

# ТОКСИКОЛОГИЯ

---

---

## (профилактическая, клиническая, экологическая)

© РАКИТСКИЙ В.Н., ФЕДОРОВА Н.Е., 2021

Ракитский В.Н., Федорова Н.Е.

### Безопасность пищевой продукции: современные приёмы многокомпонентного определения пестицидов

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Мытищи, Московская область, Россия

**Введение.** Аналитический контроль химической контаминации имеет существенное значение в вопросах обеспечения безопасности пищевой продукции, произведённой с применением пестицидов. Развитие и апробация новых методических приёмов мультикомпонентного измерения уровней остаточных количеств биологически активных ингредиентов постоянно находятся в поле зрения аналитиков.

**Цель** исследования – выполнить оценку пригодности методических подходов QuEChERS для определения широкого спектра пестицидов различной структуры и физико-химических свойств (до 50 наименований действующих веществ) в пищевой продукции и продовольственном сырье различного состава и происхождения (фрукты, овощи, зерно хлебных злаков, рис, чай, кофе, молоко, яйца и продукты их переработки, мясо, субпродукты).

**Материал и методы.** Измерения выполнены методами tandemной жидкостной хромато-масс-спектрометрии, а также газовой хроматографии с масс-селективным детектором, ориентированными на скрининг и количественное определение следовых количеств пестицидов. Процедура пробоподготовки образцов к анализу проведена по методике QuEChERS.

**Результаты.** Созданы мультиметоды определения остаточных количеств пестицидов в зерне хлебных злаков (40 веществ), плодах овощей и фруктов (27 соединений), плодах цитрусовых культур (50 ингредиентов), 2,4-Д-кислоты в молоке, яйцах и субпродуктах, фипронила и его токсичного метаболита – сульфона в яйцах, продуктах их переработки (меланж, сухой яичный белок), мышечной ткани и субпродуктах. Разработки дополнили перечень аттестованных методов измерений, включенных в единый информационный фонд методик измерений Российской Федерации.

**Выводы.** Унификация аналитических приемов подготовки к анализу проб пищевой продукции различного состава и происхождения, приборное оснащение аналитических лабораторий системами жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии расширяют возможности внедрения групповых методов, обеспечивают готовность испытательных центров к выполнению мультицелевых испытаний по выявлению и измерению уровней пестицидов.

**Ключевые слова:** пищевая продукция; остаточные количества пестицидов; мультикомпонентное определение

**Для цитирования:** Федорова Н.Е., Ракитский В.Н. Безопасность пищевой продукции: современные приёмы многокомпонентного определения пестицидов. *Здравоохранение Российской Федерации*. 2021; 65(4): 388-393. <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>

**Для корреспонденции:** Федорова Наталья Евгеньевна, доктор биол. наук, гл. науч. сотр., зав. отделом аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Московская область. E-mail: [fedorovane@fferismana.ru](mailto:fedorovane@fferismana.ru)

**Участие авторов:** Ракитский В.Н. – концепция и дизайн исследования, редактирование; Федорова Н.Е. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, написание текста. Все соавторы – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 07.07.2021

Принята в печать 14.07.2021

Опубликована 07.09.2021

Valerii N. Rakitskii, Natalia E. Fedorova

### Food safety: modern methods of multicomponent determination of pesticides

Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytishchi, Moscow Region, 141014, Russian Federation

**Introduction.** Analytical control of chemical contamination is essential in ensuring the safety of food products manufactured using pesticides. The development and testing of new methodological techniques for multicomponent measurement of the levels of residual amounts of biologically active ingredients are constantly in the field of view of analysts.

**Research objectives.** To assess the suitability of the QuEChERS methodological approaches for the determination of a wide range of pesticides of various structures and physicochemical properties (up to 50 names of active

substances) in food products and food raw materials of various compositions and origins (fruits, vegetables, cereals, rice, tea, coffee, milk, eggs and their derivatives, meat, offal).

