



Кузьмин С.В., Добрева Н.И., Федорова Н.Е.

Безопасность пищевой продукции, предназначенной для детей: остаточные количества пестицидов (обзор литературы)

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

В литературном обзоре рассматриваются данные по оценке загрязнения хлорорганическими пестицидами пищевой продукции и биологических сред, а также современные подходы и методы по идентификации и количественному определению хлорорганических пестицидов (ХОП): гексахлорбензола (ГХБ), алдрин, дилдрин, гептахлор и эндрин в различных матрицах растительного, животного происхождения (пищевая продукция) и биологических средах (грудное молоко, сыворотка крови, ткани). Данные пестициды наряду с ДДТ и его метаболитами и ГХЦГ (изомеры α , β , γ) относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), согласно списку Стокгольмской конвенции о СОЗ, и входят в так называемую всемирную «грязную дюжину веществ». Несмотря на запрещение большинством стран мирового сообщества производства данных пестицидов и ликвидацию уже произведённых количеств, до сих пор наблюдается их миграция по пищевой цепочке от загрязнённых объектов окружающей среды к растениям, а через растения к животным и человеку. Загрязнение ХОП и их метаболитами на сегодняшний день остаётся серьёзной проблемой, так как их присутствие выявляется не только в объектах окружающей среды и пищевых продуктах, но и в детском питании и грудном молоке. Обзор литературы проведён по открытым источникам, размещённым на виртуальных платформах баз данных: Elsevier, PubMed, Science Direct, Medline, SciELO, Google Scholar, ResearchGate, e-LIBRARY, Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов.

Ключевые слова: обзор; детское питание; пищевая продукция; биологические среды; хлорорганические пестициды; методология и методы определения

Для цитирования: Кузьмин С.В., Добрева Н.И., Федорова Н.Е. Безопасность пищевой продукции, предназначенной для детей: остаточные количества пестицидов (обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 2021; 100 (9): 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>

Для корреспонденции: Добрева Наталья Ивановна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи. E-mail: dobrevani@fferisman.ru

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Участие авторов: Кузьмин С.В. — концепция исследования; Добрева Н.И. — сбор и обработка материала, написание текста; Федорова Н.Е. — сбор и обработка материала, написание статьи, редактирование. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила 15.06.2021 / Принята к печати 17.08.2021 / Опубликована 20.09.2021

Sergey V. Kuzmin, Nataliya I. Dobрева, Nataliya E. Fedorova

Safety of food products intended for children: residual amounts of pesticides (literature review)

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

The literature review examines data on the assessment of contamination of food products and biological media with organochlorine pesticides, modern approaches, and methods for the identification and quantification of organochlorine pesticides (OCPs) as follows: hexachlorobenzene (HCB), aldrin, dieldrin, heptachlor, and endrin in various vegetable matrices, of animal origin (food products) and biological media (breast milk, blood serum, tissues). These pesticides, along with DDT and its metabolites and HCH (α , β , γ isomers), are persisting organic pollutants (POPs) according to the list of the Stockholm POPs Convention, included in the so-called global “dirty dozen substances”. Despite the prohibition of the production of these pesticides by most countries of the world community and the elimination of the quantities already produced, their migration along the food chain from contaminated objects of the environment to plants, and through plants to animals and humans, is still observed. Today’s contamination with OCPs and their metabolites remains a severe problem since they are detected in environmental objects, food products, and baby formula and breast milk. The literature review is based on virtual database platforms: Elsevier, PubMed, Science Direct, Medline, SciELO, Google Scholar, ResearchGate, e-LIBRARY, Electronic collection of legal and regulatory documents, and others.

Keywords: review; baby food; food products; biological environments; organochlorine pesticides; methodology and methods of determination

For citation: Kuzmin S.V., Dobрева N.I., Fedorova N.E. Safety of food products intended for children: residual amounts of pesticides (literature review). *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2021; 100 (9): 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>. (In Russ.)

For correspondence: Natalya I. Dobрева, MD, Ph.D., Senior Researcher, Department of Analytical Control Methods, Federal Research Center named after F.F. Erisman of Hygiene of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytishchi, 141014, Russian Federation. E-mail: dobrevani@fferisman.ru

Information about authors:

Fedorova N.E., <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>

Dobрева N.I., <https://orcid.org/0000-0002-9415-1007>

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

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Contribution: Kuzmin S.V. — research concept. Dobрева N.I. — collection and processing of material, writing text. Fedorova N.E. — collection and processing of material, writing an article, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Received: June 15, 2021 / Accepted: August 17, 2021 / Published: September 20, 2021

Введение

Одной из наиболее чувствительных групп потребителей пищевой продукции являются дети раннего, дошкольного и школьного возраста. Продукция для детского питания должна не только соответствовать физиологическим потребностям детского организма, но и быть максимально безопасной. Требования к безопасности и качеству пищевой продукции для детского питания установлены в Техническом регламенте Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011). В приложении 10 к ТР ТС 021/2011 приведён перечень пестицидов и их метаболитов, содержание которых не допускается в продукции, предназначенной для производства детского питания (Перечень) [1]. Хлорорганические пестициды гексахлорбензол (ГХБ), альдрин, дилдрин, гептахлор и эндрин включены в Перечень запрещённых к использованию пестицидов для сырья, используемого для производства детского питания.

Исследования по определению гексахлорбензола (ГХБ), альдрина, дилдрина, гептахлора и эндрина в РФ проводятся в соответствии с перечнем международных и региональных (межгосударственных) стандартов, а в случае их отсутствия – национальных (государственных) стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований ТР ТС 021/2011 и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования [1].

В соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 максимально допустимый уровень (МДУ) гексахлорбензола установлен только для зерна хлебных злаков (0,01 мг/кг); гептахлор имеет временные допустимые уровни для импортируемой продукции: зерно хлебных злаков – 0,02 мг/кг, цитрусовые – 0,01 мг/кг, яйца – 0,05 мг/кг, мясо млекопитающих (кроме морских животных) – 0,2 мг/кг, молоко – 0,006 мг/кг, ананас – 0,01 мг/кг, мясо птицы – 0,2 мг/кг, соя (бобы) – 0,02 мг/кг. Для альдрина и дилдрина установлены максимально допустимые уровни для картофеля, свёклы (0,01 мг/кг); капусты (0,004 мг/кг), продуктов переработки овощей (0,005 мг/кг); животного жира, сливок, творога (0,04 мг/кг), временные МДУ для молока – 0,006 мг/кг и временные МДУ для импортируемой продукции: зерно хлебных злаков – 0,02 мг/кг, овощи со съедобными луковичками, цитрусовые, овощи листовые, плодовые семечковые – 0,05 мг/кг, тыквенные, овощи со съедобными корнями и клубнями – 0,1 мг/кг, зернобобовые – 1 мг/кг, мясо млекопитающих (кроме морских животных) – 0,2 мг/кг, мясо птицы – 0,2 мг/кг. Эндрин имеет временные МДУ для отдельных видов импортируемой продукции: овощи со съедобными плодами, тыквенные – 0,05 мг/кг, мясо птицы – 0,1 мг/кг [2].

Достаточно строгие подходы к безопасности пищевой продукции для детского питания существуют в Европейском союзе (ЕС). Можно выделить Директивы Комиссии 2006/141/ЕС о детских и последующих смесях [3], 91/321/ЕС по младенческому и детскому питанию [4] и 96/5/ЕС по обработанным пищевым продуктам на основе хлебных злаков и детскому питанию для младенцев и детей младшего возраста [5], где также установлены требования и нормативы для остаточных количеств пестицидов. В РФ и ЕС перечни пестицидов и их метаболитов, которые не должны присутствовать в детском питании, идентичны. Причём нормативы для детского питания в ЕС регулярно пересматриваются в свете развития технического прогресса и в настоящее время установлены на пределе количественного определения методов – 0,003 мг/кг [3].

Следует отметить, что установленные Комиссией «Кодекс Алиментариус» в рамках совместной программы ФАО/ВОЗ максимально допустимые уровни (MRL) содержания рассматриваемых в данном обзоре пестицидов в пищевой продукции значительно либеральнее и носят рекомендательный характер. Так, в молоке для суммы альдрина и дилдрина, суммы гептахлора и гептахлор эпоксида

установлен норматив 0,006 мг/кг, для эндрина норма установлена только для овощных, бахчевых и мяса птицы 0,02 и 0,1 мг/кг соответственно [6]. Исключение составляет гексахлорбензол, остаточные количества которого в пищевой продукции не допускаются [7]. ГХБ является одним из самых стойких известных хлорорганических загрязнителей. До недавнего времени он использовался в промышленном производстве пентахлорфенола, в настоящее время может поступать в окружающую среду как побочный продукт при промышленных высокотемпературных процессах с участием хлора, при производстве органических растворителей.

Анализ официальных методов определения гексахлорбензола, альдрина, дилдрина, гептахлора и эндрина показывает, что они основываются на газовой хроматографии с электронозахватным детектором (ГХ-ЭЗД). Данные методы характеризуются высокой чувствительностью и воспроизводимостью, их общим недостатком является низкая селективность, использование большого количества химических реактивов, а также продолжительное время подготовки образцов к анализу.

Для определения гексахлорбензола (ГХБ), гептахлора, альдрина и эндрина в Российской Федерации используется метод ГХ-ЭЗД, изложенный в ГОСТ 32308-2013, распространяющийся на мясо и мясные продукты. Предел количественного определения веществ – 0,005 мг/кг [8]. Метод ГХ-ЭЗД, изложенный в ГОСТ ISO 3890-1-2013 и ГОСТ ISO 3890-2-2013, для ГХБ, альдрина, дилдрина, гептахлора гептахлор эпоксида, эндрина, кетон эндрина имеет предел количественного определения 0,01 мг/кг молочной продукции (содержание жира менее 2%) либо 0,01 мг/кг жира (содержание жира более 2%) в молоке и молочных продуктах [9, 10]. Пестициды гептахлор и альдрин могут определяться методом ГХ-ЭЗД с пределом количественного определения (ПКО) 0,005 мг/кг в плодах, овощах и продуктах их переработки по ГОСТ 30349-96 [11]. Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) с ПКО 0,005 мг/кг разработан для определения гептахлора в зерне [12].

Необходимо констатировать отсутствие официальных методов определения гексахлорбензола, альдрина, дилдрина, гептахлор эпоксида, эндрина и кетон эндрина в зерне и продуктах его переработки. Транс-гептахлор эпоксид (метаболит гептахлора), а также дилдрин официальными методами контроля на мясную и плодоовощную продукцию не рассматриваются. Дополнительно следует обратить внимание на жирорастворимый метаболит эндрина – кетон эндрин, остатки которого рекомендуется определять международными стандартами и выражать в пересчёте на эндрин [2].

Основная часть

Бурное развитие сельского хозяйства в нашей стране и за рубежом, возросший за последние годы импорт и экспорт сельскохозяйственной продукции сделали возможным попадание стойких органических загрязнителей, в том числе хлорорганических пестицидов, в виде сырья в продукты для детского питания. Согласно данным, опубликованным Росстатом, Российская Федерация в 2020 г. импортировала продовольственных товаров и сырья для их производства на 2182 млн долларов. В частности, яблоки свежие – 37,6 тыс. тонн, бананы – 115 тыс. тонн, томаты свежие – 27,1 тыс. тонн, молоко и сливки не сгущённые – 18,1 тыс. тонн, молоко и сливки сгущённые – 8,9 тыс. тонн, из них молоко и сливки сухие – 5,6 тыс. тонн, мясо свежее и мороженное – 17,8 тыс. тонн, мясо птицы свежее и мороженное – 12,1 тыс. тонн [13]. Спектр стран, откуда импортировалась продовольственная продукция в 2020 г., охватывает практически все континенты мира, в том числе некоторые страны Азии, Африки и Латинской Америки, где, по мнению авторов литературных источников из Таиланда [25], Южной Африки [30], Ирана [34], запрещённые хлорорганические пестициды используются по сей день.

