

Федорова Н.Е., Добрева Н.И., Бондарева Л.Г., Горячева Л.В., Суслова А.В.

Безопасность пищевой продукции: диспергирование образца в аналитическом контроле хлорорганических пестицидов (4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболитов, альфа-, бета- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана)

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Россия

РЕЗЮМЕ

Введение. В оценке безопасности пищевой продукции аналитический контроль остаточных количеств пестицидов актуален не только для препаратов, применяемых в настоящее время, но и для целого ряда стойких токсичных веществ, производство и применение которых запрещено или ограничено по всему миру. К таким веществам принадлежат хлорорганические пестициды (ХОП) — 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты, гексахлорциклогексан (ГХЦГ, альфа-, бета- и гамма-изомеры), относящиеся к классу стойких органических загрязнителей (СОЗ) с высокой устойчивостью в окружающей среде.

Цель исследования — разработать экономичный и быстрый метод матричной твердофазной дисперсии в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (МТФД-ГХ-МС) для определения содержания ХОП в сырье и пищевой продукции животного происхождения, а также продуктов с преобладающим содержанием компонентов животного происхождения.

Материалы и методы. По процедуре пробоподготовки методом матричной твердофазной дисперсии измельченные и гомогенизированные образцы пищевых продуктов диспергировали в сорбент флорисил. Из полученной сыпучей смеси ХОП экстрагировали смесью органических растворителей, далее экстракт подвергали очистке концентрированной серной кислотой. Анализ образцов выполняли на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (Россия) с масс-спектрометрическим детектором.

Результаты. Разработан простой метод определения хлорорганических пестицидов в различных продуктах животного происхождения с помощью МТФД-ГХ-МС. Использование флорисила в качестве диспергатора и смеси гексана с дихлорметаном (1 : 1 по объёму) в качестве элюирующего растворителя, включение дополнительного этапа обработки образца концентрированной серной кислотой позволяет добиться хорошего эффекта извлечения и очистки. Диапазон линейности калибровочных кривых 0,005—0,2 мкг/см³. Нижний предел количественного определения для всех веществ — 0,01 мкг/кг, степень извлечения составляла 85—104% с относительным стандартным отклонением (RSD) 6—8% (n = 5).

Ограничения исследования. Объектами исследования были отдельные виды пищевой продукции животного происхождения.

Заключение. Метод отличается быстротой, простотой, достаточной чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и точностью. Он подходит для анализа большого количества образцов и соответствует техническим требованиям для определения остаточных количеств ХОП в пищевых продуктах животного происхождения с нижним пределом количественного определения индивидуального вещества 0,01 мкг/кг.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды; пищевые продукты животного происхождения; матричная твердофазная дисперсия; газовая хроматография; масс-спектрометрия

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Федорова Н.Е., Добрева Н.И., Бондарева Л.Г., Горячева Л.В., Суслова А.В. Безопасность пищевой продукции: диспергирование образца в аналитическом контроле хлорорганических пестицидов (4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболитов, альфа-, бета- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана). Гигиена и санитария. 2025; 104(9): 1197—1203. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-9-1197-1203> <https://elibrary.ru/ktgisz>

Для корреспонденции: Федорова Наталья Евгеньевна, e-mail: analyt1@yandex.ru

Участие авторов: Федорова Н.Е. — концепция и дизайн исследования, написание текста, редактирование; Добрева Н.И. — концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, написание текста, редактирование; Бондарева Л.Г. — написание текста, редактирование; Горячева Л.В. — концепция и дизайн исследования; Суслова А.В. — сбор и обработка материала. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех её частей.

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

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 29.04.2025 / Поступила после доработки: 02.06.2025 / Принята к печати: 26.06.2025 / Опубликовано: 20.10.2025

Nataliia E. Fedorova, Natalia I. Dobрева, Lydia G. Bondareva, Ludmila V. Goryacheva, Alena V. Suslova

Food safety: sample dispersion in analytical control of organochlorine pesticides (4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites, (alpha-, beta-, and gamma-isomers of Hexachlorocyclohexane)

Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. In assessing the safety of food products, analytical control of pesticide residues is relevant not only for currently used preparations, but also for a number of persistent, toxic substances, the production and use of which is prohibited or restricted worldwide. Such substances include organochlorine pesticides (OCPs) — 4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites, Hexachlorocyclohexane (HCH) (alpha, beta and gamma isomers), which belong to the class of persistent organic pollutants (POPs) with high stability in the environment.

The aim of the study. To develop an economical and rapid method of matrix solid-phase dispersion in combination with gas chromatography-mass spectrometry (MSPD-GC-MS) for the determination of OCP content in a wide range of raw materials and food products of animal origin, as well as products with a predominant content of components of animal origin.