**Material and methods.** The measurements were carried out by tandem liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography with a mass-selective detector, focused on screening and quantifying trace amounts of pesticides. The sample preparation procedure for analysis was carried out according to the QuEChERS method.

**Results.** Multimethods have been created for the determination of residual amounts of pesticides in cereal grains (40 substances), fruits of vegetables and fruits (27 compounds), fruits of citrus crops (50 ingredients), 2,4-D acid in milk, eggs and by-products, fipronil and its toxic metabolite – sulfone in eggs, products of their processing (melange, dry egg white), muscle tissue and offal. The developments have supplemented the list of certified measurement methods included in the unified information fund of measurement methods of the Russian Federation.

**Conclusions.** The unification of analytical methods for preparing samples of food products of various composition and origin for analysis, instrumentation of analytical laboratories with liquid and gas chromatography-mass spectrometry systems expand the possibilities of introducing group methods, ensure the readiness of testing centres to perform multi-purpose tests to identify and measure pesticide levels.

**Keywords:** food products; pesticide residues; multicomponent determination

**For citation:** Rakitskii V.N., Fedorova N.E. Food safety: modern methods of multicomponent determination of pesticides. *Zdravookhranenie Rossiiskoi Federatsii (Health Care of the Russian Federation, Russian journal)*. 2021; 65(4): 388-393. (In Russ.). <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>

**For correspondence:** Natalia E. Fedorova, Dr. Sci. Biol., Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytishchi, Moscow Region, 1410014, Russian Federation. E-mail: [fedorovane@fferisman.ru](mailto:fedorovane@fferisman.ru).

**Information about the authors:**

Rakitskii V.N., <https://orcid.org/0000-0002-9959-6507> Fedorova N.E., <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>

**Contribution of the authors:** Rakitskii V.N. – research concept and design, editing; Fedorova N.E. – research concept and design, material collection and processing, writing a text. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

**Acknowledgments.** The study had no sponsorship.

**Conflict of interest.** The authors declare no conflict of interest.

Received: July 07, 2021

Accepted: July 14, 2021

Published: September 07, 2021

## Введение

Современное производство сельскохозяйственной продукции необходимых объёмов и качества предусматривает широкое применение разнообразных пестицидов: гербицидов, фунгицидов, инсектицидов, регуляторов роста и т.д., обеспечивающих защиту культур от сорных растений, болезней, насекомых, грызунов, способствующих сохранению урожайности продукции.

На рынке появляются новые средства защиты как растений, так и животных, расширяется сфера применения препаратов, ранее разрешённых для использования на территории Российской Федерации как в условиях промышленного сельскохозяйственного производства, так и в фермерских и личных подсобных хозяйствах. Ежегодно увеличивается количество людей, которые могут контактировать с их остаточными количествами.

Необходимо уточнить, что понятие «остаточные количества пестицида» включает содержание в продуктах питания, сельскохозяйственном сырье или кормах для животных, помимо самого активного ингредиента, присутствие которого связано с применением пестицида, также токсичных продуктов его метаболических превращений или возможных реакций [1].

Аналитический контроль химической контаминации имеет существенное значение в вопросах обеспечения безопасности пищевой продукции, произведённой с применением пестицидов. Развитие и апробация новых методических приёмов мультикомпонентного измерения содержания биологически активных ингредиентов,

позволяющих выполнить анализ по всему заявленному спектру соединений и оценить уровень остаточных количеств каждого интересующего вещества в одном аналитическом образце, постоянно находятся в поле зрения аналитиков.

**Цель** исследования – выполнить оценку пригодности методических подходов QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe – быстро, просто, дёшево, эффективно, надёжно и безопасно) для определения широкого спектра пестицидов различной структуры и физико-химических свойств (до 50 наименований действующих веществ) в пищевой продукции и продовольственном сырье различного состава и происхождения.

