

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ЗЕРНОВЫХ, ЗЕРНОБОБОВЫХ, МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУРАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

к.х.н. Шубина Е.Г. - старший научный сотрудник химико-токсикологического отдела ИЦНМВЛ
Грудев А.И. - заведующий химико-токсикологическим отделом ИЦНМВЛ
Баиров А.Л. - младший научный сотрудник химико-токсикологического отдела ИЦНМВЛ

Актуальность

Пестицид – вещество (или смесь веществ) химического либо биологического происхождения, предназначенное для уничтожения вредных насекомых, грызунов, сорняков, возбудителей болезней растений и животных.

В современном сельском хозяйстве правильное применение пестицидов является одним из условий получения высоких урожаев растениеводческой продукции, так как наибольший вред росту и развитию культур наносят природные факторы, такие как сорные травы, насекомые-вредители и грибковые заболевания. Для борьбы с этими факторами успешно применяют различные группы пестицидных препаратов, однако их бесконтрольное и непоследовательное применение влечёт за собой ряд последствий, способных уничтожить как производимый урожай, так и нарушить экосистему ближайших территорий.

Опасные факторы применения пестицидов можно разделить на три группы:

1) Негативное влияние на экосистему.
2) Резистентность вредителей сельского хозяйства к применяемым пестицидам.

3) Накапливание пестицидов в пищевой цепочке. Влияние остаточного содержания пестицидов на организм человека и животных.

Все эти факторы так или иначе относятся ко всем пестицидам, применяемым в сельском хозяйстве, поэтому важно контролировать остаточное содержание всех этих веществ в продуктах питания и кормах для животных. Однако эта задача усложняется тем, что в различных странах в настоящее время применяют более число наименований действующих веществ пестицидов, многие из которых подлежат контролю согласно принятой нормативной документации (Таблица 1).

Для наиболее полного выполнения требований Евразийского экономического союза и других стран, а так же для контроля безопасности пищевой продукции необходимы методики с помощью коорых можно одновременно определить большое количество действующих веществ пестицидов и их метаболитов (мультиметоды). Наиболее распространенные мультиметоды, применяемые на территории России представлены в Таблице 2. Эти методики имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение, например методики СТБ EN 15662-2017 и EN 15662-2018 не содержат необходимых метрологических данных, что противоречит ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений».

Исходя из вышеизложенного разработана и метрологическая аттестация мультиметодов для анализ пестицидов в зерновых, бобовых, масличных культурах и продуктах их переработки имеет высокую актуальность

Цель работы

Создание мультиметода для определения действующих веществ пестицидов в зерновых, бобовых, масличных культурах и продуктах их переработки, проведение валидации и метрологической аттестации этой методики.

Методология работы

Разработку методик проводили методами ВЭЖХ МС/МС и ГХ МС/МС, так как эти методы являются наиболее универсальными. Пробоподготовку проводили методом QuEChERS. Для подбора оптимальных параметров хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования, а так же построения градуировочной зависимости в качестве стандартных образцов применяли готовые наборы стандартных растворов LabStandard® KIT4CH3L676 и LabStandard® KIT4BB3L474, однако методика подразумевает так же приготовление растворов стандартных образцов из сухих индивидуальных веществ. Построение градуировочной зависимости проводят по матричным градуировочным растворам, приготовленным на основании чистых проб исследуемой матрицы.

Результаты

В ходе работы были получены оптимизированные данные MRM переходов для обнаружения 430 веществ методом ГХ МС/МС и 490 веществ методом ВЭЖХ МС/МС.

Для обнаружения остаточного количества пестицидов на следовом уровне (1 мкг/кг) был модифицирован метод QuEChERS для ГХ МС/МС и ВЭЖХ МС/МС определений отдельно, полученные методы предусматривают концентрирование пробы для уменьшения минимального предела определения. Для расширения диапазона определения методики предусмотрено разбавление пробы. Для анализа разбавленных проб подходит градуировка построенная без разбавления, так как для воспроизведения матричного эффекта разбавление осуществляется подготовленным экстрактом холостой пробы, используемой для построения матричной градуировки. Общий диапазон определения методики: от 1 мкг/кг до 10 000 мкг/кг каждого пестицида в образце. Для проб с высоким содержанием жира предусмотрена дополнительная очистка методом вымораживания жировой фазы.

Была проведена валидация методики с получением метрологических данных, представленных в Таблице 3. В настоящее время данные переданы в Тульский ЦСМ для проведения метрологической аттестации.

Вывод

Было создано два мультиметода в рамках одной методики для анализа остаточного содержания пестицидов в зерновых, бобовых и масличных культурах и продуктах их переработки методами ГХ МС/МС и ВЭЖХ МС/МС. Методика прошла валидацию, данные поданы для метрологической аттестации.

Таблица 1. Нормы содержания пестицидов в зерне

Нормативный документ	Территория применения	Количество действующих веществ пестицидов
ТР ТС 015/2011 Технический регламент Таможенного союза "О безопасности зерна"	Евразийский экономический союз	242
GB 2763—2021 Государственный стандарт в сфере безопасности продуктов питания Предельно допустимый уровень остаточного содержания пестицидов в продуктах питания	Китай	450
РЕГЛАМЕНТ ЕВРОПЕЙСКОГО ПАРЛАМЕНТА И СОВЕТА ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА 396/2005 с с актуальными изменениями на ноябрь 2022 г (сайт европейской комиссии)	Европейский союз	506

Таблица 2. Методики анализа для одновременного обнаружения большого числа пестицидов, принадлежащих к различным группам в зерне

Методика	Количество пестицидов определяемых в зерне	Недостатки методики
ФР.1.31.2010.07610 «Количественный химический анализ продукции растительного происхождения. Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии»	47	Малое количество определяемых веществ.
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»	Не определено (около 200 веществ)	<ul style="list-style-type: none"> Распространяется только на крупы. Отсутствуют массы ионов предшественников и дочерних ионов для масс-спектрометрического определения. Не полные метрологические данные.
EN 15662-2018	Не определено (валидация проб с высоким содержанием крахмала и низким содержанием воды проводилась для 158 веществ)	<ul style="list-style-type: none"> Требует официального перевода. Отсутствуют массы ионов предшественников и дочерних ионов для масс-спектрометрического определения. Не полные метрологические данные

Таблица 3. Метрологические характеристики

Метод	Диапазон измерений	Значение относительной расширенной неопределенности, ± U, % при коэффициенте охвата k = 2	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
ВЭЖХ МС/МС	от 1,00 до 100 мкг/кг	17	12	24
	от 100 до 10 000 мкг/кг	11	5	15
ГХ МС/МС	от 1,00 до 100 мкг/кг	15	12	21
	от 100 до 10 000 мкг/кг	12	5	17