Materials and methods. According to the sample preparation procedure using the matrix solid-phase dispersion method, crushed and homogenized food samples were dispersed in the florisil sorbent. The OCPs were extracted from the resulting bulk mixture with a mixture of organic solvents, and then the extract was

purified with concentrated sulfuric acid. The samples were analyzed using a gas chromatograph “Chromatec-Crystal 5000.2” (Russian Federation) with a mass spectrometric detector.

Results. A simple method for determining organochlorine pesticides in a wide range of animal products using MTFD-GC-MS has been developed. Using florisisil as a dispersant and a mixture of hexane and dichloromethane (1:1, by volume) as an eluting solvent, and including an additional stage of sample treatment with concentrated sulfuric acid allows achieving a good extraction and purification effect. The linearity range of the calibration curves is 0.005–0.2 µg/mL. The lower limit of quantification for all substances is 0.01 mg/kg, the degree of extraction varied from 85 to 104% with a relative standard deviation (RSD) of 6–8% (n = 5).

Limitations. In the study same types of food products of animal origin were considered as objects of research.

Conclusion. The method is characterized by its speed, simplicity, sufficient sensitivity, good reproducibility, and accuracy. It is suitable for the analysis of large volumes and meets the technical requirements for the determination of residual quantities of OCPs in food products of animal origin with a lower limit of quantification of an individual substance of 0.01 ppm.

Keywords: organochlorine pesticides; food products of animal origin; matrix solid-phase dispersion; gas chromatography; mass spectrometry

Compliance with ethical standards. The study does not require a biomedical ethics committee opinion.

For citation: Fedorova N.E., Dobrova N.I., Bondareva L.G., Goryacheva L.V., Suslova A.V. Food safety: sample dispersion in analytical control of organochlorine pesticides (4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites, (alpha- beta-, and gamma-isomers of Hexachlorocyclohexane). *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2025; 104(9): 1197–1203. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-9-1197-1203> <https://elibrary.ru/ktgisz> (In Russ.)

For correspondence: Natalia E. Fedorova, e-mail: analyt1@yandex.ru

Contribution: Fedorova N.E., Dobrova N.I., Goryacheva L.V. – concept and design of the study; Dobrova N.I., Suslova A.V. – collection and processing of material; Fedorova N.E., Dobrova N.I., Bondareva L.G. – text writing, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

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

Funding. The study had no sponsorship.

Received: April 29, 2025 / Revised: June 2, 2025 / Accepted: June 26, 2025 / Published: October 20, 2025

Введение

В оценке безопасности пищевой продукции аналитический контроль остаточных количеств пестицидов актуален не только для препаратов, применяемых в настоящее время, но и для целого ряда стойких токсичных веществ, производство и применение которых запрещено или ограничено по всему миру. К таким веществам принадлежат хлорорганические пестициды (ХОП) – химические вещества, относящиеся к классу стойких органических загрязнителей (СОЗ) с высокой устойчивостью в окружающей среде. В 30-х годах XX века Пауль Мюллер, швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии, впервые обнаружил, что наиболее известный хлорорганический агент 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) обладает значительными инсектицидными свойствами [1]. Наряду с ДДТ впоследствии были разработаны несколько других ХОП, которые также использовались для борьбы с различными вредителями. Хлорорганические пестициды широко применялись и применяются не только для уничтожения вредителей с целью повышения продовольственной безопасности, но и для борьбы с переносчиками инфекционных болезней [2]. Резкое увеличение плотности популяции вредителей и распространение инфекционных болезней часты в тропических странах, для которых характерны высокая температура и влажность. Такие условия окружающей среды благоприятны и для быстрого рассеивания остатков токсичных пестицидов из мест их применения. Одно из первых мест по масштабам применения в сельском хозяйстве и других областях занимает ДДТ. На нашей планете было использовано около 4,5 млн тонн этого вещества за период с 1950 по 1970 г. В связи с этим ДДТ находят в самых различных живых организмах [3].

С расширением токсикологических исследований стали появляться доказательства потенциальных рисков для здоровья человека, связанных с воздействием этих агентов. Было установлено, что ДДТ, как и многие другие ХОП, вызывает токсические эффекты, причиняющие вред нецелевым видам, биоаккумулируется в пищевой цепи животных и имеет очень низкую скорость деградации в окружающей среде. Даже при полном исключении ХОП из системы защиты растений они будут длительное время встречаться в различных объектах биосферы.

В мировой аналитической практике для достижения высокой чувствительности и точности определения ХОП чаще всего применяют процедуры пробоподготовки QuEChERS в сочетании с tandemной масс-спектрометрией [4, 5]. Однако применительно к пищевой продукции животного

происхождения, характеризующейся, как правило, высоким содержанием жира, методика QuEChERS демонстрирует низкую степень извлечения ХОП, сильные матричные эффекты, связанные с недостаточной очисткой экстрактов, что требует введения дополнительных этапов очистки от жиров, а также использование калибровки, сопряжённой с матрицей.