В Российской Федерации продукция для детского питания подлежит обязательной сертификации и строгому контролю и надзору. В статье Пивоварова Ю.П. и соавт. проведён анализ данных по химической контаминации детского питания в Российской Федерации за 2012–2014 гг. Анализ выполнен по материалам Федерального информационного фонда социально-гигиенического мониторинга Российской Федерации. Авторами проведена систематизация по видам загрязнителей 41 212 проб продуктов детского питания, отобранных в порядке проведения государственного санитарно-эпидемиологического надзора, производственного контроля, санитарно-эпидемиологической экспертизы, а также по другим причинам, в том числе в порядке арбитража. Доля содержания пестицидов из общего числа загрязнителей в продуктах для детского питания составила в 2012 г. 8,4%, в 2013-м – 11,1%, в 2014-м – 10,7% [14].

Об актуальности контроля загрязнений запрещёнными пестицидами объектов окружающей среды, пищевой продукции, детского питания, грудного молока говорят исследования, проводимые в странах всех континентов мира.

В Египте Al-Zahraa M.D. и соавт. провели исследование продуктов для детского питания, закупленных в магазинах города Ассиута, на содержание хлорорганических и фосфорорганических пестицидов в молочной продукции (сухое молоко, йогурт, фруктовый йогурт), кашах для завтрака, детском питании на основе пшеничных зёрен, детском питании на основе рисовых зёрен, овощном пюре, фруктовом пюре. Измерения проводились с помощью модифицированного для продуктов с высоким содержанием липидов метода пробоподготовки QuEChERS, изложенного в работах [15, 16], посредством газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС). Предел детектирования (LOD), мкг/л: для ГХБ – 0,0020; гептахлор – 0,0050; гептахлор эпоксид – 0,0010; дильдрин – 0,0002. В молочных продуктах (сухое молоко, йогурт, фруктовый йогурт) были обнаружены содержания ГХБ в концентрационном диапазоне 0,378–0,496 мкг/кг; во фруктовом йогурте обнаружен гептахлор и гептахлор эпоксид в диапазоне 1,463–1,783 и 1,5–1,722 мкг/кг соответственно. В детском питании на основе рисовых зёрен выявлен ГХБ в диапазоне концентраций 0,491–0,663 мкг/кг, в детском питании на основе пшеничных и рисовых зёрен – в диапазонах 0,681–2,981 и 0,724–3,277 мкг/кг соответственно. В зерновом завтраке обнаружен дильдрин в диапазоне концентрации 0,272–3,512 мкг/кг [17].

Управлением по безопасности пищевых продуктов Ирландии в отчёте о надзоре за детским питанием на предмет содержания остаточных количеств пестицидов за 2004 г. указано, что было проведено исследование 41 образца детского питания. В одном образце детского обеда, содержащего тыкву, брюкву и баранину, был выявлен запрещённый дильдрин на уровне 0,001 мг/кг. Исследование проводилось методом газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (ГХ-ЭЗД). Подробности методологии не сообщаются [18].

Испанскими исследователями Mercedes M.F. и соавт. были проведены исследования по определению степени загрязнения хлорорганическими пестицидами (ХОП) и полихлорированными бифенилами (ПХБ) молочных смесей для младенцев, грудного молока, жира и сыворотки крови женщин из сельскохозяйственных районов на юге Испании. В работе описана процедура, которая одновременно определяет следовые уровни линдана, эндосульфанового эфира, альдрина, эндосульфана лактона, альфа-эндосульфана, 4,4'-ДДЕ, 2,4'-ДДТ, бета-эндосульфана, 4,4'-ДДТ, эндосульфат-сульфата, 2,3,4-ПХБ, 2,2', 4,5-ПХБ, 2,3,4,5-ПХБ и 2,2',3,3',6,6'-ПХБ. После жидко-жидкостной экстракции или твёрдо-жидкостной экстракции экстракт образца очищали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), первую элюированную фракцию анализировали с помощью газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС). Для альдрина получены следующие метрологические па-

раметры: предел обнаружения (детектирования) 0,1 мкг/л, пределы количественного определения – 0,25 мкг/л, степень извлечения – 90%, неопределённость измерения – 24%. В исследованных по данной методике образцах молочной смеси были обнаружены 2,3,4,5-ПХБ в концентрации 0,040 мг/л и 4,4'-ДДЕ ниже ПКО. Авторы предполагают, что разработанный метод подходит для исследования любых биологических матриц [19].

Leandro C.C. с соавт. из Великобритании для определения 12 приоритетных пестицидов (этопрофос, кадусофос, ГХБ, ометоат, фипронил-десульфенил, диметоат, гептахлор, алдрин, фипронил, гептахлор эпоксид (транс), дильдрин, эндрин, нитрофен) в детском питании с содержанием жира в диапазоне 0,05–2,8 г/100 г предложен метод газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ГХ-МС/МС), для скрининга при концентрации 1 мкг/кг и количественного определения остаточных количеств пестицидов на уровнях 1–8 мкг/кг (ПКО). Степень извлечения анализируемых соединений в диапазоне 60–116%, стандартное отклонение не более 28%. Для улучшения пределов обнаружения пестицидов была использована система автоматизированного впрыска большого объёма (LVI) с программируемой температурой испарения (PTV). Авторами было установлено, что для гексахлорбензола из-за высокой липофильности в диапазоне 1–8 мкг/кг степень извлечения из матрицы оставалась низкой и не превысила 50–58% [20].

