

# ТОКСИКОЛОГИЯ

---

---

---

## (профилактическая, клиническая, экологическая)

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2020

Ракитский В.Н.<sup>1</sup>, Зоан Нгок Хай<sup>2</sup>, Федорова Н.Е.<sup>1</sup>, Березняк И.В.<sup>1</sup>, Ло Ван Тунг<sup>2</sup>, Егорченкова О.Е.<sup>1</sup>, Гречина М.С.<sup>1</sup>

### Безопасность импортируемой сельскохозяйственной продукции: остаточные количества пестицидов

<sup>1</sup>ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Россия;

<sup>2</sup>Национальный институт профессионального здоровья и окружающей среды, Ханой, Вьетнам

Гигиеническая оценка безопасности импортируемой пищевой продукции с позиций содержания остаточных количеств пестицидов особенно актуальна в условиях действующего соглашения о зоне свободной торговли между Евразийским экономическим союзом и Социалистической Республикой Вьетнам, а также в связи с широким спектром химических средств защиты растений, применяемых в период вегетации культур.

**Цель** исследования — оценить уровень остаточных количеств пестицидов в образцах отдельных продуктов питания, произведенных во Вьетнаме.

**Задачи** исследования: выполнить количественную идентификацию 42 действующих веществ пестицидов (и их метаболитов) в образцах зерна риса, драконьих фруктов (питахайя), авокадо, а также манго и бананов (свежих и сушеных).

**Материал и методы.** Для идентификации действующих веществ пестицидов использованы многокомпонентные и индивидуальные методы, основанные на жидкостной и газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим и флуориметрическим детектированием. Для многокомпонентного определения 40 веществ процедура пробоподготовки выполнена по технологии QuEChERS. Определение авермектинов (абабектина и эмабектина бензоата) проведено индивидуальными методами после превращения веществ во флуорогенные производные.

**Результаты.** В отдельных образцах идентифицированы остаточные количества тебуконазола (рис — 0,53 мг/кг, плоды манго — 0,26 мг/кг, авокадо — 0,15 мг/кг), флудиоксопила (рис — 0,017 мг/кг), имидаклоприда (сушеные плоды манго — 0,01 мг/кг), карбендазима (сушеные плоды манго — 0,011 мг/кг). Остаточные количества авермектинов не выявлены. Содержание веществ в проанализированных образцах драконьих фруктов (питахайя) не превышало 0,01 мг/кг.

**Обсуждение.** Полученные в работе результаты сопоставлены с данными общеевропейского и национального мониторингов, включающих импортируемые товары, согласно которым рису и драконьим фруктам как объектам мониторинга уделяется повышенное внимание.

**Выводы.** Показана безопасность отдельных видов пищевой продукции, импортируемой из Вьетнама, по содержанию остаточных количеств пестицидов.

**Ключевые слова:** импортируемая пищевая продукция; остаточные количества пестицидов; контроль безопасности.

**Для цитирования:** Ракитский В.Н., Зоан Нгок Хай, Федорова Н.Е., Березняк И.В., Ло Ван Тунг, Егорченкова О.Е., Гречина М.С. Безопасность импортируемой сельскохозяйственной продукции: остаточные количества пестицидов. *Zdravookhranenie Rossijskoi Federatsii (Health Care of the Russian Federation)*. 2020; 64(3):150-157. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.46563/0044-197X-2020-64-3-150-157>

**Для корреспонденции:** Федорова Наталия Евгеньевна, докт. биол. наук, зав. отделом аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Московская область. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

#### Участие авторов:

Ракитский В.Н., Зоан Нгок Хай — концепция и дизайн исследования;  
Егорченкова О.Е., Гречина М.С., Ло Ван Тунг — сбор и обработка материала;  
Федорова Н.Е., Березняк И.В. — написание текста;

Ракитский В.Н., Зоан Нгок Хай — редактирование.  
Все соавторы — утверждение окончательного варианта рукописи, ответственность за целостность всех частей рукописи.

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

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

Поступила: 08.01.2020

Принята в печать: 21.01.2020

Опубликована: 30.06.2020

Valeriy N. Rakitskii<sup>1</sup>, Doan Ngoc Hai<sup>2</sup>, Nataliya E. Fedorova<sup>1</sup>, Irina V. Berezhnyak<sup>1</sup>,  
Lo Van Tung<sup>2</sup>, Ol'ga E. Egorchenkova<sup>1</sup>, Marina S. Grechina<sup>1</sup>

## Safety of imported agricultural products: pesticide residues

<sup>1</sup>F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Mytishchi, Moscow region, 141014, Russia;

<sup>2</sup>The National Institute of Occupational and Environmental Health (NIOEH), Hanoi, Vietnam

**Introduction.** From the evaluation of the positions of residual quantities of pesticides, the hygienic safety assessment of imported food products is most relevant under the current agreement on a free trade zone between the EAEU and the Socialist Republic of Vietnam, as well as in connection with a large list of chemical plant protection products used during the vegetation of crops.

The **purpose** of the study. Rating the level of residual quantities of pesticides in samples of selected food products produced in Vietnam is the purpose of the study.

**Research objectives.** To quantify 42 active ingredients of pesticides (and their metabolites) in samples of rice grain, dragon fruit (pitahaya), avocado, mango and banana (fresh and dried) are the research objectives.

**Material and methods.** Multicomponent and individual methods based on LC and GC with MS-detection and FLD were used to identify active ingredients of pesticides. The sample preparation procedure with QuEChERS technology was used for the multi residues determination of the 40 compounds. The determination of avermectins (abamectin and emamectin benzoate) was carried out after the conversion of substances into fluorogenic derivatives.