Матричная твердофазная дисперсия (МТФД), являющаяся разновидностью твердофазной экстракции, впервые была применена Barker S.A. и соавт. (1989) для предварительной обработки твёрдых, полутвёрдых и высоковязких биологических и пищевых образцов [6]. В настоящее время МТФД всё чаще применяется исследователями для предварительной обработки образцов при проведении анализов [7–14]. Метод проще в использовании, чем классическая схема твердофазной экстракции. Процедура МТФД заключается в следующем: измельчённый образец смешивают с диспергаторами непосредственно в ступке пестиком до получения сухого сыпучего порошка. Затем сыпучую смесь помещают в картридж для твердофазной экстракции и уплотняют. Элюируют определяемые вещества при помощи подходящего растворителя или смеси растворителей. При правильном подборе сорбентов и растворителей МТФД сокращает процессы смешивания, экстракции и очистки при предварительной обработке обычного образца, что позволяет избежать потери аналита при смешивании, растворении, эмульгировании и концентрировании.

Цель исследования – разработать экономичный и быстрый метод МТФД-ГХ-МС для определения содержания ХОП в различном сырье, пищевой продукции животного происхождения, а также в продуктах с преобладающим содержанием компонентов животного происхождения.

Материалы и методы

Приборы, стандарты и реагенты. Измерения проводились путём введения 1 мм³ экстракта образца с помощью дозатора для ввода жидких проб ДАЖ-2М, в газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором (ЗАО СКБ Хроматэк, Россия). Для хроматографического разделения использована капиллярная кварцевая колонка DB 1701P (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина полимерной плёнки 0,25 мкм). В работе использованы центрифуга лабораторная роторная Eppendorf 5810 R (Германия), ротационный вакуумный испаритель Büchi ROTOVAPOR R-200, вакуумный мембранный насос Büchi V-700 (Buchi, Швейцария), вихревой шейкер типа Вортекс

(Heidolph GMBH, Германия), весы электронные VIBRA модели AJH-420CE (Shinko Denshi CO, Ltd, Япония), центрифужные полипропиленовые пробирки вместимостью 50 и 15 см³.

Аналитические стандарты были представлены образцами состава пестицида альфа-гексахлорциклогексана (ГХЦГ) (ГСО 8888–2007); гамма-ГХЦГ (ГСО 8890–2007); 4,4'-ДДТ (ГСО 8892–2007); 4,4'-ДДЭ (ГСО 8893–2007); 4,4'-ДДД (ГСО 8891–2007), а также стандартом бета-ГХЦГ производства Dr. Ehrenstorfer (Германия). Использованные в работе растворители (н-гексан, ацетон, хлористый метилен) имели квалификацию «для хроматографии», кислота серная особой чистоты марки 11–5 (ГОСТ 14262–78). Для очистки образцов применяли сорбент на основе алюмосиликата магния (флорисил 60–100 меш) для хроматографии и стекловату (PanReac AppliChem, Испания), мембранные фильтры из перфторэтилена с диаметром пор 0,45 мкм (Millipore).

Приготовление стандартных растворов. Исходные стандартные растворы хлорорганических пестицидов с концентрацией 100 мкг/см³ готовили растворением в мерной колбе точной навески образца в смеси н-гексана и ацетона (объемное соотношение 4 : 2). Рабочие растворы смеси ХОП для калибровки прибора в диапазоне концентраций 0,005 ÷ 0,2 мкг/см³ (0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см³) получали путём последовательного разбавления н-гексаном. До использования растворы хранили при температуре не выше плюс 4 °С.

Подготовка образцов и модельных образцов с добавлением аналитов. Все образцы пищевых продуктов были приобретены в местных супермаркетах. Предварительная подготовка образцов к анализу включала их тщательное перемешивание, гомогенизирование и (при необходимости) предварительное восстановление с использованием воды в соответствии с рекомендациями на этикетке.

Образцы с добавками аналитов получали путём соответствующего внесения растворов аналитических стандартов веществ в диспергированные образцы. Все образцы до анализа хранили при температуре не выше минус 18 °С.

Процедура МПФД. В соответствии с техникой матричной твердофазной дисперсии флорисил, используемый в качестве диспергирующего сорбента, был предварительно активирован выдерживанием в термостате при температуре плюс 500 °С не менее 6 ч. Навеску гомогенизированного образца массой 10 г с 20–30 г диспергента помещали в ступку и растирали пестиком до получения визуально однородной сыпучей смеси. Для вязких и твёрдых образцов рекомендуется использовать 20 г сорбента, для жидких — 30 г.

