

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

с применением газового хромато-масс-спектрометра с тройным квадруполем  
EXPEC G-Chrom MS марки Expec

## Введение

Определение пестицидов в пищевой продукции является крайне важной задачей ввиду их высокой токсичности для человеческого организма. Пестициды применяются в сельском хозяйстве для разнообразных задач:

- борьба с сорняками, насекомыми и болезнями,
- облегчение сборки урожая,
- регулирование роста растений.



Максимальные допустимые уровни остаточных количеств (MRL) и предельные значения (EPA) строго контролируются как за рубежом, так и в Российской Федерации. Содержание остаточных количеств пестицидов в продуктах питания регламентировано СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» и техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции».

Традиционно для анализа пестицидов использовался метод газовой хроматографии с электрон-захватным детектором (ЭЗД), однако в последнее десятилетие в аналитических методах для определения подобных соединений наблюдается миграция в пользу тандемной хромато-масс-спектрометрии в качестве метода, позволяющего сочетать эффективное разделение анализируемых компонентов, высокую чувствительность, минимизацию матричного влияния пробы и возможность

идентификации веществ по базам масс-спектров.

Стоит отметить сложную матрицу пищевых продуктов, содержащую трудноразделимые компоненты различной природы, мешающие определению целевых соединений, поэтому помимо процедуры экстракции пестицидов из пищевой продукции для защиты оборудования и минимизации матричного влияния необходима процедура очистки экстракта. Одним из наиболее популярных методов пробоподготовки для анализа пестицидов в пищевой продукции является метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe - быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный), обеспечивающий быструю и простую пробоподготовку, что позволяет значительно сократить время и затраты на экстракцию и очистку полученных экстрактов, необходимых для проведения анализа на хромато-масс-спектрометре. В нормативной документации РФ данный способ пробоподготовки регламентируется СТБ EN 15662-2017 «Продукция пищевая растительного происхождения. Определение остатков пестицидов с применением ГХ-МС и/или ЖХ-МС/МС после экстракции/разделения ацетонитрилом и очистки с применением дисперсионной ТФЭ. Метод QuEChERS». До недавнего времени все решения для хромато-масс-спектрометрического анализа пестицидов на отечественном рынке были представлены западными производителями масс-спектрометрического оборудования с оптимизированными разработанными подходами (Shimadzu Method Package, Agilent Pesticide RTL Library и др.), а также наборы для экстракции по методу QuEChERS, выпускаемые западными корпорациями (Restek, Macherey-Nagel, Agilent). Однако в связи с изменением структуры рынка аналитического оборудования России актуален поиск альтернатив среди производителей, представленных в данный момент на отечественном рынке.

Тандемный газовый хромато-масс-спектрометр EXPEC G-Chrom MS от компании Expec, одного из крупнейших брендов китайского аналитического оборудования, обладает высокой чувствительностью и селективностью, отличной стабильностью и эффективной технологией подавления шумов.

В качестве наборов для экстракции по методу QuEChERS в данной статье используется продукция отечественного бренда ЛабПэк.



### Оборудование

Газовый хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполем EXPEC G-Chrom MS марки Expec;

Автодозатор жидких проб AS-5110 марки Expec;

Колонка капиллярная DM-5MS длиной 30 м, внутр. диам. 0,25 мм, толщ. фазы 0.25 мкм фирмы Dikma;

Аналитические весы ВЛА-225МА фирмы Госметр;

Наборы для экстракции методом QuEChERS в соответствии с EN 15662 марки ЛабПэк.



## Цель анализа

Целью работы является демонстрация возможности решения задачи определения пестицидов в пищевой продукции, например, картофеля, с применением газового хромато-масс-спектрометра с тройным квадруполем EXPEC G-Chrom MS.

## Проведение анализа

Определение содержания пестицидов в картофеле проводилось на примере:

- ГХБ (HCB),
- альфа-ГХЦ (α-HCH),
- гамма-ГХЦ (γ-HCH),
- гептахлора (heptachlor),
- альдрина (aldrin),
- п,п-ДДД (p,p'-DDD),
- п,п-ДДТ (p,p'-DDT),
- п,п-ДДЕ (p,p'-DDE).