## Материал и методы

Объектами исследования являлась сельскохозяйственная продукция растительного происхождения (плоды фруктов и овощей, зерно хлебных злаков и риса, чай листовый, кофе зелёный в зёрнах) и животного происхождения (молоко, яйца и продукты их переработки – меланж, сухой яичный белок, мясо и субпродукты), реализуемые в розничной торговле.

Образцы исследуемой продукции использованы для разработки многокомпонентных методов, ориентированных на скрининг и количественное определение следовых количеств пестицидов методами тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС), а также газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГЖХ-МС).

Процедура пробоподготовки образцов к анализу проведена по методике QuEChERS, обеспечивающей ряд преимуществ в лабораторном анализе рутинных образцов:

- простота;
- снижение материальных и трудовых затрат;
- эффективность для целого ряда веществ, обладающих различной полярностью, липофильностью, летучестью;
- работоспособность с точки зрения воспроизводимости результатов;
- снижение риска контакта аналитика с большими объёмами органических растворителей.

Использованы образцы аналитических стандартов 50 действующих веществ пестицидов, относящихся к производным соединений различных классов (неоникотиноиды, триазины, триазолы, стролбилурины и др.), химические реагенты неорганического (хлорид натрия, сульфат магния) и органического характера (муравьиная и уксусная кислоты, формиат аммония), органические растворители высокой степени чистоты (ацетонитрил, деионизированная вода, ацетон, н-гексан, толуол), а также специализированные экстракционные наборы для определения пестицидов, включающие специальные соли для экстракции, обеспечивающие высаливающий эффект, поглощение избытка влаги, поддержание pH среды ( $\text{MgSO}_4$ , NaCl, двух- и трех-замещённый натрий лимоннокислый), наборы сорбентов для очистки экстрактов методом дисперсионной твердофазной экстракции, содержащие композиции привитых первичных-вторичных аминов, октадецилсилана, а также графитизированной сажи (при исследовании пигментированных продуктов). Для первичной экстракции образец продукта помещали в полипропиленовые пробирки на 50 мл с крышками, пригодные для центрифугирования. Для очистки использовали аналогичные пробирки вместимостью 15 мл.

Метод ВЭЖХ-МС/МС в режиме динамического мультиреакционного мониторинга реализован с применением tandemной системы, представленной жидкостным хроматографом «Agilent 1290 Infinity LC» и масс-селективным детектором «Agilent Triple Quad 6460» (тройной квадруполь) с источником ионизации – электростатическим распылением. Метод ГЖХ-МС в режиме регистрации выбранных ионов реализован на газовом хроматографе «Agilent 7890B» с масс-селективным детектором «Agilent 5977A».

Идентификацию веществ осуществляли с применением образцов аналитических стандартов испытуемых веществ на основе их времён удерживания на хроматограмме, присутствия в масс-спектрах характеристических ионов (метод ГЖХ-МС) и масс-переходов (ВЭЖХ-МС/МС), а также по соотношению интенсивности пиков основного и подтверждающих ионов.

## Результаты

Действующие вещества пестицидов, обладающие высокой биологической активностью, как правило, представляют собой сложные органические молекулы, для идентификации которых используют все виды хроматографии (газожидкостную, жидкостную, тонкослойную), а также фотометрию в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [2]. Развитие аналитического приборостроения по направлениям ГЖХ и ВЭЖХ дало толчок к

широкому внедрению данных методов для рутинного анализа при использовании классических приёмов извлечения, очистки экстрактов, а также идентификации веществ с применением специфических детекторов [2–4]. Необходимость глубокой очистки образцов обусловлена прежде всего низкими уровнями определяемых соединений, сложной для анализа матрицей, содержащей значительное количество сопутствующих примесей, проблемных для традиционных методов очистки [3–7].

