

Л.М. ЧЕРВ'ЯКОВА, кандидат сільськогосподарських наук

Т.П. ПАНЧЕНКО, кандидат сільськогосподарських наук

О.В. ЦУРКАН, кандидат сільськогосподарських наук

Інститут захисту рослин Національної академії аграрних наук України,
вул. Васильківська, 33, м. Київ, 03022, Україна

МУЛЬТИКІЛЬКІСНИЙ КОНТРОЛЬ ПЕСТИЦИДІВ У ПРОТРУЄНОМУ НАСІННІ БУРЯКІВ ЦУКРОВИХ

Мета. Розробити методику визначення тіаметоксаму, біфентрину, гімексазолу та тираму в протруєному насінні буряків цукрових в процесі одного аналізу. **Методи.** Діючі речовини аналізували фізико-хімічним методом тонкошарової хроматографії. Лінійний діапазон залежності площі хроматографічних зон від кількості діючої речовини оцінювали математично-статистичним методом з використанням кореляційно-регресійного аналізу. **Результати.** Визначення пестицидів включає основні етапи: характеристика діючих речовин за полярністю; їх екстракція з аналізованої матриці; хроматографічне розділення, ідентифікацію і кількісне визначення. Інтегральним показником при проведенні аналізу є дипольний момент сполуки (μ , Дебай), що характеризує її полярність і фізико-хімічні властивості. Відповідно: біфентрин — сполука неполярна — 0,38 Д; тирам, гімексазол, тіаметоксам — малополярні — 3,45; 3,99 та 5,55 Д відповідно. Екстрагент, що забезпечує найбільш повну екстракцію — етанол (ϵ 24,3). Розділення — в тонкому шарі адсорбенту силікагель з підкисленням тонкого шару 10% розчином етанової кислоти в етанолі в рухомій фазі гексан + етанол ($\epsilon = 8,42$) — одномірне висхідне елюювання. Ідентифікують сполуки під хроматоскопом (λ 254 нм) та з використанням проявляючого реагенту аміаку срібла з УФ-опроміненням (коричневі зони локалізації діючих речовин на світлому фоні хроматограми). Залежність площі хроматографічної зони сполуки (S , мм²) від її кількості (C , мкг) є лінійною в діапазоні детектування для: тіаметоксаму 0,1—0,7 мкг; тираму 0,1—1,0; гімексазолу 0,5—2,0; біфентрину 0,3—2,0 мкг і описується відповідним рівнянням регресії: $S = 8,345 C + 1,3395$; $S = 40,87 C + 6,4596$; $S = 8,83 C + 0,125$; $S = 4,4304 C + 4,8996$. **Висновок.** Розроблена методика дає змогу проводити аналітичний контроль тіаметоксаму, тираму, гімексазолу та біфентрину в протруєному насінні цукрових буряків за сумісної присутності в різних комбінаціях та кількостях

в процесі одного аналізу з високою точністю, достовірністю і відтворюваністю.

**хімічний метод захисту; екологізація; буряк цукровий;
методи аналізу**

В Україні посівні площі буряків цукрових за останні 30 років зменшилися більше ніж у шість разів і станом на 2024 р. займають 258,0 тис. га, в т.ч. у Вінницькій області — 63,5, у Хмельницькій — 38,5, у Полтавській області — 30,3 тис. га. Проте, завдяки новітнім технологіям вирощування урожайність культури за ці роки зростає більше ніж вдвоє — до 50 т/га, а Україна традиційно входить в ТОП-10 виробників цукру з цукрових буряків [1]. Обов'язковим технологічним прийомом є протруєння насіння, що дозволяє контролювати шкідників і хвороби в посівах буряків цукрових. Це дає змогу захистити проростки і сходи від шкідливих організмів, підвищити продуктивність рослин, істотно зменшити пестицидне навантаження на агроценози (як мінімум в 10 разів) та забезпечити охорону навколишнього середовища, що позиціонує цей технологічний прийом як екологічно орієнтований метод хімічного захисту.

Нині асортимент протруйників включає багатокомпонентні суміші, тобто композиції препаратів, які застосовуються залежно від фітосанітарного стану посівів (видового складу шкідливих організмів та їхньої чисельності/ступеня розвитку). До складу композицій найчастіше включають інсектициди та фунгіциди різних механізмів дії, зокрема препарати на основі тіаметоксаму, біфентрину, гімексазолу, тираму. Для якісного протруєння дотримуються таких основних вимог: заданих норм витрати протруйника, рівномірного нанесення препарату на поверхню насіння, забезпечення прилипання й утримання, відсутності його травмування.