Образцы пюре из яблок, груш, зимних тыкв и моркови традиционных и «органической» марки детского питания были приобретены у местных розничных продавцов исследователями из США Moore V.K. с соавт. Данные образцы были проанализированы на восемь хлорорганических соединений (альдрин, дильдрин, цис-хлордан, п,п-ДДТ, п,п-ДДЕ, п,п-ДДД, гептахлор и гексахлорбензол) и пять природных (botanical) пестицидов (никотин, пиретрин I, пиретрин II, варфарин и ротенон). Исследования проводили, расширив классический метод ГХ-ЭЗД, изложенный в работе Nakamura и соавт. [21] на гексахлорбензол (ГХБ) и цис-хлордан. Предел обнаружения (LOD) для восьми хлорорганических соединений составлял от 4,4 до 10,2 пг/г. Специфические LOD для этих пестицидов составляли для ГХБ 8,8 пг/г, гептахлора – 4,4 пг/г, альдрина – 5,6 пг/г, дильдрина – 7,4 пг/г, цис-хлордана – 7,2 пг/г, ДДЕ – 4,2 пг/г, ДДД – 9,2 пг/г и ДДТ – 10,2 пг/г. Результаты показали отсутствие хлорорганических пестицидов при уровнях обнаружения от 4 до 11 пг/г в исследуемых пробах детского питания [22].

Guosan Zheng с соавт. разработали метод одновременного определения 30 хлорорганических пестицидов (ХОП) в пробах молока и сухого молока методом гелипроникающей хроматографии, твердофазной экстракции и газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ГХ-МС/МС). Пределы количественного определения веществ составили 0,8 мкг/кг. Среднее извлечение находилось в диапазоне от 70,1 до 114,7%, стандартное отклонение ниже 12,9%. Разработанный метод был успешно применён для анализа ХОП в товарных молочных продуктах [23].

Оригинальный метод определения 20 хлорорганических пестицидов в тканях человека предложили исследователи из Испании Marta Pastor Belda с соавт. Предлагаемая процедура микроэкстракции из-за малых объёмов токсичных растворителей и малой массы пробы (0,2 г), по мнению авторов, является безопасной и следует принципам «зелёной» аналитической химии. При разработке и валидации метода авторы использовали соответствующие ткани свиньи или курицы как аналоги человеческих тканей. Образец подвергался высаливающей жидко-жидкостной экстракции, затем дисперсионной жидко-жидкостной микроэкстракции. Экстракт анализировался методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Чувствительность оценивалась расчётом пределов обнаружения (LOD) для 20 ХОП (α -, β -, γ - и δ -ГХЦГ, α - и β -эндосульфана, сульфат эндосульфана, альдрин, дильдрин, эндрин, эндрин кетон, альдегид эндрина, α - и γ -хлордан, 4,4-дихлордифе-

нитрихлорэтан, 4,4-дихлордифенилдихлорэтилен (DDE), 4,4-дихлордифенилдихлорэтан, *гептахлор*, *гептахлор эпоксид* и метоксиклор), которая находилась в диапазоне от 1 до 16 нг/г. Степень извлечения находилась в диапазоне 85–109%. Было проанализировано семь различных тканей (печень, почки, сердце, селезёнка, лёгкие, мозг и брюшной жир) из восьми вскрытий, и только в трёх случаях были обнаружены β-ГХЦГ и 4,4-ДДЭ в брюшном (абдоминальном) жире, а также 4,4-DDE был обнаружен в сердце. Остальные образцы не содержали исследуемых ХОП, по крайней мере выше соответствующих LOD [24].

Rattanawat Chaityarat с соавт. провели исследования уровней хлорорганических пестицидов в пищевой цепи на рисовых полях водно-болотных угодий в Таиланде. Исследования показали загрязнение всей пищевой цепи хлорорганическими пестицидами и их метаболитами. В частности, сумма *альдрина*, *дильдрин* и *эндрин* составила в *рисовых зёрнах* 32,10 нг/г, в отложениях – 28,63 нг/г, в лягушках с рисовых полей – 10,63 нг/г и рыбах – 9,30 нг/г. Кроме того, в *рисовых зёрнах* и листьях риса был выявлен метаболит гептахлора – *гептахлор эпоксид* в количестве 0,1 нг/г. Высокие уровни *альдрин* в рисовых зёрнах, по мнению авторов статьи, вероятнее всего, вызваны использованием данного пестицида на рисовых полях, несмотря на правительственные ограничения с 1988 г. Исследования проводили методом ГХ-ЭЗД. Предел обнаружения для проб находился в пределах 0,01–0,5 нг/г [25].

Chijioke Olisah и соавт. приводят данные литературных источников о наличии остаточных количеств пестицидов в семи экологических матрицах (атмосфера, вода, отложения, почвы, биота, человеческие жидкости и продукты питания) в Африке [26]. Так, по данным Varnhoogen и соавт., в рыбе из пресноводных водоёмов Южной Африки содержание *дильдрин* находилось на уровне 240 мкг/кг [27]. Ntow W.J. и соавт. исследовали ДДТ, ГХБ и *дильдрин* в образцах грудного молока и сыворотки крови овощеводов в Гане в 2005 г. Дильдрин и ГХБ присутствовали в 60% анализируемых матриц каждого образца (грудного молока или сыворотки). Средний уровень (липидный вес) *дильдрин* составлял 122,8 и 127 нг/г в образцах грудного молока и сыворотки соответственно. Средний уровень (липидный вес) ГХБ составлял 4,9 и 5,3 нг/г в образцах грудного молока и сыворотки соответственно [28]. Авторы Darko и Acquah при исследовании мяса в Республике Гана выявили содержание *дильдрин* на уровне 11,48 мкг/кг [29].