Освещающие способы определения действующих веществ пестицидов, особо следует остановиться на создании метода пробоподготовки QuEChERS, который получил развитие в первом десятилетии настоящего столетия [8–10]. В соответствии с предложенной процедурой пробоподготовки «QuEChERS» гомогенизированную пробу ограниченной массы (до 10–15 г) подвергают экстракции равным объёмом гидрофильного органического растворителя в присутствии специальных солей, обеспечивающих высаливающий эффект (NaCl), удаление избытка влаги ( $\text{MgSO}_4$ ), поддержание pH среды (как правило, натрий лимонно-кислый разных степеней замещения), далее аликвоту экстракта (2–6 мл) очищают от коэкстрактивных ингредиентов методом дисперсионной твердофазной экстракции с применением набора сорбентов, позволяющих освободиться от полярных соединений и пигментов. При необходимости для повышения чувствительности измерения экстракт концентрируют (до объема 0,2–0,5 мл) и анализируют методами ГЖХ-МС с библиотекой масс-спектров или ВЭЖХ-МС/МС с библиотекой масс-переходов, установленными оптимальными величинами параметров детектирования индивидуальных молекул [11–16].

Необходимым условием успешной реализации универсальных приёмов пробоподготовки образцов различной матричной основы является систематизация пищевой продукции и сырья по каким-либо общим свойствам: содержанию воды (высокому, более 70% или низкому), повышенной кислотности, высокому содержанию сахара (при низком содержании воды), высокому содержанию белка при низком содержании жира, высокому содержанию липидов (жиров, масел) и т.д. [17].

Гомогенизированные образцы продуктов с высоким содержанием влаги (плоды фруктов и овощей) после гомогенизации обрабатывали ацетонитрилом с добавлением магния сернокислого и натрия хлористого. Подкисление экстрагента уксусной кислотой (1%) положительно отразилось на полноте извлечения целевых ингредиентов. Для последующей очистки аликвоты экстракта (после центрифугирования образца) использовали композицию 3 сорбентов для дисперсионной твердофазной экстракции, включая графитизированную сажу. Данный сорбент, применяемый для освобождения экстракта от пигментов, а также отдельных неполярных примесей, отрицательно сказался на полноте извлечения ряда испытуемых соединений, характеризующихся своеобразной пространственной структурой – карбендазима, тиабендазола, ципродинила, пириметанила, объединяемых термином «планарные пестициды». Снижение негативного влияния сорбента достигнуто внесением в аликвоту экстракта перед этапом дисперсионной очистки конкурирующего неполярного вещества – толуола в объёме 200 мкл.

Представленная экспериментальная схема экстракции и дисперсионной сорбционной очистки положена в основу Методических указаний «Многоостаточное определение пестицидов различной химической природы в продукции растениеводства», устанавливающих метод определения остаточных количеств 27 действующих веществ пестицидов (ацетамиприда, имидаклоприда, карбендазима, клотианидина, крезоксим-метила, пенконазола, пираклостробина, пириметанила, спироксамина, тиабендазола, тиаклоприда, тиаметоксама, фенгексамида, цимоксанила, тефлутрина, метрибузина, фенпропиморфа, триадименола, ципродинила, триадименола, флутриафена, ципроконазола, трифлостробина, дифлюфеникана, бифентрина, тебуфенпирада и пирипроксифена) в овощах и фруктах (плоды семечковых и косточковых культур, огурцов, томатов, ягоды винограда, клубни картофеля, корнеплоды свеклы и моркови)<sup>1</sup>.

Нижний предел измерения (0,01 мг/кг) обоснован диапазоном линейности градуировочной характеристики – функциональной зависимости между входной (концентрация аналита) и выходной (интенсивность пика на хроматограмме) величинами, построенной на основе анализа серии калибровочных растворов аналитических стандартов.