**Results.** Residual amounts of tebuconazole (rice — 0.53 ppm, mangoes — 0.26 ppm, avocado — 0.15 ppm), fludioxonil (rice — 0.017 ppm), imidacloprid (dried mangoes — 0.01 ppm), carbendazim (dried mangoes — 0.011 ppm) were identified in single samples. No residual avermectins have been identified. The content of substances in the analyzed samples of dragon fruit (pitahaya) did not exceed 0.01 ppm.

**Discussion.** The results obtained in the work are compared with the data of the annual pan-European and national monitoring, information on which is publicly available (2017), including imported goods, according to which rice and dragon fruits as objects of monitoring are given increased attention.

**Conclusions.** The safety of certain types of food products imported from Vietnam is shown by the content of residual quantities of pesticides.

**Keywords:** *imported food products; pesticide residues; control of safety.*

**For citation:** Rakitskii V.N., Doan Ngoc Hai, Fedorova N.E., Berezhnyak I.V., Lo Van Tung, Egorchenkova O.E., Grechina M.S. Safety of imported agricultural products: pesticide residues. *Zdravookhranenie Rossiiskoi Federatsii (Health Care of the Russian Federation)*. 2020; 64 (3): 150-157. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.46563/0044-197X-2020-64-3-150-157>

**For correspondence:** Natalia E. Fedorova, MD, Ph.D., DSci., F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Mytishchi, Moscow region, 1410014, Russia. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

### Information about authors:

Rakitskii V.N., <https://orcid.org/0000-0002-9959-6507>

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

Berezhnyak I.V., <http://orcid.org/0000-0001-9501-092X>

Egorchenkova O.E., <http://orcid.org/0000-0003-4653-6970>

Grechina M.S., <https://orcid.org/0000-0003-3324-5090>

Doan Ngoc Hai, <https://orcid.org/0000-0002-9652-6458>

Lo Van Tung, <https://orcid.org/0000-0001-5626-4011>

### Contribution:

Rakitskii V.N., Doan Ngoc Hai — research concept and design, editing.

Doan Ngoc Hai — research concept and design, editing.

Lo Van Tung — material collection and processing.

Egorchenkova O.E. — material collection and processing.

Grechina M.S. — material collection and processing.

Fedorova N.E. — spelling text.

Berezhnyak I.V. — spelling text.

All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of its final version.

**Acknowledgment.** The study had no sponsorship.

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

Received: January 08, 2020

Accepted: January 21, 2020

Published: June 30, 2020

## Введение

Пестициды включают обширную группу химических веществ различных классов и химической природы. В общей массе загрязняющих веществ доля пестицидов невелика, вместе с тем высокая биологическая активность, преднамеренность внесения в окружающую среду, повсеместность применения, способность миграции по биологическим цепям, опасность для здоровья населения и

среды обитания требуют повышенного внимания к пестицидам [1].

Основные пищевые цепи миграции пестицидов:

- водоемы — питьевая вода — человек;
- водоемы — гидроплактон — рыба — человек;
- почва — растения — продукты питания — человек.

Учитывая, что примерно 80–85% остаточных количеств пестицидов (ОКП) человек получает с пищей, осо-

бое внимание должно уделяться именно этому объекту государственного санитарно-эпидемиологического контроля [2, 3].

Надзор за качеством импортируемой пищевой продукции с позиций содержания ОКП особенно актуален в условиях действующего соглашения о зоне свободной торговли между Евразийским экономическим союзом и Социалистической Республикой Вьетнам (СРВ)<sup>1</sup>.

При внесении в почву пестициды подвергаются многочисленным влияниям биотического и не биотического характера, которые определяют их дальнейшее поведение, трансформацию и, в конечном счете, минерализацию [4]. Направление и скорость превращения молекул пестицидов обусловлены химической природой действующего вещества, типом почвы, состоянием и активностью ее биоты, характером внешних воздействий на почвенный покров (агротехнические и мелиоративные приемы) [5].

Спектр пестицидов, применяемых в странах-импортерах, к которым относится СРВ, достаточно широк, препараты включают комбинации 2, 3 и более действующих веществ. Разнообразные химические средства защиты растений применяются в период вегетации культуры неоднократно. Все это, а также географическое расположение СРВ, почвенные и климатические факторы (высокая температура, влажность, количество осадков, интенсивная солнечная радиация), в наибольшей мере коррелирующее со скоростью детоксикации пестицидов, не могут не накладывать свой отпечаток на уровни ОКП в растительной продукции.

Доля сельскохозяйственного производства в СРВ составляет 16–20% валового внутреннего продукта. В аграрной сфере производства занято около 50% населения страны, продукция сельского хозяйства занимает существенное место в экспорте (рис, кукуруза, орехи, пряности, тропические ягоды и фрукты, кофе, чай и т.д.).

Ежегодно в СРВ ввозится около 160 млн тонн пестицидов из более чем 50 стран мира, более 50% из Китая. По назначению пестициды делятся следующим образом: фунгициды — 34%, инсектициды — 26%, гербициды — 21%, прочие — 19%. В СРВ используются 1882 препаративные формы инсектицидов (785 действующих веществ), 1280 фунгицидов (617 действующих веществ), 713 гербицидов (234 действующих вещества), 27 родентицидов (9 действующих веществ), 141 препарат регуляторов роста (52 действующих вещества), а также препараты против улиток, для предпосевной обработки зерна, фумигации помещений и т.д. Большинство действующих веществ препаратов, применяемых в сельском хозяйстве СРВ, широко применяется в мире, как и в России, где в настоящее время зарегистрировано более 900 препаратов различного назначения [6].