После полного диспергирования однородную сыпучую массу, соответствующую 1 г анализируемого продукта, помещали в шприц вместимостью 12 см³, содержащий фритту из стекловаты и мембранного фильтра, а также дополнительную порцию флорисила массой 1 г. Затем целевые анализируемые вещества элюировали 15 см³ смеси н-гексана и хлористого метилена в объёмном соотношении 1 : 1. Элюат собирали в круглодонную колбу на 50 см³ для последующего освобождения раствора от хлористого метилена с использованием ротационного вакуумного испарителя. Остаток элюата количественно переносили в полипропиленовую центрифужную пробирку на 50 см³ для последующей очистки пробы обработкой 5–6 см³ концентрированной серной кислоты при встряхивании.

Верхний гексановый слой отделяли, оставшуюся кислоту несколько раз дополнительно экстрагировали н-гексаном для исключения потерь целевых аналитов. Для обеспечения полного разделения фаз использовали центрифугирование. Объединённый очищенный экстракт выпаривали досуха, остаток растворяли в 1 см³ н-гексана.

Условия хроматографирования. Анализ проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2», капиллярная колонка DB 1701P (30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм). Режим хроматографирования: газ-носитель — гелий, поток газа-носителя — 1,2 мл/мин; температура испарителя плюс 250 °С. Режим термостата колонки: начальная

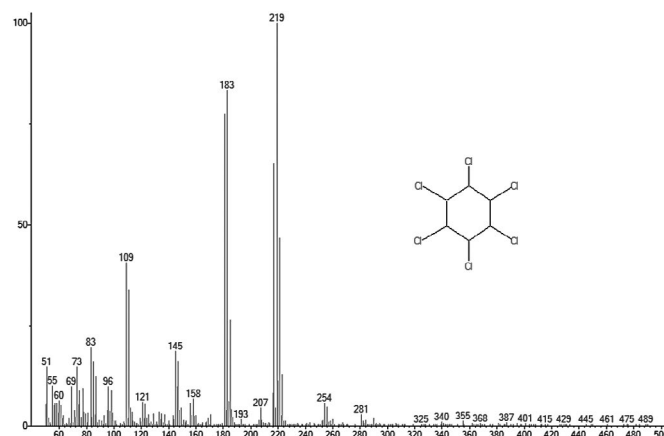


Рис. 1. Масс-спектр аналитического стандарта альфа-ГХЦГ.

Fig. 1. Mass spectrum of analytical standard alpha-HCH.

температура плюс 80 °С, выдержка 1 мин; нагрев колонки со скоростью 30 °С/мин до температуры плюс 200 °С, выдержка 5 мин; нагрев со скоростью 20 °С/мин до температуры плюс 280 °С, выдержка 3 мин. Объём вводимого образца 1 мм³.

Параметры работы масс-спектрометрического детектора. Тип ионизации — электронная; температура источника плюс 200 °С; температура переходной линии плюс 250 °С; время задержки растворителя 7 мин; режим работы — регистрация выбранных ионов (SIM). Выбор ионов для аналитических измерений выполнен на основе анализа спектров аналитических стандартов веществ. Альфа-, бета- и гамма-изомеры ГХЦГ, имеющие единую молекулярную формулу, при электронной ионизации демонстрируют одинаковые масс-спектры (рис. 1). Наиболее интенсивным является ион с отношением масса/заряд 219, который выбран для количественных расчётов, ионы с соотношениями масса/заряд 181 и 183 использованы в качестве подтверждающих.

Масс-спектр 4,4'-ДДТ демонстрирует наиболее интенсивный ион при соотношении масса/заряд, равном 235 (рис. 2, а). Вместе с тем анализ реальных образцов пищевых продуктов показал большой фоновый шум для данного иона. Поэтому в качестве основного характеристического иона выбран ион с соотношением масса/заряд 237, полученный изотопным расщеплением в масс-спектрах веществ, содержащих хлор, что связано с существованием у хлора двух стабильных изотопов (³⁵Cl и ³⁷Cl), отличающихся двумя единицами массы.

На основе анализа масс-спектра 4,4'-ДДЭ (рис. 2, б) в качестве характеристических выбраны наиболее интенсивные ионы с отношением масса/заряд 318 (количественный расчёт), 246 и 248 (подтверждающие).

С учётом идентичных характеристических ионов для изомеров ГХЦГ, а также 4,4'-ДДТ и его метаболита 4,4'-ДДД особое внимание мы уделили подбору условий хроматографирования, обеспечивающих чёткое разделение целевых аналитов. На рис. 3 представлена типовая хроматограмма раствора смеси хлорорганических пестицидов с концентрацией 0,005 мкг/см³, демонстрирующая высокие аналитические возможности метода.

Результаты

На первом этапе разработки методики была необходима классификация разнообразной пищевой продукции по принципу её структурно-механических свойств: жидкие, вязкие, пастообразные, полутвёрдые и твёрдые, сухие, сыпучие порошкообразные [15]. Предложенная классификация пищевого сырья и продуктов животного происхождения по группам в соответствии с их структурно-механическими свойствами представлена в работе [16].



Рис. 2. Масс-спектр аналитического стандарта: а – 4,4'-ДДТ; б – 4,4'-ДДЭ.