Методический прием нормализации pH образцов продуктов, отличающихся высокой кислотностью и высоким содержанием воды, добавлением щелочи или основного буфера, открывает возможность использования описанного выше универсального метода подготовки проб к анализу. Однако данная позиция не всегда эффективна для исчерпывающего спектра веществ. Экспериментально было показано, что внесение в образец на стадии экстракции раствора гидроксида натрия (0,6 мл) не даёт существенного повышения полноты извлечения всех исследованных аналитов, а действующее вещество дитианон теряется полностью. Поэтому при валидации методики стадия добавления щелочи была исключена, и при определении дитианона, опираясь на имеющиеся данные литературы [18], на стадии экстракции в образец вносили 0,1 мл уксусной кислоты (pH ~ 2) и стадию сорбционной очистки исключали полностью.

Экспериментальные исследования послужили основой для разработки группового метода анализа широкого круга веществ в плодах цитрусовых культур (50 наименований действующих веществ пестицидов и их токсичных метаболитов), позволяющего выявлять незаявленные (новые) загрязнители в импортируемой продукции<sup>2</sup>.

Для сушёных плодов фруктов, характеризующихся высоким содержанием сахара при достаточно низком содержании воды, использован приём увлажнения навески аналитического образца перед экстракцией до достижения содержания воды в матрице более 70%, рекомендованный в работе [17]. При этом с учётом внесённого объёма воды на анализ берётся меньшая масса исходного образца сухо-

го продукта. Подобная экспериментальная схема экстракции использована при исследовании образцов сушёных плодов манго и бананов массой 5 г, в которые на стадии экстракции вносили 10 мл воды. Двукратное концентрирование экстракта перед хроматографированием обеспечило нижний предел измерения на уровне 0,01 мг/кг.

Возделывание злаковых культур сопряжено с применением разнообразных средств защиты растений в период предпосевной обработки, вегетации растений, а также хранения урожая, что нашло отражение в количестве вошедших в СаПиН-1.2.3685-21<sup>3</sup> гигиенических нормативов – максимально допустимого уровня (МДУ), временного МДУ – для этой продукции (для более 30% действующих веществ).

Зерно хлебных злаков относится к продуктам с низким содержанием воды и жира, с высоким содержанием белка. Экспериментальная схема экстракции, основанная на уменьшении навески зерна до 5 г с предэкстракционным внесением 10 мл воды, нивелирование проблем неудовлетворительного разделения фаз при центрифугировании, связанного с высоким содержанием белка, дополнительным включением в состав солей для экстракции цитратной буферной смеси, успешно использована при создании метода многокомпонентного определения хроматографическими методами<sup>4</sup> остаточных количеств пестицидов различных классов (40 наименований) при совместном присутствии в зерне хлебных злаков.

Исследование продуктов животного происхождения с высоким содержанием липидов позиционируется как самостоятельная экспериментальная схема, формирование которой обусловлено плохим устранением из образцов жира приёмами дисперсионной твердофазной экстракции. Включение в процедуру пробоподготовки 2-этапного вымораживания образцов при температуре не выше –18 °С после экстракции (до 2 ч), затем после сорбционной очистки (до 20 мин) позволило освободиться от мешающего влияния жира. Данный методический подход использован при создании метода<sup>5</sup> определения в пищевых продуктах животного происхождения (молоко, мясо, субпродукты птицы и млекопитающих, яйца и сухие продукты их переработки) уровней 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, отнесённой к глобальным загрязнителям среды обитания [19], а также инсектицида фипронила, запрещённого к использованию для защиты продуктивных животных от насекомых [20].

Листовой чай, а также зёрна кофе в аналитическом плане относятся к «трудным» культурам [17], среднее содержание влаги в них не превышает 10%. Полноценное извлечение целевых веществ из образцов этих продуктов

<sup>1</sup> МУК 4.1.3351-16. Многоостаточное определение пестицидов различной химической природы в продукции растениеводства. URL: [https://www.rosпотреbnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT\\_ID=7905](https://www.rosпотреbnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=7905) (дата обращения 05.08.2021).