По информации специалистов Национального института профессионального здоровья и окружающей среды СРВ (НЮЕН) определение ОКП в экспортируемой сель-

скохозяйственной продукции в СРВ выполняется регулярно. Подобные исследования продуктов, предназначенных для внутреннего употребления, а также почвы и воды достаточно ограничены. Специалисты НЮЕН имеют опыт определения некоторых ксенобиотиков, в том числе действующих веществ пестицидов. В то же время НЮЕН не осуществляет контроль широкого круга действующих веществ пестицидов, особенно в овощах, фруктах и почве. Аналитическая база НЮЕН, включающая газовые хроматографы со специфическими детекторами (детектор электронного захвата ионов, азот-фосфорный, пламенно-ионизационный детекторы), жидкостные хроматографы с ультрафиолетовым детектором на диодной матрице, а также систему tandemной жидкостной масс-спектрометрии с тройным квадруполом, позволяет существенно расширить круг анализируемых веществ и матриц для контроля.

Современный этап оптимизации лабораторного контроля ОКП в растительной продукции и продовольственном сырье требует внедрения многокомпонентных методов, позволяющих в одном аналитическом образце идентифицировать и количественно оценить уровни активных ингредиентов (при необходимости их токсичных метаболитов) широкого круга пестицидов различной химической природы [7]. Использование индивидуальных методов определения (конкретно для каждого вещества) значительно повышает стоимость анализов и снижает производительность лаборатории. Применение такой стратегии затрудняет оценку безопасности продукции с неизвестной историей, а также сельскохозяйственных культур, обработанных несколькими пестицидами. Использование многокомпонентных методов дает объективную и точную информацию об уровне ОКП в продукции растениеводства, позволяет изучить закономерности распределения пестицидов в растениях с определением мест их накопления, и на новом уровне оценивать загрязненность пестицидами пищевых продуктов и продовольственного сырья для обеспечения населения безопасной сельскохозяйственной продукцией.

В направлении реализации программы оказания научно-методической и материально-технической поддержки СРВ по вопросам обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия в области химико-аналитического контроля безопасности растительной продукции и продовольственного сырья на базе ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» проведено знакомство специалистов-аналитиков НЮЕН с современными методиками многокомпонентного определения ОКП в различных видах сельскохозяйственной продукции, а также продемонстрирована практическая реализация методов на образцах отдельных продуктов питания, произведенных в СРВ, с применением жидкостной и газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС и ГЖХ-МС).

**Цель** исследования — оценить уровень ОКП в образцах отдельных продуктов питания, произведенных в СРВ.

**Задачи** исследования: выполнить количественную идентификацию 42 действующих веществ пестицидов различных химических классов (и их метаболитов) в образцах зерна риса, драконовых фруктов (питахайя), авока-

<sup>1</sup>Соглашение о свободной торговле между Евразийским экономическим союзом и его государствами-членами с одной стороны и Социалистической Республикой Вьетнам с другой стороны; 2016. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/42035387>

до, а также манго и бананов (свежих и сушеных) с применением многокомпонентных и индивидуальных методов, основанных на применении ВЭЖХ-МС/МС и ГЖХ-МС с флуориметрическим детектированием.

### Материал и методы

Объектами исследования являлись образцы плодов авокадо, манго, бананы, сушеные плоды манго и бананов, зерно риса (по 8 образцов каждого наименования), а также драконовых фруктов — питахайя (2 образца), страна происхождения СРВ. Продукты приобретены на потребительском рынке в г. Москве, проанализированы на содержание 40 действующих веществ пестицидов (включая их токсичные метаболиты), относящихся к различным химическим классам (неоникотиноиды, триазолы, имидазолы, пиретроиды, фосфорорганические соединения, стробилурины и др. [8]) и группам (фунгициды — 23 наименования, инсектициды и акарициды — 15 наименований, гербициды — 2 наименования) по методике пробоподготовки QuEChERS («Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe» — «быстрый, легкий, дешевый, надежный и безопасный») [9]. Индивидуальные методы использованы для определения 2 действующих веществ инсектицидов/акарицидов химического класса авермектинов — абамектина и эмаектина бензоата, широко применяемых в СРВ. На основе абамектина используется более 100 препаратов с содержанием действующего вещества 18 или 36 г/л, препараты которого относятся по параметрам острой токсичности к веществам 3 класса, хотя по тератогенному эффекту действующего вещества (2 класс) препараты на основе абамектина в России остаются высоко опасными.

В спектре веществ присутствовали метаболиты, необходимые в аналитическом контроле, такие как протиоконазол-дестио, ометоат, фипронил-сульфон. Содержание метаболитов в образцах выражали в эквиваленте действующих веществ, вводя в формулу расчета коэффициент, равный соотношению молекулярных масс: 1,06 (ометоат в эквиваленте диметоата), 0,96 (фипронил-сульфон в эквиваленте фипронила), 1,1 (протиоконазол-дестио в эквиваленте протиоконазола).