Условия проведения хроматографического анализа представлены в **Таблице 1**.

Температура инжектора, °С	250
Режим инжектора	Без деления потока, с импульсной инъекцией
Поток газа-носителя через колонку, мл/мин	1.2
Начальная температура термостата колонки, °С	60
Продолжительность выдержки при 60 °С, мин	1
Подъем со скоростью 25 °С до температуры, °С	160
Продолжительность выдержки при 160 °С, мин	0
Подъем со скоростью 4 °С до температуры, °С	230
Продолжительность выдержки при 230 °С, мин	0
Подъем со скоростью 15 °С до температуры, °С	290
Продолжительность выдержки при 290 °С, мин	1
Температура интерфейса, °С	270
Температура ионного источника, °С	250

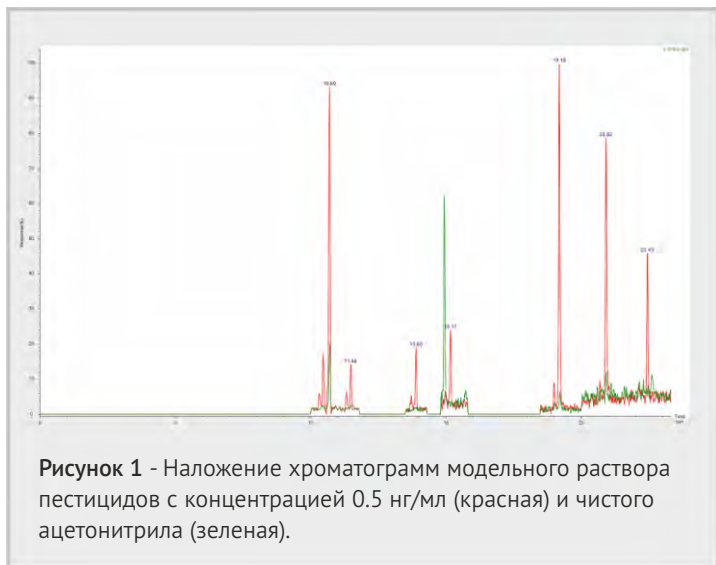
**Таблица 1** – Условия проведения анализа на газовом хромато-масс-спектрометре EXPEC G-Chrom MS

Пестицид	MRM переход	СЕ
ГХБ (HCB)	283.8 - 213.8	30
	283.8 - 248.8	20
альфа-ГХЦ (α-HCH)	218.9 - 182.9	3
	217 - 181	15
гамма-ГХЦ (γ-HCH)	218.9 - 182.9	10
	217 - 181	2
Гептахлор (Heptachlor)	271.8 - 236.9	15
	271.8 - 117	35
Альдрин (Aldrin)	262.9 - 192.9	10
	217 - 181	2
п,п-ДДД (p,p'-DDD)	235 - 165	24
	237 - 165	22
п,п-ДДТ (p,p'-DDT)	246 - 176	30
	248 - 176	30
п,п-ДДЕ (p,p'-DDE)	235 - 165	24
	237 - 165	24

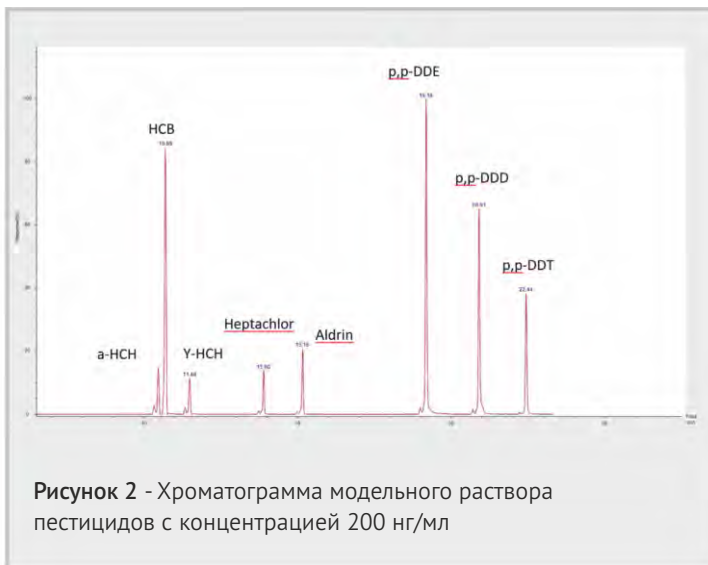
**Таблица 2** – Оптимизированные MRM-переходы для пестицидов