В 2019 г. Archibold Buah-Kwofie и соавт. исследовали накопление хлорорганических пестицидов в четырёх местных культурах (салат, шпинат, лук и арахис), обычно выращиваемых в сельских общинах, окружающих парк водно-болотных угодий Исмангалисо (Южная Африка). Было обнаружено, что все проанализированные образцы загрязнены, при этом общие концентрации ХОП находятся в диапазоне от 190 до 240 нг/г сырого веса. Наибольший вклад в общие концентрации внесли сумма *альдрин*, *дильдрин* и *эндрин* (52–64 нг/г), ДДТ и его метаболитов (38–56 нг/г), а также эндосульфана и его метаболиты (34–57 нг/г). Особенно высокое содержание ХОП было обнаружено в образцах шпината, салата и арахиса. ХОП были экстрагированы из образцов в соответствии с модифицированной процедурой QuEChERS. Аликвоту экстракта (4 мл) концентрировали досуха в вакууме при ≤ 40 °С и перерастворили в гексане (1 мл) для окончательного анализа. Использовалась двухмерная газовая хроматография с масс-спектрометрическим времяпролётным детектированием (GCxGC-TOF-MS) с применением газового хроматографа Agilent 7890 GC, соединённого с масс-спектрометром Leco Pegasus 4D TOF. Предел обнаружения находился в диапазоне 0,5–0,9 нг/г при степени извлечения 74–106% со средним стандартным отклонением менее 11%. По результатам исследования авторы указывают на необходимость дополнительного внимания к последствиям для здоровья людей из-за продолжающегося использования ХОП не только в районе исследования, но и в южной части Африки в целом [30].

В Болгарии исследователями Rumyana T. Dimitrova с соавт. модернизирован и валидирован метод EN 1528:2001 – Fatty food – determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) для определения содержания хлорорганических пестицидов (ХОП) в мясе методом ГХ-ЭЗД. Метод включал выделение жира при помощи автоматического экстрактора под давлением (1500 psi) и температурой (100 °С) смесью толуола и циклогексана (1:1). Выделенный экстракт упаривали. Из аликвоты полученного жира извлекали целевые компоненты при помощи жидко-жидкостной экстракции ацетонитрилом и гексаном, ацетонитрильную фракцию после перерастворения в толуоле очищали как силикагелем. Очищенный экстракт перерастворили в циклогексане и вводили в хроматограф. Определяемые аналиты – (α, β, γ)-ГХЦГ; *гексахлорбензол*; *гептахлор*; *гептахлор эпоксид* (*цис*- и *транс*-); эндосульфана (α, β); эндосульфана сульфат; *дильдрин*; 4,4-ДДТ; 4,4-ДДЭ; 4,4-ДДД. Степень извлечения – 53 ÷ 87%; предел количественного определения – 0,005 ÷ 0,025 мкг/г жира [31].

Учитывая важность молока и молочных продуктов в рационе человека, и особенно в качестве основного сырья для производства детских молочных смесей, молочных каш, крайне важен регулярный контроль уровней содержания остаточных количеств пестицидов, что позволит минимизировать риск для здоровья.

В Бразилии Avancini и соавт. оценили наличие хлорорганических соединений в 100 образцах коровьего молока в штате Мату-Гросу-ду-Сул. В общей сложности 90% проб содержали хлорорганические пестициды того или иного типа. Среди исследованных образцов *альдрин*ом и ДДТ были загрязнены 44%, мирексом – 36%, эндосульфаном – 32%, хлорданом – 17%, дикофолом – 14%, *гептахлор*ом – 11% и *дильдрин*ом – 11%. Среди образцов, загрязнённых хлорданом, 47% показали уровни хлордана выше максимально допустимого предела (2 нг/г). Из общего числа образцов, загрязнённых *альдрин*ом/*дильдрин*ом, 14% имели уровни выше максимально допустимых пределов (6 нг/г). Наконец, среди образцов, загрязнённых *гептахлор*ом, 30% имели уровни более 6 нг/г. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 6890 с электрозахватным детектором. Образцы размораживали при комнатной температуре и разделяли на аликвоты объёмом 1 мл. Аликвоты помещали на водяную баню при 37 ± 2 °С (20 мин), после чего добавляли 10 мл смеси этилацетат: метанол: ацетон (в соотношении 2:4:4). Затем смесь перемешивали на вортексе в течение 1 мин, обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин и центрифугировали в течение 15 мин при 2000 об./мин. Супернатант переносили в свежую пробирку и добавляли 10 мл воды. Далее проводили твердофазную экстракцию с помощью колонки с октадецилсиланом (C18) и очистку на колонке с флорисилом. Конечная концентрация выражалась нг/г жира [32].

Lans-Ceballos и соавт. провели исследование присутствия ХОП в образцах пастеризованного коровьего молока в Монтерии (Колумбия). Во всех 144 проанализированных образцах содержание ХОП превышало нормы (MRL), установленные Codex Alimentarius (FAO/WHO) [6]. Концентрации α-ГХЦГ/β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, δ-ГХЦГ, *альдрин*ом/*дильдрин*ом, *гептахлор*ом/*эпоксида гептахлора*, *эндрин*ом, α-хлордана, γ-хлордана и эндосульфана составляли 0,53; 0,15; 0,57; 0,40; 0,22; 0,20; 0,014; 0,002 и 0,028 мг/кг соответственно. ХОП определяли с использованием газового хроматографа с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) с капиллярной колонкой RTX-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина плёнки 0,25 мкм) [33].

В обзоре остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственных и пищевых продуктах Ирана авторы Rezaeigolestani M. и Hashemi M. приводят данные по выявлению высоких уровней пестицидов, обнаруженных в пищевых продуктах растительного и животного происхождения в некоторых районах Ирана. Хлорорганические пестициды были обнаружены в основном в продукции животного происхождения. *Альдрин* был обнаружен в молоке, сливках,

сыре, сливочном масле. Исследования проводились методом ГХ-МС. Авторы предполагают, что в некоторых районах Ирана продолжается незаконное использование запрещённых пестицидов [34].