Использованные реактивы и материалы: образцы аналитических стандартов действующих веществ 42 пестицидов, с содержанием основных компонентов от 95,7% до 99,9% («Sigma-Aldrich», США), ацетон, особо чистый («Fisher Scientific», США); ацетонитрил и вода для ВЭЖХ, муравьиная кислота, 99,7%, уксусная кислота ледяная («Panreac», Испания); метанол («J.T.Baker», США); экстракционный набор VetExQ для анализа остаточных количеств пестицидов из фруктов и овощей, содержащих жир, парафины, зерна, комбикорма, включающий набор солей для экстракции (4 г  $MgSO_4$ , 1 г  $NaCl$ , 1 г цитрата натрия, 0,5 г натрия лимоннокислого двухзамещенного, 1,5-водного), дисперсионный набор для очистки экстрактов на основе первичного-вторичного амина (150 мг), магния сернокислого (900 мг) и твердофазного сорбента на основе октадецилсилана — C18 (150 мг); пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками вместимостью 50 и 15 см<sup>3</sup> (ООО «Интерлаб, Россия, кат. № IL-5650-5156).

Для установления уровней исследуемых веществ применялся метод ВЭЖХ на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-детектором в режиме динамического мультиреакционного мониторинга с использованием жидкостного хроматографа с тандемным масс-спектрометрическим детектором «Agilent 1290 Infinity LC» с масс-селективным детектором «Agilent Triple Quad 6460», а также метод капиллярной ГЖХ с масс-селективным детектором в режиме регистрации индивидуальных ионов на газовом хроматографе «Agilent 7890B» с масс-селективным детектором «Agilent 5977A» (США).

Идентификацию осуществляли по хроматографическим временам удерживания, наличию характеристических ионов в масс-спектрах (метод ГЖХ/МС) и дочерних ионов (ВЭЖХ-МС/МС) и по соотношению интенсивности хроматографических пиков, отвечающих характеристическим ионам идентифицируемых компонентов и аналитических стандартов.

В аналитическом контроле абамектина и эмаектина бензоата в образцах манго, авокадо, бананов, сушеных плодов манго и бананов, а также драконовых фруктов использована классическая схема экстракции и пробоподготовки, изложенная в официальных методах контроля МУК 4.1.2061-06<sup>2</sup> и МУК 4.1.2706-10<sup>3</sup>. Вещества идентифицировали методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектором на жидкостном хроматографе «Agilent-1200» (США) после превращения веществ во флуорогенные производные последовательной обработкой N-метилимидазолом и трифторуксусным ангидридом.

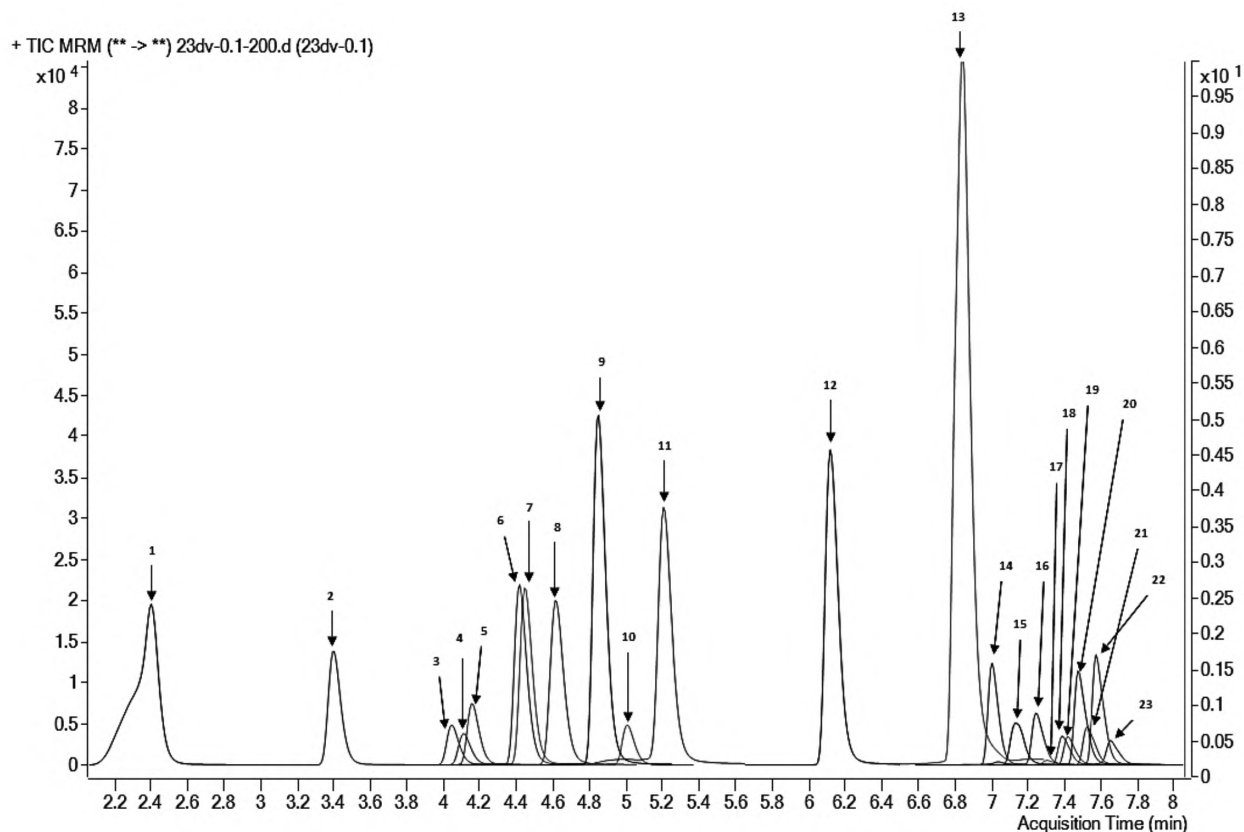
Количественный расчет содержаний действующих веществ в пробе выполнен по величине площади пика, соответствующего времени выхода аналита, с использованием градуировочной характеристики, автоматически построенной методом регрессионного анализа на основе данных хроматографирования серии градуировочных растворов аналитических стандартов веществ.