Важливим показником якості протруєння є повнота протруєння, для оцінки якої необхідно мати експресні та доступні методи мультикількісного визначення вмісту пестицидів, що входять до складу композиції. Існуючі методики визначення діючих речовин базуються на: екстракції кожної окремої досліджуваної діючої речовини з різних об'єктів широким спектром органічних розчинників (водні розчини ацетону або метанолу, дихлорметан, хлороформ, ацетонітрил, гексан, диетиловий ефір, метиленхлорид тощо); очищенні способами колонкової, адсорбційної або розподільної хроматографії; якісному та кількісному визначенні методами газорідинної та рідинної хроматографії із застосування складних приладів або методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням різних адсорбентів, рухомих фаз з широким діапазоном елюційної здатності, різноманітних проявляючих реагентів для ідентифікації окремих хромофорних груп сполук

[2—5]. Такі методики (включають 8—10 етапів) вирішують завдання визначення кожної діючої речовини окремо, стосуються інших об'єктів (плоди, коренеплоди, олії, соки, вода, повітря тощо) і не вирішують завдання визначення композиції протруйників: тіаметоксаму, біфентрину, гімексазолу та тираму в одній наважці протруєного насіння цукрових буряків.

Мета досліджень полягала в розробці методики визначення тіаметоксаму, біфентрину, гімексазолу та тираму в протруєному насінні буряків цукрових в процесі одного аналізу.

Методи досліджень. Діючі речовини визначали та аналізували фізико-хімічним методом ТШХ, який є основним інструментом в аналітичній хімії пестицидів.

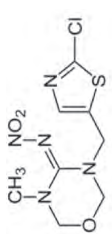
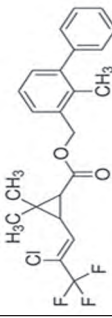
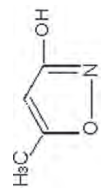
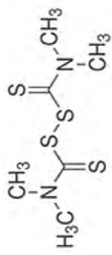
Результати досліджень. Визначення пестицидів включає основні етапи: характеристика діючих речовин за полярністю; екстракція діючих речовин з аналізованої матриці; хроматографічне розділення, ідентифікація та кількісне визначення. Оптимальні умови визначення обирали за принципами методологічних розробок лабораторії аналітичної хімії пестицидів «Алгоритм хіміко-аналітичного моніторингу пестицидів» та «Система мультикількісного визначення пестицидів в матрицях», які є концептуальною основою для формування бази науково-методичного забезпечення контролю вмісту діючих речовин в матрицях, зокрема протруєному насінневному матеріалі [6].

Досліджувані сполуки належать до різних хімічних класів, фізико-хімічні властивості яких наведено в таблиці. Лімітуючим інтегральним показником аналізу є дипольний момент сполуки (μ , Дебай), що характеризує її полярність і фізико-хімічні властивості (табл.). Відповідно до триступеневої класифікації біфентрин — сполука неполярна ($0 < \mu \leq 2$, Д) з дипольним моментом 0,38 Д; тирам, гімексазол тіаметоксам — малополярні сполуки ($2 < \mu \leq 6$, Д), з дипольними моментами 3,45; 3,99 та 5,55 Д відповідно.

Екстракцію діючих речовин проводять з урахуванням усіх можливих неспецифічних і специфічних взаємодій між розчинником і розчиненою речовиною, зумовлених фізико-хімічними властивостями сполук і діелектричною проникністю (ϵ) розчинника. Найоптимальніший екстрагент для вилучення комплексу діючих речовин з протруєного насіння — етанол (ϵ 24,3), що забезпечує найбільш повну екстракцію, оскільки кількість пестицидів в матриці значна і коекстрактивні сполуки практично не заважають визначенню.

