253-8>
7. Masikane L., Precious Novela, Jing Ma et al. (2018). Quantification of root phosphite concentrations for evaluating the potential of foliar phosphonate sprays for the management of avocado root rot. *Crop Protection*, 103, 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2017.09.013>
8. Dalio R.J., Fleischmann F., Humez M., Osswald W. (2014). Phosphite protects *Fagus sylvatica* seedlings towards *Phytophthora plurivora* via local toxicity, priming and facilitation of pathogen recognition. *PLoS One*, 9(1). doi: 10.1371/journal.pone.0087860.
9. Borza T., Schofield A., Sakthivel G. et al. (2014). Ion chromatography analysis of phosphite uptake and translocation by potato plants: Dose-dependent uptake and inhibition of *Phytophthora infestans* development. *Crop Protection*, 56, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2013.10.024>
10. Borzykh O.I., Panchenko T.P., Cherviakova L.M., Havryliuk L.L. (2020). Alhorytm khimiko-analitychnoho monitorynhu pestytsydiv (Metodychni rekomendatsii). [Algorithm of chemical and analytical monitoring of pesticides (Methodological recommendations)]. <https://doi.org/10.36495/UDC631.95al-horytm/IZR2020> (in Ukrainian).

Надійшла до редакції: 21.08.2024. Прийнята до друку: 17.09.2024
Надруковано: грудень, 2024. Опубліковано онлайн: лютий, 2025