### Результаты

Исследуемая пищевая продукция с точки зрения аналитического контроля может быть отнесена к 3 различным группам продуктов, выделенным в Руководящем документе Европейской Комиссии по контролю качества и процедурам валидации методов определения ОКП в пищевых продуктах и кормах [10]. В классическом варианте метод QuEChERS был предложен для определения ОКП во фруктах и овощах, т.е. продуктах с большим содержанием воды [11]. В соответствии с рекомендациями Руководящего документа [10] внесение в пробу с низким содержанием влаги воды до общего содержания 70% позволяет отнести репрезентативный образец к группе культур с высоким содержанием воды при выборе метода ана-

<sup>2</sup>МУК 4.1.2061-06. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.; 2006.

<sup>3</sup>МУК 4.1.2706-10. Методические указания по определению остаточных количеств эмаектина (эмаектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.; 2010.



**Рис. 1.** Хроматограмма модельного раствора 23 пестицидов с концентрацией 0,1 мкг/мл, источник электростатического распыления в режиме положительно заряженных ионов.

1 — ометоат; 2 — тиаметоксам; 3 — имидаклоприд; 4 — клотианидин; 5 — флуметсулам; 6 — диметоат; 7 — ацетамиприд; 8 — карбендазим; 9 — тиаклоприд; 10 — флорасулам; 11 — тиабендазол; 12 — карбоксин; 13 — спирокамин; 14 — флукаспироксад; 15 — флуопирам; 16 — эпоксиконазол; 17 — ипродион; 18 — крезоксим-метил; 19 — пенконазол; 20 — пираклостробин; 21 — прохлораз; 22 — трифлуксистробин; 23 — ипконазол.

По оси абсцисс — время (мин), по оси ординат — интенсивность пика.

**Fig. 1.** Chromatogram of a model solution of 23 pesticides with a concentration of 0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , the electrospray ionization source (ESI) in the positive ion mode (TIC — total ion current):

1 — Omethoate; 2 — Thiamethoxam; 3 — Imidacloprid; 4 — Clothianidin; 5 — Flumetsulam; 6 — Dimethoate; 7 — Acetamipride; 8 — Carbendazim; 9 — Thiacloprid; 10 — Florasulam; 11 — Thiabendazole; 12 — Carboxin; 13 — Spiroxamine; 14 — Fluxapirroxade; 15 — Fluopyram; 16 — Epxiconazole; 17 — Iprodion; 18 — Kresoxim-methyl; 19 — Penconazole; 20 — Pyraclostrobin; 21 — Prochloraz; 22 — Trifloxystrobin; 23 — Ipconazole.

On the X axis is time (min), on the Y axis is the peak intensity.

литического контроля, что расширяет сферу применения метода QuEChERS.

Данная методика широко применяется в странах Европы и Америки и является официальным методом в системе Европейского комитета по стандартизации CEN (CEN standard methods EN 15662) [12].

Бананы, манго, авокадо, драконьи фрукты, включенные в группу продуктов с высоким содержанием воды, не требовали внесения в образец воды перед экстракцией. В аналитические образцы зерна риса, сушеных плодов манго и бананов, относящихся к продуктам с достаточно низким содержанием влаги, на стадии экстракции вносили воду в количестве, в 2 раза превышающем массу пробы, которая была снижена до 5 г [13, 14].

Согласно методике пробоподготовки QuEChERS экстракцию действующих веществ пестицидов из гомогенизированной пробы анализируемого образца выполняли ацетонитрилом в присутствии солей для экстракции на основе цитратного буфера, очистку экстрактов от полярных

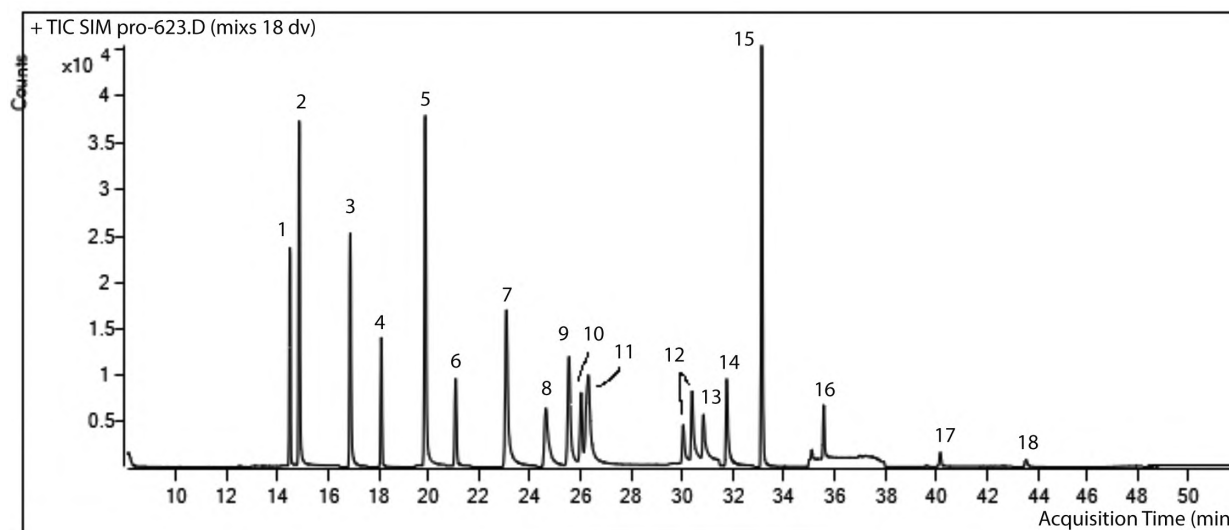
соединений осуществляли дисперсионной твердофазной экстракцией с применением смеси сорбентов, включающей первичный-вторичный амин и октадецилсилан, с последующим анализом ВЭЖХ-МС/МС или ГЖХ-МС [11].