Bulut и соавт. проанализировали уровни остатков хлорорганических пестицидов в коровьем, буйволовом и овечьем молоке в регионе Афьонкарахисар в Турции. Результаты показали, что образцы были загрязнены изомерами ГХЦГ (α -, β -, γ - и δ -), *гексахлорбензолом (ГХБ)*, *гептахлором*, *альдрином*, *транс-хлорданом*, *гептахлор эпоксидом (транс-изомером)*, α -эндосульфатом, *цис-хлордан*, *дильдрином*, *эндрином*, β -эндосульфатом, *сульфатом эндосульфана*. Преобладающими пестицидами во всех исследованных образцах были β -ГХЦГ со следующими средними концентрациями: в буйволином молоке 63,36 нг/мл, в коровьем молоке – 91,32 нг/мл и в овечьем молоке – 122,98 нг/мл. Было обнаружено, что уровни хлорорганических пестицидов имеют среднюю концентрацию 243,81 нг/мл в овечьем молоке, 151,02 нг/мл – в коровьем молоке и 133,38 нг/мл в молоке буйвола. Анализ проб проводили методом ГХ-МС с использованием модифицированной пробоподготовки QuEChERS [35].

Население архипелага Канарских островов имеет один из самых высоких показателей потребления молока в Испании и Европе. Luzardo и соавт. оценили уровни хлорорганических пестицидов (ХОП) в 16 обычных и 10 органических пробах коровьего молока, продаваемого в этом регионе Испании. Что касается ДДТ, только метаболит p, p' -DDE был обнаружен примерно в 80% исследованных образцов со средним содержанием 4,85 и 4,74 нг/г соответственно для обычного и органического молока. В образцах также были обнаружены *гексахлорбензол (ГХБ)*, *альдрин*, *цис/транс-хлордан*, *дильдрин*, *эндрин* и *гептахлор*. Эндосульфат (α - и β -изомеры) также был обнаружен в 50% обычных проб молока и только в 10% проб органического молока. Общие уровни ХОП в обычном коровьем молоке были выше, чем в органическом коровьем молоке. При этом средние уровни хлорорганических пестицидов в молоке были ниже максимально допустимого уровня (MRL), установленного в ЕС. Исследования проводили модифицированным методом QuEChERS и ГХ-МС/МС [36].

Diefy A. Salem и Maher M. Ahmed провели исследования по определению загрязнения грудного молока некоторыми хлорорганическими пестицидами в Египте. Остатки *ГХБ* присутствовали в 88,9% проанализированных проб грудного молока, что указывает на увеличение частоты обнаружения *ГХБ* в проведённом исследовании, хотя уровни были низкими по сравнению с более высокими значениями почти во всех пробах проведённых ранее исследований в Мексике, Турции и Иране. Значения *ГХБ* варьировались от 0,2 до 0,867 мкг/л со средним значением $0,389 \pm 0,156$ мкг/л. Его среднее значение было ниже, чем в 1991 г. в Каире (11,67 мкг/л) и в 1997 г. в Ассиуте ($0,5 \pm 0,18$ мкг/л) [37]. Многочисленные данные об уровнях содержания *ГХБ* в грудном молоке ежегодно публикуются различными странами мира, в частности исследователями из Китая в 2010 г. [38], в Италии (2011) [39], в Испании (2005) [40], в Швеции (2012) [41], в Австралии (2005) [42].

Испанские учёные Luzardo и соавт. разработали многокомпонентный метод с использованием модифицированной процедуры QuEChERS и капиллярной газовой хроматографии – тройной квадрупольной масс-спектрометрии для определения 57 стойких органических загрязнителей, в том числе 23 хлорорганических пестицидов, 18 полихлорирован-

ных бифенилов (ПХБ) и 16 полициклических ароматических углеводородов в грудном молоке и образцах молозива. Авторы сообщают, что грудное молоко, являясь лучшим выбором для питания младенцев, так как содержит полезные питательные вещества и антитела, также может считаться лучшим индикатором воздействия загрязняющих веществ на младенцев. На стадии очистки экстракта пробы авторы использовали сорбент для твердофазной экстракции на основе первичных-вторичных аминов, поскольку он дал более эффективное отделение аналитов от жира и лучшее удаление совместно экстрагированных веществ по сравнению с гельпроникающей хроматографией. Для тестируемых загрязнителей не наблюдалось значительного матричного эффекта, и поэтому калибровка по матрице не требовалась. Среднее извлечение из образцов с добавками находилось в диапазоне 74,8–113%. Прецизионность была удовлетворительной, с относительными стандартными отклонениями ниже 16%, предел количественного определения для всех целевых аналитов не превышал 0,4 мкг/л (0,1–0,4 мкг/л). Метод был успешно применён для анализа 18 образцов молозива и 23 образцов зрелого молока. Все протестированные образцы содержали как минимум девять различных остатков пестицидов, при этом некоторые образцы содержали до 24 загрязняющих веществ. Примечательно, что загрязнители *гексахлорбензол*, p, p' -ДДЭ, ПХБ 138, ПХБ 180, фенантрен, флуорантен и пирен присутствовали в 100% проанализированных образцах молозива и зрелого молока [43].

Заключение

Целью данного обзора литературы было привлечь внимание к некоторым аспектам обеспечения безопасности пищевой продукции для детей за счёт повышения эффективности контроля над остаточными количествами пестицидов путём использования современных подходов и методов, а также нового уровня технического оборудования.

Анализ отечественной и зарубежной литературы указывает, что уровни хлорорганических пестицидов, запрещённых к использованию в сельском хозяйстве в 80-х годах прошлого столетия, значительно варьируют в различных регионах мира. В некоторых странах запрещённые пестициды всё ещё используются, что делает возможным попадание загрязнённого сырья в продукцию для детей. Особенно актуальным остаётся загрязнение хлорорганическими пестицидами, которые из-за своей липофильности склонны к биоаккумуляции в жировых тканях животных и человека.