Fig. 2. Mass spectrum of the analytical standard: a – 4,4'-DDT; b – 4,4'-DDE.

Выбор диспергатора и растворителя для элюирования.

В целом выбор предпочтительной комбинации диспергатора, элюирующего растворителя определялся в первую очередь полярностью целевых анализируемых веществ и природой матрицы образца. При использовании подходящей комбинации диспергатора и элюирующего растворителя можно добиться высокой степени извлечения и хорошего эффекта очистки. Как правило, неполярные пестициды элюируют гексаном, этилацетатом, дихлорметаном и их смесями [17–21]. Изучаемые ХОП обладают высокой гидрофобностью, плохо растворяются в воде, удовлетворительно – в органических растворителях. Для более эффективной экстракции и очистки в качестве элюирующих растворителей были выбраны гексан, дихлорметан и их смесь. Для дихлорметана показатели извлечения были самыми высокими, но параллельно с целевыми аналитами элюировалась и жиросодержащая фракция анализируемых матриц. Поэтому в качестве растворителя для элюирования в МТФД была выбрана смесь гексана с дихлорметаном в объемном соотношении 1 : 1. В качестве диспергатора мы выбрали полярный сорбент флорисил. Использование полярного диспергатора (флорисила) и слабо полярного элюирующего растворителя (смесь гексана с дихлорметаном) можно отнести к простой нормально-фазовой хроматографии, режим которой позволяет удалять (или адсорбировать) большое количество водорастворимых компонентов из образцов

и удерживать жировые ингредиенты пористой структурой сорбента. Для наиболее полного освобождения от мешающих определению компонентов матрицы мы выполняли обработку экстракта концентрированной серной кислотой, к которой все определяемые вещества демонстрируют устойчивость.

Важным критическим параметром наряду с составом образца является соотношение между ним и диспергирующим материалом. Количество диспергатора для образца массой 1 г определяли экспериментально, опорным критерием было получение сухой сыпучей смеси. Для жидких пищевых продуктов, имеющих высокое содержание воды, навеска диспергированного продукта, содержащая 1 г исследуемой продукции, составляла 4 г, для вязких и пастообразных, а также полутвердых и твердых, имеющих высокое содержание воды и (или) жира (не сыпучих), – 3 г. Для сухих продуктов аликвоту образца определяли в зависимости от структурно-механических свойств исследуемой восстановленной продукции.

Валидация метода. Валидация предложенного аналитического метода включала оценку следующих параметров: линейность калибровочных графиков по коэффициенту корреляции, полноту определения, точность (неопределенность измерения, U , %), прецизионность (повторяемость при $n = 20$; $p = 0,05$), эффект матрицы, а также нижний предел количественного определения (ПКО). Селективность предлагаемого метода оценивалась путём добавления наименьшей концентрации калибровочной кривой ($0,005 \text{ мкг/см}^3$) для каждого пестицида. Селективность метода устанавливали с помощью количественного определения каждого пестицида в сложном образце по его времени удерживания без вмешательства других соединений, присутствующих в пробе.

Калибровочные кривые были получены регрессионным методом путём построения графиков зависимости площади пика (S) от концентрации стандартов (C) в диапазоне $0,005$ – $0,2 \text{ мкг/см}^3$ на пяти концентрационных уровнях. Полученные кривые регрессии были линейными для всех шести исследуемых веществ с коэффициентом линейной детерминации (R^2) более $0,998$ (см. таблицу).

Точность хроматографического метода оценивалась на основе результатов исследований проб после добавления в них известного количества каждого ХОП при низких, средних и высоких концентрациях ($0,01$; $0,02$; $0,05$; $0,1 \text{ мкг/кг}$; $n = 5$) на 16 модельных образцах пищевой продукции, содержащей ингредиенты животного происхождения. Полнота извлечения для всех исследуемых веществ была в диапазоне 85 – 104% , что подтверждает обоснованность и подлинность предлагаемой методики для её предполагаемого применения.

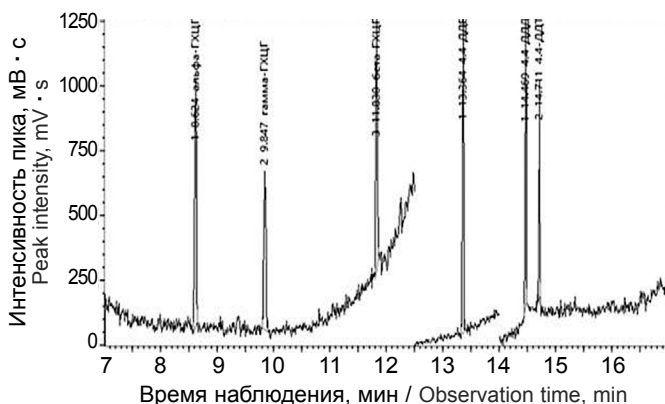


Рис. 3. Хроматограмма калибровочного раствора смеси хлорорганических пестицидов (α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ) с концентрацией $0,005 \text{ мкг/см}^3$.