Перед проведением построения калибровки осуществлялась оптимизация метода с целью определения оптимальных энергий соударения в ячейке для улучшения чувствительности системы.

Оптимальные энергии соударения (СЕ) для определявшихся пестицидов представлены в **Таблице 2**. После проведения оптимизации энергии соударения был проведен анализ модельных растворов пестицидов в метаноле в диапазоне концентраций 0.5 – 200 нг/мл. Хроматограммы модельных растворов с концентрацией 0.5 и 200 нг/мл представлены на **Рисунках 1 и 2** соответственно.



**Рисунок 1** - Наложение хроматограмм модельного раствора пестицидов с концентрацией 0.5 нг/мл (красная) и чистого ацетонитрила (зеленая).



**Рисунок 2** - Хроматограмма модельного раствора пестицидов с концентрацией 200 нг/мл

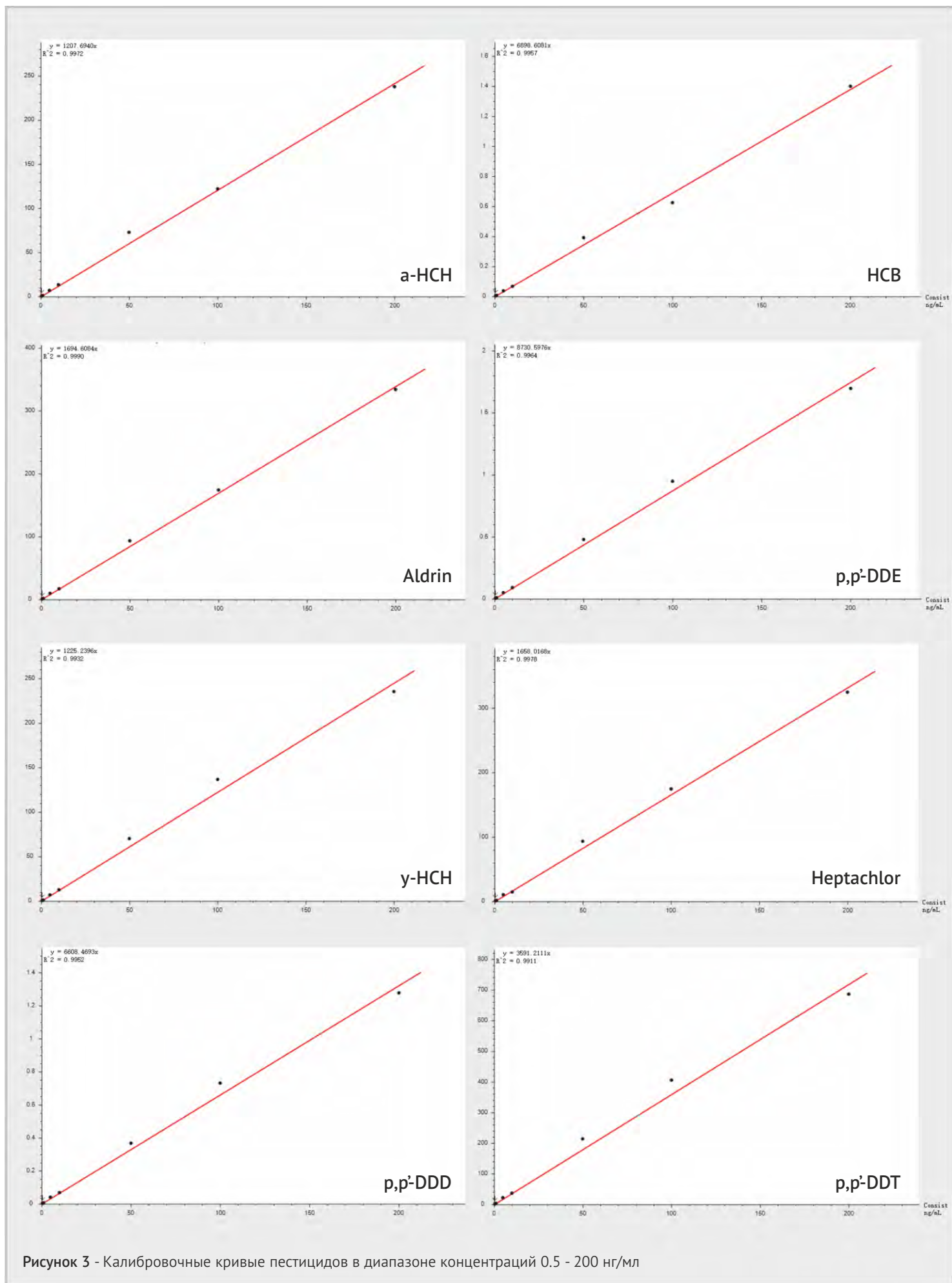


Рисунок 3 - Калибровочные кривые пестицидов в диапазоне концентраций 0.5 - 200 нг/мл

## Подготовка пробы к анализу

- Клубень картофеля гомогенизировали до однородного пастообразного состояния с помощью мелкой терки.
- Отбирали 10 г гомогенизированной массы в пластиковую пробирку объемом 50 мл и фиксировали массу навески на аналитических весах ВЛА-225МА с точностью до 4-го знака.
- Затем в пробирку вносили 10 мл

ацетонитрила и набор для экстракции пестицидов, встряхивали в течение минуты на системе Вортекс, затем переносили пробирку в центрифугу и центрифугировали в течение 5 минут со скоростью 8000 об/мин.

- Органический слой после центрифугирования переносили в пробирку объемом 10 мл, куда затем вносили

набор для очистки экстракта, встряхивали в течение минуты на системе Вортекс и центрифугировали в течение 5 минут со скоростью 8000 об/мин.

- Органический слой после центрифугирования переносили в виалу и подвергали анализу на газовом хромато-масс-спектрометре EXPEC G-Chrom MS с тройным квадруполом.