Для обеспечения максимальной чувствительности и точности методов определения ХОП исследователи различных стран предлагают различные современные подходы и используют новые технические возможности. Широкое распространение получили процедуры пробоподготовки QuEChERS в модификациях для биологических объектов (грудное молоко, молозиво, сыворотка крови, ткани) и продукции животного происхождения (молоко и молочные продукты, мясо и мясная продукция) в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Достигнутый предел количественного определения рассматриваемых пестицидов менее 1 мкг/л или менее 1 мкг/кг, что почти на порядок ниже уровня определения классическими методами (ГХ-ЭЗД). Данные подходы также нашли широкое применение для определения ХОП в продукции растительного происхождения с пределом определения менее 1 мкг/кг.

Литература

(п.п. 3–7, 15–43 см. References)

1. ТР ТС 021/2011. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (с изменениями на 8 августа 2019 года). Available at: <http://docs.cntd.ru/document/902320560>
2. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М.; 2021.
3. ГОСТ 32308-2013. Мясо и мясные продукты. Определение содержания хлорорганических пестицидов методом газожидкостной хроматографии. М.: 2019.
4. ГОСТ ISO 3890-1-2013. Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 1. Общие положения и методы экстракции. М.; 2016.

10. ГОСТ ISO 3890-2-2013. Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 2. Методы очистки экстракта и подтверждения. М.; 2016.
11. ГОСТ 30349-96. Фрукты, овощи и продукты их переработки. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. М.; 2008.
12. ФР 1.31.2010.07610. Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии. Доступно: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/287711>
13. Росстат. О внешней торговле в январе 2021. Доступно: https://www.gks.ru/bgd/free/b04_03/IssWWW.exe/Stg/d02/50.htm
14. Пивоваров Ю.П., Милушкина О.Ю., Тихонова Ю.Л., Аксенова О.И., Калиновская М.В. Загрязнение химическими веществами продуктов детского питания в Российской Федерации. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(8): 707–11. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-8-707-711>