<sup>2</sup> МУК 4.1.3657-20 «Многокомпонентное определение остаточных количеств пестицидов различных химических классов в цитрусовых хроматографическими методами». URL: <https://docs.cntd.ru/document/572719860> (дата обращения 05.08.2021).

<sup>3</sup> СаПиН-1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=656010> (дата обращения 05.08.2021).

<sup>4</sup> МУК 4.1.3608-20 «Многокомпонентное определение остаточных количеств пестицидов различных химических классов при совместном присутствии в зерне хлебных злаков хроматографическими методами». URL: <https://docs.cntd.ru/document/572719862> (дата обращения 05.08.2021).

<sup>5</sup> МУК 4.1.3440-17 «Определение остаточных количеств 2,4-Д кислоты в молоке, яйцах и субпродуктах млекопитающих хроматографическими методами». URL: <https://docs.cntd.ru/document/556393004> (дата обращения 05.08.2021).

достигнуто внесением воды в образец кофе массой 5 г до общего содержания влаги 70%, в пробу чая массой 2 г до общего содержания влаги 85%.

### Обсуждение

Анализ национальных методических документов показал несовершенство российской методической базы по контролю остаточных количеств пестицидов в продуктах питания с точки зрения идентификации максимально широкого спектра целевых веществ при исследовании образцов различных типов пищевых продуктов и продовольственного сырья.

Традиционные методы группового анализа, разработанные в последнем десятилетии XX в., преимущественно основанные на ГЖХ и включающие процедуры очистки экстрактов с применением адсорбционной хроматографии на препаративных колонках, весьма трудоёмки, вовлекают использование больших объёмов реактивов, что отражается на стоимости анализов и не является безобидным для здоровья химиков-аналитиков [21]. Несомненно, именно стадия пробоподготовки образцов является важнейшим этапом химического анализа различных объектов, который зачастую лимитирует реализацию потенциальных возможностей современных аналитических приборов.

Экспериментальные схемы группового извлечения действующих веществ пестицидов, а также апробированные приёмы дисперсионной твердофазной очистки экстрактов в комплексе с высокочувствительными и точными аналитическими масс-спектрометрическими методами ГЖХ и ВЭЖХ делают доступным одновременный анализ действующих веществ пестицидов различной структуры и физико-химических свойств.

Разработки специалистов ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора дополнили перечень аттестованных методов измерений, включённых в единый информационный фонд методик измерений Российской Федерации<sup>6</sup>. Созданные способы использованы для оценки безопасности пищевой продукции и продовольственного сырья, реализуемых в розничной торговой сети.

В связи с информацией о имеющихся фактах нецелевого использования препаратов на основе фипронила на птицефермах в странах Евросоюза, подтверждённых обнаружением инсектицида в мясе кур, яйцах, яичном порошке и других продуктах, содержащих яйца [20], выполнены исследования ряда образцов отечественной и импортируемой продукции (яиц, меланжа, порошка яичного белка, сухих смесей для кондитерских изделий, мяса и субпродуктов птицы), реализуемой в розничной торговле. В отдельных образцах импортируемых продуктов выявлен токсичный метаболит фипронила – сульфен с содержанием до 0,057 мг/кг.

По направлению оценки безопасности пищевой продукции, импортируемой из стран Юго-Восточной Азии, особенно актуальной в условиях действующего соглашения о зоне свободной торговли между Евразийским

экономическим союзом и Социалистической Республикой Вьетнам, проанализированы образцы бананов (свежих и сушёных), экзотических фруктов – манго (свежих и сушёных) и драконовых фруктов (питахайя), а также зерна риса. Рис имеет существенный, относительно стабильный объём импортируемой продукции из Вьетнама, возделывается с применением значительного количества пестицидов. В отдельных образцах исследуемой продукции идентифицирован ряд пестицидов, в том числе тебуконазол (рис – 0,53 мг/кг, плоды манго – 0,26 мг/кг, авокадо – 0,15 мг/кг), флудиоксонил (рис – 0,017 мг/кг), имидаклоприд (сушёные плоды манго – 0,01 мг/кг), карбендазим (сушёные плоды манго – 0,011 мг/кг), содержание которых существенно ниже установленных величин МДУ. Остаточные количества других действующих веществ (всего 40 наименований) в проанализированных образцах не выявлены (менее 0,01 мг/кг).