В качестве источника ионизации в методе ВЭЖХ использовали электростатическое распыление (электроспрей) в режиме положительной ионизации [15]. Регистрировали дочерние положительные ионы после разрушения материнских ионов (регистрация «перехода») в режиме динамического мультиреакционного мониторинга.

Хроматограмма дочерних ионов модельного раствора, содержащего 23 действующих вещества пестицидов (метод ВЭЖХ-МС/МС), представлена на **рис. 1**.

ГЖХ-МС осуществляли в «жестком» режиме ионизации электронным ударом. Сбор данных осуществляли в режиме SIM с 8-й до 52-й минуты. Для идентификации веществ и количественных расчетов использовали 3 иона.

Надежность и универсальность ионизации электронным ударом как метода подтверждается существованием



**Рис. 2.** Хроматограмма модельного раствора 18 пестицидов с концентрацией 0,1 мкг/мл, режим SIM.

1 — диазинон; 2 — хлороталонил; 3 — мефеноксам; 4 — малатион; 5 — ципродинил; 6 — фипронил; 7 — флудиоксонил; 8 — флутриафол; 9 — протиоконазол-дестийо; 10 — фипронил-сульфон; 11 — ципроконазол; 12 — пропиконазол; 13 — тебуконазол; 14 — эпоксиконазол; 15 — бифентрин; 16 — лямбда-цигалотрин; 17 — альфа-циперметрин; 18 — эсфенвалерат.  
По оси абсцисс — время, мин; по оси ординат — интенсивность пика.

**Fig. 2.** Chromatogram of a model solution of 18 pesticides with a concentration of 0.1 µg/ml, Selected Ion Monitoring Mode (SIM):

1 — Diazinon; 2 — Chlorothalonil; 3 — Mefenoxam; 4 — Malathion; 5 — Cyprodinil; 6 — Fipronil; 7 — Fludioxonil; 8 — Flutriafol; 9 — Prothioconazole-desthio; 10 — Fipronil sulfone; 11 — Cyproconazole; 12 — Propiconazole; 13 — Tebuconazole; 14 — Epoxiconazole; 15 — Bifenthrin; 16 — Lambda-cyhalothrin; 17 — Alpha-cypermethrin; 18 — Esfenvalerate.  
On the X axis is time (min), on the Y axis is the peak intensity.

компьютерных «библиотек» масс-спектров, содержащих спектры (именно спектры электронного удара) более 200 тыс. органических соединений, по которым можно проводить их идентификацию. В этой связи на первой стадии исследования для идентификации 18 веществ при совместном присутствии использовали режим полного сканирования (по полному ионному току) в диапазоне 50–500 атомных единиц массы с автоматизированным библиотечным поиском «NIST».

Достигнутую эффективность разделения иллюстрирует хроматограмма модельного раствора, содержащего 18 действующих веществ пестицидов (метод ГЖХ-МС), зарегистрированная в режиме SIM (рис. 2). Следует отметить, что одно действующее вещество (эпоксиконазол) присутствует в ряду соединений, идентифицируемых как ГЖХ-МС, так и ВЭЖХ-МС/МС.

Из ассортимента определяемых пестицидов (42 вещества) в отдельных образцах исследуемой продукции идентифицированы остаточные количества тебуконазола (рис — 0,53 мг/кг, плоды манго — 0,26 мг/кг, авокадо — 0,15 мг/кг), флудиоксонила (рис — 0,017 мг/кг), имидаклоприда (сушеные плоды манго — 0,01 мг/кг), карбендазима (сушеные плоды манго — 0,011 мг/кг). Остаточные количества других действующих веществ, включая абамектин и эмамектина бензоат, в исследованных образцах не выявлены (менее нижнего предела количественного определения). Содержание всех исследованных действующих веществ (и их метаболитов) в проанализированных образцах драконьих фруктов (питахайя) не превышало 0,01 мг/кг.

Для оценки безопасности продуктов с позиции содержания ОКП использовали величины максимально до-

пустимых уровней (МДУ), включенные в ГН 1.2.3-3539-18<sup>4</sup> [16]. Величина МДУ альфа-циперметрина в рисе — 2,0 мг/кг, манго — 0,7 мг/кг; имидаклоприда в бананах — 0,05 мг/кг, манго — 0,2 мг/кг; карбендазима в рисе шелушенном — 2,0 мг/кг, бананах — 0,2 мг/кг, манго — 5,0 мг/кг; тебуконазола в рисе — 2,0 мг/кг, бананах и манго — 0,05 мг/кг; тиаметоксама в рисе — 0,6 мг/кг, бананах — 0,02 мг/кг; флудиоксонила в рисе — 0,02 мг/кг.