Якісне та кількісне визначення методом ТШХ передбачає вибір селективної системи розчинників для оптимального хроматографічного розділення; проявляючого реагенту та встановлення метрологічних параметрів кількісного детектування (мінімальна кількість речовини, що детектується; лінійний діапазон детектування) досліджуваних спо-

Характеристика діючих речовин

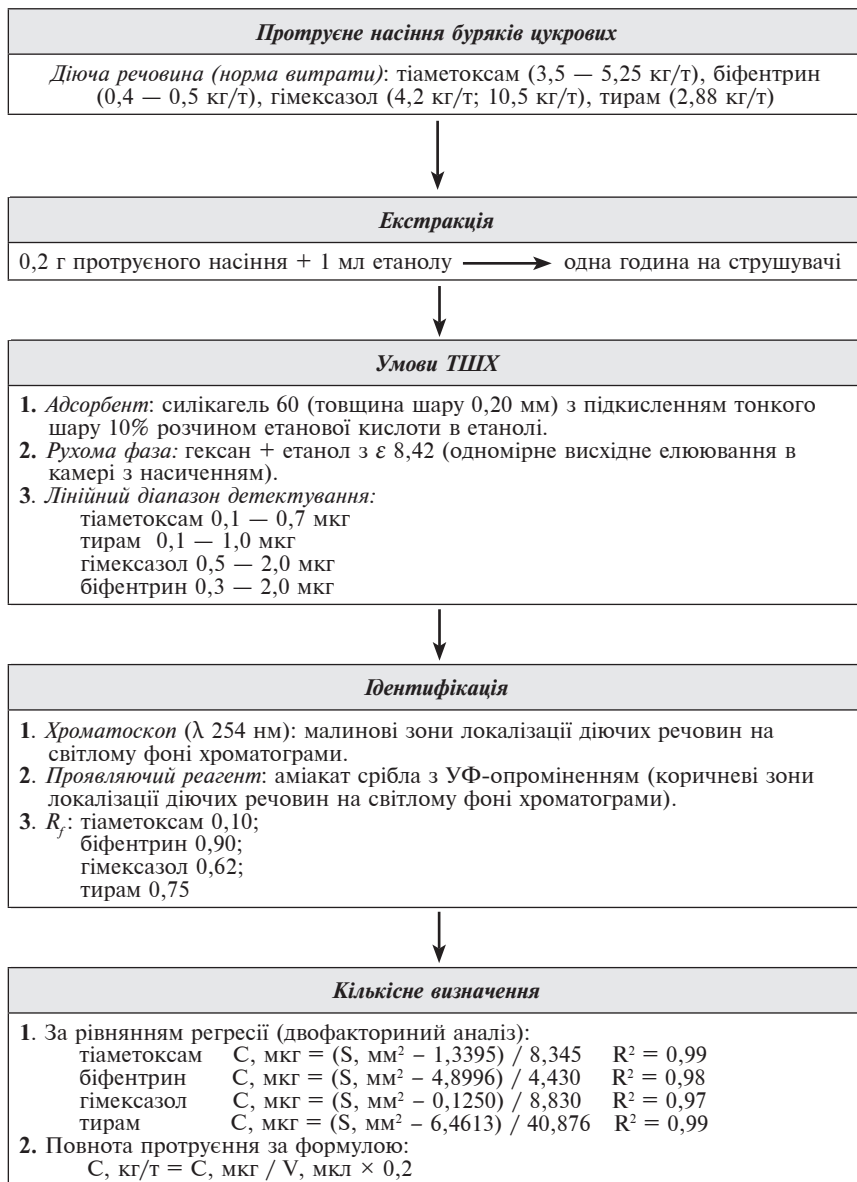
Параметри	Діюча речовина			
	тіаметоксам	біфентрин	гімексазол	тирам
Назва за ІЮПАК	3-(2-хлор-1,3-гіазол-5-іл метил)-5-метил [1,3,5] оксазіанан-4-ілден- N - нітроамін	2-метилбifenіл-3-ілметіл (Z)-(1RS)-дис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-еніл)-2,2-диметилциклопропан-карбоксілат	5-метил-3 (2H)-ізоксазол	тетраметилтіурамди-сульфід
Структурна формула				
Емпірична формула	$C_8H_{10}ClN_3O_3S$	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	$C_4H_5NO_2$	$C_6H_{12}N_2S_4$
Молекулярна маса	291,72	422,9	99,15	240,4
Розчинність у воді (25°C), г/л*	4,1	1×10^{-4}	65,1	0,018
Розчинність у органічних розчинниках (25°C), г/л*	Етилацетат – 5,7 Етанол – 10,2 Гексан – 2×10^{-4}	Етилацетат – 250 Етанол – 300 Гексан – 500	Етилацетат – 437 Етанол – 968 Гексан – 12,2	Етилацетат – 230 Етанол – 10 Гексан – 0,04
Примітка. * — діелектрична проникність (ε): вода 81,1; етилацетат 6,0; етанол 24,3; гексан 1,89				