По результатам выполненного анализа остаточных количеств инсектицидов нового поколения (производных неоникотиноидов) образцы чая и зелёного кофе (10 наименований), приобретённые на потребительском рынке, признаны безопасными, идентифицированные уровни имидаклоприда, тиаметоксама и клотианидина (менее 0,01–0,05 мг/кг) не превышали установленных величин МДУ.

Метод многокомпонентного определения остаточных количеств пестицидов в цитрусовых использован при исследовании плодов мандаринов, апельсинов, грейпфрутов и лимонов, импортированных из Абхазии, Египта и Турции. Из 50 целевых веществ в ряде образцов были выявлены имазалил в количестве 0,015–0,420 мг/кг (временный МДУ 5,0 мг/кг); пириметанил – 0,073–2,1 мг/кг (временный МДУ 7,0 мг/кг); тиабендазол – 0,18–1,4 мг/кг (при МДУ для импортируемой продукции 5 мг/кг), на уровне предела детектирования обнаружены азоксистробин, дифеноконазол, имидаклоприд, клотианидин, пирипроксифен и прохлораз.

### Заключение

Унификация аналитических приёмов подготовки к анализу проб пищевой продукции различного состава и происхождения, приборное оснащение аналитических лабораторий системами ВЭЖХ-МС/МС и ГЖХ-МС расширяют возможности внедрения групповых методов, обеспечивают готовность испытательных центров к выполнению мультицелевых испытаний по выявлению химической контаминации и измерению уровней остаточных количеств пестицидов, играют важную роль в обеспечении безопасности пищевой продукции, возделанной с применением химических средств защиты растений.

### ЛИТЕРАТУРА

(п.п. 1, 2, 5–18 см. REFERENCES)

3. Клисенко М.А., ред. *Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде*. М.: Агропромиздат; 1992.
4. Исаев Л.К., ред. *Контроль химических и биологических параметров окружающей среды*. СПб.: Союз; 1998.
19. Ракитский В.Н., Федорова Н.Е., Баюшева В.В., Егорченкова О.Е., Бондарева Л.Г. Определение 2,4-Д в отдельных пищевых продуктах (молоко, яйца, печень, почки) хроматографическими методами. *Токсикологический вестник*. 2018; (1): 20–5. <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2018-1-20-25>

<sup>6</sup> ФГИС «АРИИИ». Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Аттестованные методики (методы) измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16> (дата обращения 05.08.2021).

20. Попова А.Ю., Ракитский В.Н., Федорова Н.Е., Липкина Л.И., Ларькина М.В., Соболев Д.Н. и др. Фипронил: химико-аналитическое обеспечение контроля безопасности пищевой продукции. *Здоровье населения и среда обитания*. 2018; 301(4): 10–4. <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2018-301-4-10-14>
21. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. *Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Том 1*. М.: Колос; 1992.