Таким образом, идентифицированные уровни остаточных количеств действующих веществ в исследованных образцах не превышали установленных величин МДУ.

## Обсуждение

При выборе ассортимента импортируемых из СРВ пищевых продуктов для аналитического контроля ОКП во внимание были приняты данные ежегодного общеевропейского и национального мониторингов, информация по которым находится в открытом доступе<sup>5</sup>. Согласно ежегодному отчету по мониторингу ОКП в продуктах питания на территории стран Европейского Союза (ЕС) в 2017 г., включающих в том числе импортируемые товары, проанализировано более 11 тыс. образцов растительного сырья из 12 видов, реализуемых на территории ЕС: апельсины, груши, киви, цветная капуста, лук, морковь, картофель, бобы (сушеные), ржаные зерна, рис, птичий и овечий жир, киви, лук и сушеные бобы и т.д. [17]. Анализ

<sup>4</sup>ГН 1.2.3539-18. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). М.; 2018.

<sup>5</sup>European Food Safety Authority. EFSA Journal. Available at: <http://www.efsa.europa.eu/en/publications>

растительного сырья проводился в соответствии со ст. 31 Регламента (ЕС) № 396/2005 на содержание 163 наименований пестицидов. В соответствии с представленными результатами в 64,9% образцов пестициды не обнаружены (менее нижнего предела количественного определения), в 33,5% образцов содержание одного или более пестицидов меньше или равно МДУ, и только в 1,6% образцов содержание пестицидов превышало нормативные значения. При этом наиболее значительное превышение МДУ выявлено для ОКП в рисе.

Рис составляет существенный, относительно стабильный объем импортируемой продукции из СРВ, возделывается с применением значительного количества пестицидов. Так, по информации специалистов НИОЕН, 64,9% пестицидов были использованы в стране на рисе, 12,8% — в овощеводстве, 17,9% — при выращивании промышленных культур, 4,4% составили другие культуры (данные 2015 г.).

По данным ежегодного отчета по мониторингу ОКП [17], в 2017 г. в ЕС было проанализировано 937 образцов риса, при этом в 628 (67%) образцах пестициды не обнаружены, в то время как 309 (33%) образцов содержали один или несколько пестицидов в достоверных значениях. Множественные остатки пестицидов зарегистрированы в 153 (16,3%) образцах риса. В 1 образце обнаружено 11 различных пестицидов, 27,4% образцов содержали по крайней мере 1 наименование пестицида. В целом превышения МДУ отмечены для 12 действующих веществ, в том числе для тебуконазола, карбендазима и тиаметоксама. Отмечается, что зафиксированные максимальные несоответствия величин ОКП регламентам законодательства ЕС отчасти можно отнести к снижению МДУ тиаметоксама в ЕС в 2016 г. с 0,6 до 0,01 мг/кг. Согласно ГН 1.2.3539-18 установленная в России величина МДУ тиаметоксама в рисе составляет 0,6 мг/кг.

Включение питахайи в объекты контроля обусловлено тем, что согласно отчету по мониторингу ОКП [17] среди товаров, проанализированных в 2017 г., наибольшие превышения отмечены именно для драконьих фруктов из СРВ (11,8% образцов). Одновременно отмечается, что в приправах и травах, импортируемых из СРВ в значительных количествах, образцов, не соответствующих регламентам, установленным законодательством ЕС, не выявлено.

В целом в отчет [17] вошли результаты мониторинга ОКП в 365 образцах импортируемой из СРВ продукции, в среднем 229 различных пестицидов анализировались в одном образце. СРВ вошла в число стран, для которых отмечено превышение МДУ, установленных в ЕС, более чем в 10 образцах: так, из проанализированных образцов в 171 ОКП не обнаружены; в 124 образцах — идентифицировано, но менее МДУ, законодательно установленных в ЕС; в 70 образцах отмечено превышение европейских МДУ.

В соответствии с Регламентом ЕС No. 669/2009 по контролю импортируемой продукции СРВ отнесен к числу стран, для которых в ЕС расширен перечень товаров для контроля: листья базилика (священный, сладкий), листья кориандра, плоды драконьих фруктов (питахайя), мята, плоды окры (бамия/дамские пальчики), петрушка, перец (стручковый) [17].

Представленная информация может служить основанием для выделения приоритетов для аналитического контроля ОКП как по отдельным продуктам питания, так и по действующим веществам.

## Выводы

1. Использование технологии QuEChERS на этапе пробоподготовки растительных образцов дает возможность быстро и надежно получить результат по широкому ассортименту действующих веществ пестицидов и растительных продуктов.

2. Индивидуальный подход к извлечению веществ в зависимости от типа матрицы позволяет комплексно подойти к методу их определения.