лук. Аналіз діючих речовин проводять на тонкошарових пластинках в межах лінійного діапазону детектування. Як інноваційна складова розробленого експрес-методу позиціонується алгоритм/схема нанесення на пластинки проби і розчинів порівняння з відповідною концентрацією кожної діючої речовини. На першу пластинку наносять 0,2; 0,5; 1,0 мкл проби; поруч наносять 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 мкл стандартного розчину тіаметоксаму, що містять відповідно 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 мкг діючої речовини. На другу пластинку наносять 0,5; 1,0; 1,5 мкл проби; 0,1 мкл (0,1 мкг) тираму та 0,5 мкл (0,5 мкг) гімексазолу (в одну точку); 0,5 мкл (0,5 мкг) тираму та 1,0 мкл (1,0 мкг) гімексазолу (в одну точку); 0,7 мкл (0,7 мкг) тираму та 1,5 мкл (1,5 мкг) гімексазолу (в одну точку); 1,0 мкл (1,0 мкг) тираму. На третю пластинку наносять 5,0; 10,0; 20,0 мкл проби, і поруч — 3,0; 7,0; 10,0; 20,0 мкл стандартного розчину біфентрину, що містять відповідно 0,3; 0,7; 1,0; 2,0 мкг діючої речовини. Хроматографують пластинки у селективній рухомій фазі, елюююча здатність якої зумовлює різну швидкість руху досліджуваних сполук в сорбенті, пропорційно величині μ , що забезпечує ефективне розділення чотирьох діючих речовин та формування зон локалізації з відповідними значеннями R_f . Для ідентифікації сполук застосовують інструментальний спосіб детектування, який базується на властивості сполук утворювати люмінесцентні комплекси за довжини хвилі 254 нм, що розширює можливість одночасної ідентифікації досліджуваних діючих речовин. Також використовують проявляючий реагент на основі срібла нітрату, відповідно до наявних реакційно здатних груп елементів і ультрафіолетове опромінення для активування зон діючих речовин. Залежність площі хроматографічної зони (S , мм²) від її кількості в градуовальному розчині (C , мкг) описується відповідним рівнянням лінійної регресії у двовимірній системі параметрів «площа — кількість» для: тіаметоксаму $S = 8,345 C + 1,3395$; тираму $S = 40,87 C + 6,4596$; гімексазолу $S = 8,83 C + 0,125$; біфентрину $S = 4,4304 C + 4,8996$.

За результатами проведених досліджень для контролю вмісту діючих речовин в протруєному насінні буряків цукрових розроблена експресна методика, основні етапи якої наведені на блок-схемі.

ВИСНОВОК

Розроблена методика з використанням методу тонкошарової хроматографії дає змогу проводити аналітичний контроль тіаметоксаму, тираму, гімексазолу та біфентрину в протруєному насінні цукрових буряків за сумісної присутності в різних комбінаціях та кількостях в процесі одного аналізу з високою точністю, достовірністю і відтворюваністю (відносна похибка менше 5% при $n = 5$, $P = 0,95$).



**Блок-схема визначення вмісту діючих речовин
в протруєному насінні буряків цукрових**

Фінансування. Дослідження виконували в рамках проекту 24.05.02.05.П Хіміко-аналітичний моніторинг пестицидів ПНД 24 «Захист рослин».

Конфлікт інтересів: автори декларують відсутність конфлікту інтересів.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Посівні площі сільськогосподарських культур за їх видами. URL: <https://www.ukrstat.gov.ua/>

2. Bozena Lozowicka, Gulzhakhan Ilyasova, Piotr Kaczynski et al. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph. *Talanta*. Vol. 151. 2016. P. 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.020>

3. Wang Z., Jiang B., Pang C. et al. Determination of Multiple Pesticide Residues and Dietary Intake Risk Assessment of 35 Pesticides in Beet from Five Provinces of Northern China. *Sugar Tech*. 27. 393-406. 2025. <https://doi.org/10.1007/s12355-024-01512-y>

4. Zejun Jiang, Hui Li, Xiaolin Cao, Pengfei Du, et al. Determination of hymexazol in 26 foods of plant origin by modified QuEChERS method and liquid chromatography tandem-mass spectrometry. *Food Chemistry*. Vol. 228. 2017. P. 411-419. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.014>.