References

1. TR CU 021/2011. Technical Regulations of the Customs Union «On Food Safety» (as amended on August 8, 2019). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/902320560> (in Russian)
2. SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. Moscow; 2021. (in Russian)
3. Commission Directive 2006/141/EC of 22 December 2006 on infant formulae and follow-on formulae and amending Directive 1999/21/EC Text with EEA relevance. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0141>
4. Commission Directive 91/321/EEC of 14 May 1991 on infant formulae and follow-on formulae. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31991L0321>
5. Commission Directive 96/5/EC, Euratom of 16 February 1996 on processed cereal-based foods and baby foods for infants and young children (Text with EEA relevance). Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31996L0005> Accessed
6. Codex Alimentarius. International Food Standards. Available at: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/en/>
7. WHO. Environmental Health Criteria 195 - Hexa-chlorobenzene. Geneva, Switzerland; 1997. <https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc195.htm#PartNumber:11>
8. ГОСТ 32308-2013. Meat and meat products. Determination of the content of organochlorine pesticides by gas-liquid chromatography. Moscow; 2019. (in Russian)
9. ГОСТ ISO 3890-1-2013. Milk and dairy products. Determination of the residual content of organochlorine compounds (pesticides). Part 1. General provisions and extraction methods. Moscow; 2016. (in Russian)
10. ГОСТ ISO 3890-2-2013. Milk and dairy products. Determination of the residual content of organochlorine compounds (pesticides). Part 2. Methods of extract purification and confirmation. Moscow; 2016. (in Russian)
11. ГОСТ 30349-96. Fruits, vegetables and products of their processing. Methods for determining the residual amounts of organochlorine pesticides. Moscow; 2008. (in Russian)
12. FR 1.31.2010.07610. Methods for measuring the residual amounts of pesticides in samples of vegetables, fruits, grains and soils by chromatography-mass spectrometry. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/287711> (in Russian)
13. Rosstat. On foreign trade in January 2021. Available at: https://www.gks.ru/bgd/free/b04_03/IssWWW.exe/Stg/d02/50.htm (in Russian)
14. Pivovarov Yu.P., Milushkina O.Yu., Tikhonova Yu.L., Aksенова O.I., Kalinovskaya M.V. Chemical pollution of baby food products in the Russian Federation. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2016; 95(8): 707–11. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-8-707-711>
15. Takatori S., Okihashi M., Kitagawa Y., Fukui N., Kakimoto-Okamoto Y. Rapid and easy multiresidue method for determination of pesticide residues in foods using gas or liquid chromatography-tandem mass spectrometry. In: Margarita S., ed. *Pesticides – Strategies for Pesticides Analysis*. Croatia: InTechOpen; 2011: 198–214. <https://doi.org/10.5772/565>
16. Kitagawa Y., Okihashi M., Takatori S., Okamoto Y., Fukui N., Murata H., et al. Multiresidue method for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*. 2009; 50(5): 198–207. <https://doi.org/10.3358/shokueishi.50.198>
17. Al-Zahraa M.D., Soumia M.D., Fathy E.E. Analysis of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in dairy products and baby foods from Egyptian markets. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 2016; 6(6): 412. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000412>
18. The Food Safety Authority of Ireland. Report on surveillance of infant food for pesticide residues; 2004. Available at: https://www.fsai.ie/uploadedFiles/pesticide_residues_infant.pdf
19. Moreno Frías M., Jiménez Torres M., Garrido Frenich A., Martínez Vidal J.L., Olea-Serrano F., Olea N. Determination of organochlorine compounds in human biological samples by GC-MS/MS. *Biomed. Chromatogr.* 2004; 18(2): 102–11. <https://doi.org/10.1002/bmc.300>
20. Leandro C.C., Fussell R.J., Keely B.J. Determination of priority pesticides in baby foods by gas chromatography tandem quadrupole mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2005; 1085(2): 207–12. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.054>
21. Nakamura Y., Tonogai Y., Sekiguchi Y., Tsumura Y., Nishida N., Takakura K., et al. Multiresidue analysis of 48 pesticides in agricultural products by capillary gas chromatography. *J. Agric. Food. Chem.* 1994; 42(11): 2508–18.
22. Moore V.K., Zabik M.E., Zabik M.J. Evaluation of conventional and «organic» baby food brands for eight organochlorine and five botanical pesticides. *Food Chem.* 2000; 71(4): 443–7. [https://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00167-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00167-9)
23. Zheng G., Han C., Liu Y., Wang J., Zhu M., Wang C., et al. Multiresidue analysis of 30 organochlorine pesticides in milk and milk powder by gel permeation chromatography-solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Dairy Sci.* 2014; 97(10): 6016–26. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8192>
24. Pastor Belda M., González-Franco J.A., Rubio R., Campillo N., Hernández-Córdoba M., Torres C., et al. Occurrence of organochlorine pesticides in human tissues assessed using a microextraction procedure and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.* 2021; 45(1): 84–92. <https://doi.org/10.1093/jat/bkaa036>
25. Chaiyarat R., Sookjam C., Eiam-Ampai K., Damrongphol P. Organochlorine pesticide levels in the food web in rice paddies of Bueng Boraphet wetland, Thailand. *Environ. Monit. Assess.* 2015; 187(5): 230. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4469-7>
26. Olisah C., Okoh O.O., Okoh A.I. Occurrence of organochlorine pesticide residues in biological and environmental matrices in Africa: A two-decade review. *Heliyon*. 2020; 6(3): e03518. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03518>
27. Barnhoorn I.E., van Dyk J.C., Genthe B., Harding W.R., Wageenaar G.M., Bornman M.S. Organochlorine pesticide levels in *Clarias gariepinus* from polluted freshwater impoundments in South Africa and associated human health risks. *Chemosphere*. 2015; 120: 391–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.030>
28. Ntow W.J., Tagoe L.M., Drechsel P., Kelderman P., Gijzen H.J., Nyarko E. Accumulation of persistent organochlorine contaminants in milk and serum of farmers from Ghana. *Environ. Res.* 2008; 106(1): 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2007.05.020>
29. Darko G., Acquah S.O. Levels of organochlorine pesticides residues in meat. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2007; 4(4): 521–4. <https://doi.org/10.1007/BF03325989>
30. Buah-Kwofie A., Humphries M.S., Pillay L. Dietary exposure and risk assessment of organochlorine pesticide residues in rural communities living within catchment areas of iSimangaliso World Heritage Site, South Africa. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019; 26(17): 17774–86. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05046-9>
31. Dimitrova R.T., Stoykova I.I., Yankovska-Stefanova T.T., Yaneva S.A., Stoyanchev T.T. Development of analytical method for determination of organochlorine pesticides residues in meat by GC-ECD. *Revue Méd. Vét.* 2018; 169(4-6): 77–86. Available at: https://www.revmedvet.com/2018/RMV169_77_86.pdf
32. Avancini R.M., Silva I.S., Rosa A.C., Sarcinelli Pde N., de Mesquita S.A. Organochlorine compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul-Brazil. *Chemosphere*. 2013; 90(9): 2408–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.069>
33. Lans-Ceballos E., Lombana-Gómez M., Pinedo-Hernández J. Organochlorine insecticide residues in pasteurized milk distributed in Montería Colombia. *Rev. Salud. Pública (Bogotá)*. 2018; 20(2): 208–14. <https://doi.org/10.15446/rsap.v20n2.51175> (in Russian)
34. Rezaeigolestani M., Hashemi M. A review of pesticide residues in agricultural and food products of Iran. *J. Fasting. Health.* 2018; 6(1): 1–6. <https://doi.org/10.22038/jfnh.2018.33593.1125>
35. Bulut S., Akkaya L., Gök V., Konuk M. Organochlorine pesticide (OCP) residues in cow's, buffalo's, and sheep's milk from Afyonkarahisar region, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 2011; 181(1-4): 555–62. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1849-x>
36. Luzardo O.P., Almeida-González M., Henríquez-Hernández L.A., Zumbado M., Alvarez-León E.E., Boada L.D. Polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in conventional and organic brands of milk: occurrence and dietary intake in the population of the Canary Islands (Spain). *Chemosphere*. 2012; 88(3): 307–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.002>
37. Salem D.A., Ahmed M.M. Evaluation of some organochlorine pesticides in human breast milk and infants' dietary intake in middle and Upper Egypt. *Alexandria J. Pediatr.* 2002; 16(2): 259–65.
38. Wang G., Lu Y., Han J., Luo W., Shi Y., Wang T., et al. Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China. *Environ. Int.* 2010; 36(1): 122–30. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.08.005>
39. Guerranti C., Palmieri M., Mariottini M., Focardi S.E. Persistent organic pollutants in human milk from central Italy: levels and time trends. *ISRN Toxicol.* 2011; 2011: 107514. <https://doi.org/10.5402/2011/107514>
40. Ribas-Fitó N., Grimalt J.O., Marco E., Sala M., Mazón C., Sunyer J. Breast-feeding and concentrations of HCB and p,p'-DDE at the age of 1 year. *Environ. Res.* 2005; 98(1): 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.05.017>
41. Lignell S., Aune M., Glynn A., Cantillana T., Fridén U. Levels of persistent halogenated organic pollutants (POP) in mother's milk from first-time mothers in Uppsala, Sweden: results from year 2012 and temporal trends for the time period 1996–2012. Report to the Swedish EPA (the Health-Related Environmental Monitoring Program). Available at: https://www.imm.ki.se/Datavard/Rapporter/Sakrapport_trend9612.pdf
42. Harden F., Müller J., Toms L. *Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Australian Population: Levels in Human Milk*. Environment Protection and Heritage Council of Australia and New Zealand; 2005.
43. Luzardo O.P., Ruiz-Suárez N., Almeida-González M., Henríquez-Hernández L.A., Zumbado M., Boada L.D. Multi-residue method for the determination of 57 persistent organic pollutants in human milk and colostrum using a QuEChERS-based extraction procedure. *Anal. Bioanal. Chem.* 2013; 405(29): 9523–36. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7377-0>