3. Показана безопасность исследованных образцов импортируемой из СРВ пищевой продукции (плоды авокадо, манго, бананы, сушеные плоды манго и бананы, зерно риса, драконьи фрукты) с позиций содержания ОКП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ракитский В.Н. Токсикология пестицидов. *Токсикологический вестник*. 2010; (3): 21-2.
2. Тутьельян В.А., Хотимченко С.А. Качество и безопасность пищевой продукции: современные аспекты. В кн.: Попова А.Ю., Ракитский В.Н., ред. *Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Гигиена, токсикология, профпатология: традиции и современность»*. М.: Дашков и Ко; 2016: 242-8.
3. Антонович Е.А., Седокур Л.К. *Качество продуктов питания в условиях химизации сельского хозяйства. Справочник*. Киев: Урожай; 1990.
4. Захаренко В.А. Особенности проявления рисков химического загрязнения, связанного с применением пестицидов. *Защита и карантин растений*. 2017; (6): 3-7.
5. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. *Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении*. М.: Высшая школа; 2002.
6. *Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации*. М.: Листерра; 2019.
7. Đurović R., Đorđević T. Modern Extraction Techniques for Pesticide Residues Determination in Plant and Soil Samples. Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides. Analysis. Available at: [http://cdn.intechopen.com/pdfs/20992/InTech-Modern\\_extraction\\_techniques\\_for\\_pesticide\\_residues\\_determination\\_in\\_plant\\_and\\_soil\\_samples.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/20992/InTech-Modern_extraction_techniques_for_pesticide_residues_determination_in_plant_and_soil_samples.pdf) (Дата обращения: 09.01.2020)
8. Turner J.A., ed. *The Pesticide Manual*. Alton, Hampshire: BCPC; 2015.
9. Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbauer 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.
10. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Available at: [http://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](http://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf) (Дата обращения: 09.01.2020)
11. Lehotary 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): 595-614.
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: [http://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC\\_2007\\_01.pdf](http://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf) (Дата обращения: 09.01.2020)
13. Kolberg D.I., Prestes O.D., Adaime M.B., Zenella R. Development of a fast multiresidues method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grain, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS. *Food Chem.* 2011; 125(4): 1436-42. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.041>
  14. González-Curbelo M.Á., Herrera-Herrera A.V., Ravelo-Pérez L.M., Hernández-Borges J. Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives. *Trends Analyt. Chem.* 2012; 38: 32-51. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.trac.2012.04.010>
  15. Snyder P. *Biochemical and Biotechnological Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Washington, DC: ACS; 1995.
  16. Ракитский В.Н. Обеспечение безопасности продуктов питания в свете интеграционных процессов: гармонизация российских и международных гигиенических нормативов. *Здравоохранение Российской Федерации*. 2013; 57(2): 29-31.
  17. The 2017 European Union report on pesticide residues in Food. *EFSA J.* Available at: <http://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5743> (Дата обращения: 09.01.2020)
- ### REFERENCES
1. Rakitskiy V.N. Toxicology of pesticides. *Toksikologicheskii vestnik*. 2010; (3): 21-2. (in Russian)
  2. Tutel'yan V.A., Khotimchenko S.A. Quality and safety of food products: modern aspects. In: Popova A.Yu., Rakitskiy V.N., eds. *Materials of the All-Russian Scientific-Practical Conference with International Participation «Hygiene, Toxicology, Occupational Pathology: Traditions and Modernity» [Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Gigiena, toksikologiya, profpatologiya: traditsii i sovremennost'»*. Moscow: Dashkov i Ko; 2016: 242-8. (in Russian)
  3. Antonovich E.A., Sedokur L.K. *The Quality of Food in the Context of the Chemicalization of Agriculture. Handbook [Kachestvo produktov pitaniya v usloviyakh khimizatsii sel'skogo khozyaystva. Spravochnik]*. Kiev: Urozhay; 1990. (in Russian)
  4. Zakharenko V.A. Features of occurrence of the risks of chemical contamination as a result of the pesticides use. *Zashchita i karantin rasteniy*. 2017; (6): 3-7. (in Russian)
  5. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N. *Ecology and Conservation of the Biosphere During Chemical Pollution [Ekologiya i okhrana biosfery pri khimicheskoy zagryaznenii]*. Moscow: Vysshaya shkola; 2002. (in Russian)
  6. Handbook of pesticides and agrochemicals approved for use in the Russian Federation. Moscow: Listerra; 2019. (in Russian)
  7. Đurović R., Đorđević T. Modern Extraction Techniques for Pesticide Residues Determination in Plant and Soil Samples. Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides. Analysis. Available at: [http://cdn.intechopen.com/pdfs/20992/InTech-Modern\\_extraction\\_tecniques\\_for\\_pesticide\\_residues\\_determination\\_in\\_plant\\_and\\_soil\\_samples.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/20992/InTech-Modern_extraction_tecniques_for_pesticide_residues_determination_in_plant_and_soil_samples.pdf) (Accessed 09.01.2020)
  8. Turner J.A., ed. *The Pesticide Manual*. Alton, Hampshire: BCPC; 2015.
  9. 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.
  10. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Available at: [http://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](http://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf) (Accessed 09.01.2020)
  11. Lehotary 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): 595-614.
  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: [http://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC\\_2007\\_01.pdf](http://weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf) (Accessed 09.01.2020)
  13. Kolberg D.I., Prestes O.D., Adaime M.B., Zenella R. Development of a fast multiresidues method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grain, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS. *Food Chem.* 2011; 125(4): 1436-42. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.041>
  14. González-Curbelo M.Á., Herrera-Herrera A.V., Ravelo-Pérez L.M., Hernández-Borges J. Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives. *Trends Analyt. Chem.* 2012; 38: 32-51. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.trac.2012.04.010>
  15. Snyder P. *Biochemical and Biotechnological Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Washington, DC: ACS; 1995.
  16. Rakitskiy V.N. Ensuring food safety in the light of integration processes: harmonization of Russian and international hygiene standards. *Zdravookhranenie Rossiyskoy Federatsii*. 2013; 57(2): 29-31. (in Russian)
  17. The 2017 European Union report on pesticide residues in Food. *EFSA J.* Available at: <http://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5743> (Accessed 09.01.2020)