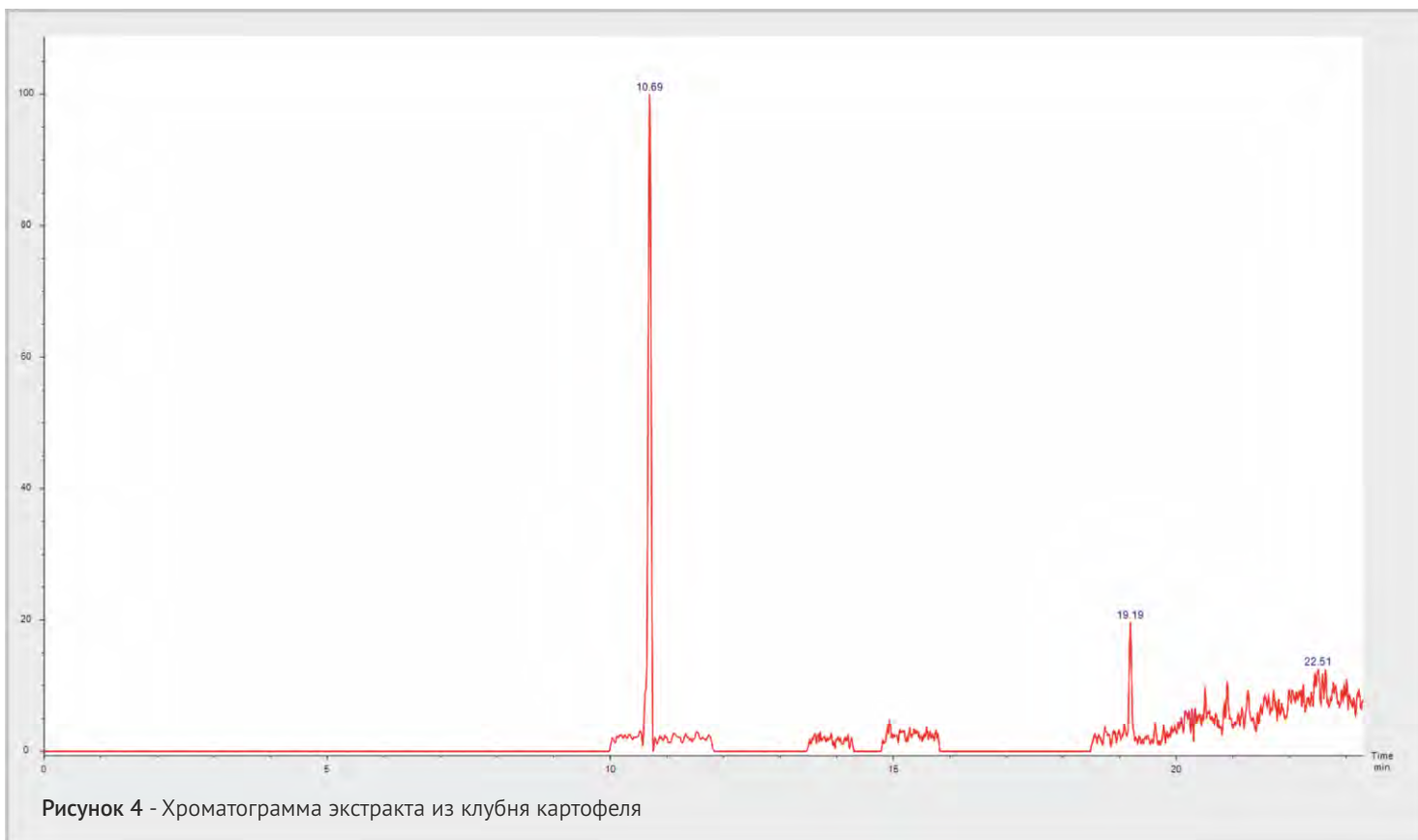
## Результаты

Хроматограмма, полученная по результатам анализа экстракта из клубня картофеля, представлена на **Рисунке 4**. Результаты анализа представлены в **Таблице 3**.

В результате исследования на газовом хромато-масс-спектрометре EXPEC G-Chrom MS с тройным квадруполом в составе проб картофеля был обнаружен только один пестицид - ГХБ в концентрации 0.45 нг/г при максимально допустимом уровне (МДУ) 0.01 мг/кг (10 нг/г). Остальные пестициды в пробе отсутствовали.

Время удерживания, мин	10.69
Компонент	ГХБ
Концентрация компонента нг/г	0.45

**Таблица 3** – Результаты испытания пробы картофеля.



**Рисунок 4** - Хроматограмма экстракта из клубня картофеля

## Заключение

Показано, что газовый хромато-масс-спектрометр EXPEC G-Chrom MS с тройным квадруполом марки Ехрес является уникальным решением для российского рынка аналитического оборудования в области качественного и количественного определения пестицидов на следовом уровне при контроле качества пищевых продуктов в соответствии с существующими в нашей стране нормативными документами. В конструкции газового хромато-масс-спектрометра EXPEC G-Chrom MS используется технология быстрой и эффективной доставки ионов в масс-анализатор без потерь, а также быстрое удаление ионов из соударительной ячейки, которые обеспечивают высокую чувствительность анализа и отсутствие «эффекта памяти», что гарантирует воспроизводимые результаты анализа даже при дозировании «грязных» проб со сложной матрицей. Благодаря наличию стандартной библиотеки методов, функции интеллектуальной серийной обработки данных и настраиваемых пользовательских отчетов, русифицированное программное обеспечение значительно упрощает работу оператора.