Fig. 3. Chromatogram of calibration solution of the mixture of organochlorine pesticides: 1) α-HCH, 2) β-HCH, 3) γ-HCH, 4) 4,4'-DDE, 5) 4,4'-DDD, 6) 4,4'-DDT, at a concentration of 0.005 μg/ml .

Параметры валидации предложенного метода

Parameters of validation of the suggested method

Определяемое вещество Substance to be detected	Диапазон концентраций, мкг/см ³ Concentration range, µg/mL	Уравнение регрессии Regression equation	Коэффициент линейной детерминации Coefficient of determination R^2	Время удерживания, мин Retention time, min	ПКО, мг/кг LOQ, ppm	Эффект матрицы, % Matrix effect, %
Альфа-ГХЦГ / α -HCH	0,005–0,2	$C = 6,071 \cdot 10^{-6} \cdot S + 3,064 \cdot 10^{-4}$	0,99842	8,6	0,01	101
Бета-ГХЦГ / β -HCH	0.005–0.2	$C = 8.588 \cdot 10^{-6} \cdot S - 1.095 \cdot 10^{-3}$	0.99932	11.8	0.01	109
Гамма-ГХЦГ / γ -HCH	0.005–0.2	$C = 8.146 \cdot 10^{-6} \cdot S - 9.542 \cdot 10^{-4}$	0.99955	9.8	0.01	103
4,4'-ДДТ / 4,4'-DDT	0.005–0.2	$C = 3.196 \cdot 10^{-6} \cdot S - 5.921 \cdot 10^{-4}$	0.99894	14.7	0.01	108
4,4'-ДДД / 4,4'-DDD	0.005–0.2	$C = 2.472 \cdot 10^{-6} \cdot S - 7.141 \cdot 10^{-4}$	0.99925	14.4	0.01	99
4,4'-ДДЭ / 4,4'-DDE	0.005–0.2	$C = 3.289 \cdot 10^{-6} \cdot S - 1.672 \cdot 10^{-3}$	0.99924	13.3	0.01	104

Прецизионность, выраженная в виде относительного стандартного отклонения (RSD, %) повторяемости, составила 6–8% (в пяти повторностях). Эффект матрицы количественно оценивался по выраженному в процентах соотношению площадей пиков стандарта на матрице и приготовленного на растворителе стандарта (см. таблицу).

Нижний предел количественного определения оценивали экспериментально. Он соответствовал самому низкому уровню, для которого было продемонстрировано соответствие критериям точности и прецизионности.

Обсуждение

В Российской Федерации нормирование хлорорганических пестицидов в пищевой продукции животного происхождения осуществляется по изомерам ГХЦГ (α -, β -, γ -), а также 4,4'-ДДТ и его метаболитам 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД^{1,2}. Установленные величины МДУ варьируют в диапазоне от 0,05 до 1 мг/кг, а также до 1,25 мг/кг (в пересчёте на жир) (приложение 3 к ТР ТС 021/2011, п. 1 «Мясо и мясopодукты; птица, яйца и продукты переработки»; п. 2 «Молоко и молочные продукты»).

Представленный метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в сочетании с матричной твердофазной дисперсией обеспечивает нижний предел количественного определения индивидуального вещества из группы хлорорганических пестицидов на уровне 0,01 мг/кг.

Разработанный метод был использован при анализе 20 образцов пищевой продукции, приобретённой в местных сетевых супермаркетах. В составе 15 образцов преобладали компоненты животного происхождения, 5 образцов относились к категории детского питания. Жидкие продукты, имеющие мелкодисперсную структуру и высокое содержание воды, были представлены молоком питьевым 3,2%-й жирности и сливками питьевыми 10%-й жирности. Вязкие и пастообразные продукты, имеющие мелкодисперсную структуру: яйца сырые, жир-сырец свиной, йогурт, молоко сгущённое 8,5%-й жирности с сахаром, сливки для взбивания 33%-й жирности, мороженое пломбир 15%-й жирности, масло сливочное 82,5%-й жирности. Продукты животного происхождения, требующие измельчения и диспергирования (полутвёрдые и твёрдые), имеющие высокое содержание воды и (или) жира (не сыпучие), были представлены котлетой из свинины (полуфабрикат), говядиной, паштетом из печени и свиных шкурок, куриной, сыром твёрдым швейцарским 45%-й жирности.

¹ ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

² Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), Глава II, Раздел 1 Требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов, Утверждены Решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299.