## REFERENCES

1. CODEX Online Glossary of Terms. Available at: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/en/>
2. Food Safety Authority (EFSA). The 2019 European Union report on pesticide residues in Food. *EFSA Journal*. 2021; 19(4): 6491. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6491>
3. Klisenko M.A., ed. *Methods for the Determination of Trace Amounts of Pesticides in Food, Feed and the Environment [Metody opredeleniya mikrolichestv pestitsidov v produktakh pitaniya, kormakh i vneshney srede]*. Moscow: Agropromizdat; 1992. (in Russian)
4. Isaev L.K., ed. *Control of Chemical and Biological Parameters of the Environment [Kontrol' khimicheskikh i biologicheskikh parametrov okruzhayushchey sredy]*. St. Petersburg: Soyuz; 1998. (in Russian)
5. Hogenboom A.C., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.T. The role of column LC-MS in environmental trace-level analysis. *J. Sep. Sci.* 2001; 24: 331.
6. Budde W.L. Analytical mass spectrometry of herbicides. *Mass Spectrom. Rev.* 2004; 23(1): 1–24.
7. Picó Y., Blasco C., Font G. Environmental and food applications of LC-MS-MS in pesticide-residue analysis: an overview. *Mass Spectrom. Rev.* 2004; 23(1): 45–85. <https://doi.org/10.1002/mas.10071>
8. Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “Dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 2003; 86(2): 412–31.
9. Anastassiades M., Mastovska K., Lehotay S.J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides. *J. Chromatogr. A*. 2003; 1015(1-2): 163–84. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)01208-1](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)01208-1)
10. Lehotay S. J., de Kok A., Hiemstra M., van Bodegraven P. Validation of a fast and easy method for the determination of 229 pesticide residues in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.* 2005; 88(2): 595.
11. European Committee for Standardization (CEN). Determination of pesticide residues using GC-MS(/MS) and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE – QuEChERS-method. CEN/TC 275 prEN 1556662; 2007. Available at: <https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/cf/FP417%201%20%203%20%20udgave%20engelsk%20version.pdf>
12. AOAC Official Method 2007.01. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry First Action 2007. Available at: [https://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC\\_2007\\_01.pdf](https://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf)
13. Pang G.F., Liu Y.M., Fan C.L., Zhang J.J., Cao Y.Z., Li X.M., et al. Simultaneous determination of 405 pesticides residues in gran by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006; 384(6): 1366–408. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0237-9>
14. Kolberg D.I., Prestes O.D., Adame M.B., Zenella R. Development of a fast multiresidues method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS. *Food Chem.* 2011; 125: 1436–42.
15. Gonzalez-Curbelo M.A., Herrera-Herrera A.V., Ravelo-Perez L.V., Hernandez-Borges J. Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives. *Trends Anal. Chem.* 2012; 38: 32–51.
16. He Z., Wang L., Peng Y., Luo M., Wang W., Liu X. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method. *Food Chem.* 2015; 169: 372–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.102>
17. Analytical Quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. SANTE/12682/2019, Supersedes Document № SANTE/2017/11813. Implemented by 01/01/2020.
18. Analytical Method Report Analysis of Dithianon in Food of Plant Origin using acidified QuEChERS and LC-MS/MS. Available at: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/Eurl-SRM/meth\\_Dithianon\\_EurlSRM.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/Eurl-SRM/meth_Dithianon_EurlSRM.pdf)
19. Rakitskiy V.N., Fedorova N.E., Bayusheva V.V., Egorchenkova O.E., Bondareva L.G. Determination of 2,4-D in some food products (milk, eggs, liver, kidneys) by chromatography methods. *Toksikologicheskiiy vestnik*. 2018; (1): 20–5. <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2018-1-20-25> (in Russian)
20. Popova A.Yu., Rakitskiy V.N., Fedorova N.E., Lipkina L.I., Lar'kina M.V., Soboлев D.N., et al. Fipronil: chemical and analytical support for food safety control. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*. 2018; 301(4): 10–4. <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2018-301-4-10-14> (in Russian)
21. Klisenko M.A., Kalinina A.A., Novikova K.F., Khokhol'kova G.A. *Methods for the Determination of Trace Amounts of Pesticides in Food, Feed and the Environment*. Handbook. Volume 1 [Metody opredeleniya mikrolichestv pestitsidov v produktakh pitaniya, kormakh i vneshney srede. Spravochnik. Tom 1]. Moscow: Kolos; 1992. (in Russian)