5. Chouhan S., Mulani R., Ansari H. et al. Rapid method for detection, quantification and measuring microbial degradation of pesticide-thiram using high performance thin layer chromatography (HPTLC). *Environ Sci Pollut Res*. 2023. 30. 7874-7885 <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22731-4>

6. 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/UDC631.95alhorytm/IZR2020>

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

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

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

Institute of Plant Protection of the National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, 33, Vasylykivska str., Kyiv, 03022, Ukraine

Multiquantitative control of pesticides in treated sugar beet seeds

Goal. To develop a method for the determination of thiamethoxam, bifenthrin, hymexazole and thiram in treated sugar beet seeds in one analysis.

Methods. The active substances were analyzed by method of thin-layer chro-

matography. The linear range of dependence of the area of chromatographic zones on the amount of active substance was estimated by mathematical and statistical method using correlation and regression analysis. **Results.** The determination of pesticides includes the main stages: characterization of active substances by polarity; their extraction from the analyzed matrix; chromatographic separation, identification and quantification. The dipole moment of a compound (μ , Debye) is an integral indicator in the analysis, characterizing its polarity and physicochemical properties. Accordingly: bifenthrine is a non-polar compound with a dipole moment of 0.38 D; thiram, hymexazole, thiamethoxam are low-polar compounds with a dipole moment of 3.45, 3.99, and 5.55 D, respectively. The extractant that provides the most complete extraction is ethanol (ϵ 24.3). Separation — in a thin layer of silica gel adsorbent with acidification of the thin layer with a 10% solution of acetic acid in ethanol in the mobile phase of hexane + ethanol (ϵ = 8.42). The compounds are identified under a chromatoscope (λ 254 nm) and using a silver ammonia reagent with UV irradiation (brown zones of localization of active substances on the light background of the chromatogram). The dependence of the area of the chromatographic zone of a compound (S , mm²) on its amount (C , μ g) is linear in the detection range for: thiamethoxam 0.1 — 0.7 μ g; thiram 0.1 — 1.0 μ g; hymexazole 0.5 — 2.0 μ g; bifenthrine 0.3 — 2.0 μ g and is described by the corresponding regression equation: $S = 8.345 C + 1.3395$; $S = 40.87 C + 6.4596$; $S = 8.83 C + 0.125$; $S = 4.4304 C + 4.8996$. **Conclusions.** The developed methodology allows for the analytical control of thiamethoxam, thiram, hymexazole and bifenthrin in the treated sugar beet seeds in the presence of different combinations and quantities during one analysis with high accuracy, reliability and reproducibility.

chemical method of protection; ecologization; sugar beet; methods of analysis

REFERENCES

1. Posivni ploshchi silskohospodarskykh kultur za yikh vydamy. [Sown areas of agricultural crops by type]. URL: <https://www.ukrstat.gov.ua/> (in Ukrainian).
2. Bozena Lozowicka, Gulzhakhan Ilyasova, Piotr Kaczynski, Magdalena Jankowska, Ewa Rutkowska, Izabela Hrynko, Patrycja Mojsak, Julia Szabunko. (2016). Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph. *Talanta*, 151, 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.020>
3. Wang Z., Jiang B., Pang C., Liu L., Zhou Q. (2025). Determination of Multiple Pesticide Residues and Dietary Intake Risk Assessment of 35 Pesticides in Beet from Five Provinces of Northern China. *Sugar Tech*, 27, 393-406 <https://doi.org/10.1007/s12355-024-01512-y>

4. Zejun Jiang, Hui Li, Xiaolin Cao, Pengfei Du, Hua Shao, Fen Jin, Maojun Jin, Jing Wang. (2017). Determination of hymexazol in 26 foods of plant origin by modified QuEChERS method and liquid chromatography tandem-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 228, 411-419. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.014>.

5. Chouhan S., Mulani R., Ansari H., Sindhav G., Rao P., Rawal R.M., Saraf M., Goswami D. (2023). Rapid method for detection, quantification and measuring microbial degradation of pesticide-thiram using high performance thin layer chromatography (HPTLC). *Environ Sci Pollut Res*, 30, 7874-7885. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22731-4>

6. 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/UDC631.95alhorytm/IZR2020> (in Ukrainian).

Надійшла до редакції: 07.07.2025

Прийнята до друку: 23.08.2025

Надруковано й опубліковано онлайн: грудень 2025