Яичный порошок (меланж) и сухая молочная смесь для детского питания представляли группу сухих продуктов животного происхождения (высушенные или сублимированные) и (или) сыпучих порошкообразных продуктов с низким содержанием воды, требующих смачивания, измельчения и диспергирования. Кроме того, детское питание было представлено жидкой молочной кашей (по структурно-механическим свойствам представляет собой жидкость, имеющую мелкодисперсную структуру и высокое содержание воды), творогом, фруктово-зерновым пюре, мясорастительными консервами для детского питания. Последние три образца — вязкие и пастообразные продукты, имеющие мелкодисперсную структуру. Хлорорганические пестициды (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ) в исследованных образцах не обнаружены, содержание менее 0,01 мг/кг. Дополнительное концентрирование образца молочной каши в 10 раз показало отсутствие анализируемых веществ при чувствительности измерения 0,001 мг/кг.

Заключение

Отраслевой программой Роспотребнадзора на 2023–2025 гг. была запланирована поэтапная актуализация методов контроля ХОП в пищевой продукции животного, растительного происхождения, рыбе и отдельных видах нерыбных объектов промысла. Выполнение этой программы предусматривало пересмотр и стандартизацию ряда аналитических процедур. По итогам наших исследований 2023–2024 гг. был разработан метод определения остаточных количеств ХОП [4,4'-ДДТ, его метаболитов 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД и ГХЦГ (изомеры α , β , γ)] в пищевых продуктах животного происхождения³ согласно Приложению 3 ТР ТС 021/2011 (п. 1, 2), основанный на приёме диспергирования аналитического образца (матричная твердофазная дисперсия) и газовой масс-спектрометрии. Использование флорисила в качестве диспергатора и смеси гексана с дихлорметаном (1 : 1 по объёму) в качестве элюирующего растворителя, включение дополнительного этапа обработки образца концентрированной серной кислотой позволяют добиться хорошего эффекта извлечения и очистки. Также в этом методе используются малые объёмы растворителей из-за большего контакта между фазой сорбента и аналитами, что дополнительно позволяет избежать образования проблемных эмульсий. Благодаря вышеуказанным качествам этот метод эффективен для извлечения, выделения, очистки и предварительного концентрирования остатков пестицидов в сложных матрицах.

³ МУК 4.1.3990–24 «Определение остаточных количеств хлорорганических пестицидов в отдельных видах пищевой продукции и продовольственного (пищевого) сырья животного происхождения методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием».

Предложенный метод является быстрым, простым, экономичным, требует малого количества реактивов и вспомогательных материалов и может быть полезен при мониторинговых исследованиях как пищевой продукции животного происхождения, так и сырья для её производства. Благодаря быстрой и надёжной технике экстракции и очистки (не более одного часа на одну пробу), возможности проводить подготовку нескольких проб одновременно метод позволяет исследовать большое количество образцов с минимальными затратами.

В работе показана перспективность использования метода матричной твердофазной дисперсии при анализе пищевой продукции для детского питания, имеющей сложный смесевой состав. В настоящее время завершаются исследования по оценке приемлемости рассмотренного метода пробоподготовки для оценки безопасности пищевой продукции, предназначенной для детского питания. В пере-

чень контролируемых показателей включён гексахлорбензол, чувствительность измерения повышена до 0,005 мг/кг для отдельных видов продукции, поименованных в Приложении 3 к ТР ТС (Продукты для детского питания), а также до 0,001 мг/кг (каши молочные, готовые к употреблению, стерилизованные; каши молочные готовые, произведённые на молочных кухнях).

Одновременно ведётся работа по валидации разработанной методики (с набором необходимых метрологических характеристик по направлению метрологической аттестации) для оценки её пригодности для исследования пищевой продукции растительного происхождения (п. 4, 6 Приложения 3 ТР/ТС 021/2011), рыбы и нерыбных объектов промысла (п. 3 Приложения 3 к ТР/ТС 021/2011), сахара и кондитерских изделий (п. 5 ТР ТС 021/2011), масложировой продукции, жировых продуктов (п. 7 Приложения 3 к ТР/ТС 021/2011).

Литература

(п.п. 2–14, 17–21 см. References)

1. Цыганков В.Ю., Боярова М.Д., Лукьянова О.Н. *Химические и экологические аспекты стойких органических загрязняющих веществ*. Владивосток; 2015. <https://elibrary.ru/watbtd>
15. Корячкина С.Я., Пригарина О.М. *Научные основы производства продуктов питания: учебное пособие для высшего профессионального образования*. Орел; 2011. <https://elibrary.ru/qnjcjt>
16. Федорова Н.Е., Добрева Н.И., Бондарева Л.Г., Суслова А.В. Новые подходы к определению хлорорганических пестицидов в пищевой продукции и продовольственном (пищевом) сырье. *Токсикологический вестник*. 2023; 31(5): 329–39. <https://elibrary.ru/ukqaja>

References

1. Tsygankov V.Yu., Boyarova M.D., Luk'yanova O.N. *Chemical and Ecological Aspects of Persistent Organic Pollutants [Khimicheskie i ekologicheskie aspekty stoikikh organicheskikh zagryaznyayushchikh veshchestv]*. Vladivostok; 2015. <https://elibrary.ru/watbtd> (in Russian)
2. Aktar M.W., Sengupta D., Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdiscip. Toxicol.* 2009; 2(1): 1–12. <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>
3. Chandra R., Sharpanabharathi N., Prusty B.A.K., Azeez P.A., Kurakalva R.M. Organochlorine pesticide residues in plants and their possible ecotoxicological and agri food impacts. *Sci. Rep.* 2021; 11(1): 17841. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97286-4>
4. 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>
5. 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>
6. Barker S.A. Matrix solid-phase dispersion. *J. Chromatogr. A*. 2000; 885(1–2): 115–27. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00249-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00249-1)
7. Duarte F.A., Soares B.M., Vieira A.A., Pereira E.R., Maciel J.V., Caldas S.S., et al. Assessment of modified matrix solid-phase dispersion as sample preparation for the determination of CH₃Hg⁺ and Hg²⁺ in fish. *Anal. Chem.* 2013; 85(10): 5015–22. <https://doi.org/10.1021/ac4002436>
8. Pan S., Guo Y., Wang L., Zhang D. Simultaneous determination of 29 pesticides residues in bayberry by pass-through solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Se Pu*. 2021; 39(6): 614–23. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2020.11011> (in Chinese)
9. Gañán J., Morante-Zarcelo S., Gallego-Picó A., Garcinuño R.M., Fernández-Hernando P., Sierra I. Evaluation of a molecularly imprinted polymer for determination of steroids in goat milk by matrix solid phase dispersion. *Talanta*. 2014; 126: 157–62. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.041>
10. Salemi A., Shafiei E., Vosough M. Optimization of matrix solid phase dispersion coupled with gas chromatography electron capture detection for determination of chlorinated pesticides in soil. *Talanta*. 2012; (101): 504–9. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.009>
11. Ziarusta H., Olivares M., Delgado A., Posada-Ureta O., Zuloaga O., Etxebarria N. Multiscreening determination of organic pollutants in molluscs using matrix solid phase dispersion. *J. Chromatogr. A*. 2015; 1391: 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.072>
12. Guerra E., Llompart M., Garcia-Jares C. Miniaturized matrix solid-phase dispersion followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the quantification of synthetic dyes in cosmetics and foodstuffs used or consumed by children. *J. Chromatogr. A*. 2017; 1529: 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.063>
13. Djatinika R., Hsieh C.C., Chen J.M., Ding W.H. Determination of paraben preservatives in seafood using matrix solid-phase dispersion and on-line acetylation gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 2016; 1036–1037: 93–9. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.10.005>
14. Cao Y., Tang H., Chen D., Li L. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC–MS/MS. *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 2015; 998–999; 72–9. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.06.013>
15. Koryachkina S.Ya., Prigarina O.M. *Scientific Foundations of Food Production: A Textbook for Higher Professional Education [Nauchnye osnovy proizvodstva produktov pitaniya: uchebnoe posobie dlya vysshego professional'nogo obrazovaniya]*. Orel; 2011. <https://elibrary.ru/qnjcjt> (in Russian)
16. Fedorova N.E., Dobrev N.I., Bondareva L.G., Suslova A.V. New approaches to the determination of organochlorine pesticides in food products and food raw materials. *Toksikologicheskii vestnik*. 2023; 31(5): 329–39. <https://elibrary.ru/ukqaja> (in Russian)
17. Frías M.M., Torres M.J., Frenich A.G., Martínez Vidal J.J., 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>
18. 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>
19. Nakamura Y., Yasuhide N., Yuhikira S. Multiresidue analysis of 48 pesticides in agricultural products by capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 1994; 42(11): 2508–18.
20. 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>
21. Belda M.P., 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>

Сведения об авторах

Федорова Наталья Евгеньевна, доктор биол. наук, гл. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, Мытищи, Россия. E-mail: analyt1@yandex.ru

Добрева Наталья Ивановна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, Мытищи, Россия

Бондарева Лидия Георгиевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, Мытищи, Россия. E-mail: lydiabondareva@gmail.com

Горячева Людмила Владимировна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, Мытищи, Россия

Суслова Алена Вячеславовна, мл. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, Мытищи, Россия

Information about the authors

Nataliia E. Fedorova, DSc (Biology), Chief Researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382> E-mail: analyt1@yandex.ru

Natalia I. Dobрева, PhD (Biology), senior researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9415-1007> E-mail: analyt1@yandex.ru

Lydia G. Bondareva, PhD (Chemistry), leading researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-1482-6319> E-mail: lydiabondareva@gmail.com

Ludmila V. Goryacheva, PhD (Biology), senior researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-1064-0653> E-mail: goryacheva.lv@fncg.ru

Alena V. Suslova, junior researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-8181-4409> E-mail: suslova.av@fncg.ru