

© ФЕДОРОВА Н.Е., ДОБРЕВА Н.И., БОНДАРЕВА Л.Г., СУСЛОВА А.В., 2023

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

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

Введение. Действующие методики определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов — ДДТ (4,4-дихлордифенилтрихлорметилметан) и его метаболитов, ГХЦГ (гексахлорциклогексан, гексахлоран) (изомеры α , β , γ) — в пищевой продукции и продовольственном сырье, подлежащих обязательному декларированию на их содержание, несмотря на достаточно высокую чувствительность, характеризуются низкой избирательностью измерения и основываются на использовании морально устаревшего оборудования, трудоемкой пробоподготовкой.

Материал и методы. В работе использовался метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Пробоподготовку осуществляли методом матричной твердофазной дисперсии, основанном на разрушении и диспергировании анализируемого образца совместно с флорисилом с целью получения сыпучей сухой смеси.

Результаты. Эффективность метода доказана валидацией на 16 модельных образцах пищевых продуктов животного происхождения различного состава. Универсальность процедуры анализа обеспечивается систематизацией пищевых продуктов по их структурно-механическим свойствам на группы: жидкие, имеющие мелкодисперсную структуру и высокое содержание воды (группа А); вязкие и пастообразные продукты, имеющие мелкодисперсную структуру (группа Б); продукты животного происхождения, требующие измельчения и диспергирования (полутвердые и твердые), имеющие высокое содержание воды и/или жира, не сыпучие (Группа В); сухие продукты животного происхождения (высушенные или сублимированные), и/или сыпучие порошкообразные продукты с низким содержанием воды, требующие смачивания, измельчения и диспергирования (Группа Г). Ингредиентный состав (вода, жир, белок, углеводороды) не оказывают существенного влияния на стабильность и воспроизводимость разрабатываемого метода.

Ограничения исследования. Методика апробирована и валидирована на образцах пищевой продукции животного происхождения.

Заключение. Разработанный метод определения ДДТ и его метаболитов, ГХЦГ (изомеры α , β , γ), обеспечивающий диапазон измеряемых концентраций (0,01–1,0 мг/кг) позволит контролировать содержание веществ во всех группах пищевой продукции животного происхождения, выделенных в ТР ТС 021/11 «О безопасности пищевой продукции», включая продукцию для детского питания.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды; матричная твердофазная дисперсия; пищевая продукция животного происхождения; аналитический контроль; газовая хроматография; масс-селективный детектор

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., Суслова А.В. Новые подходы к определению хлорорганических пестицидов в пищевой продукции и продовольственном (пищевом) сырье. Токсикологический вестник. 2023; 31(5): 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339>

Для корреспонденции: Федорова Наталия Евгеньевна, доктор биологических наук, главный научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи. E-mail: analyt1@yandex.ru

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

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование: Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила в редакцию: 05 сентября 2023 / Принята к печати: 19 октября 2023 / Опубликовано: 30 октября 2023

Nataliya E. Fedorova, Nataliya I. Dobрева, Lidiya G. Bondareva, Alyena V. Suslova

New approaches to the determination of organochlorine pesticides in food products and food raw materials

Federal Scientific Centre of Hygiene named after F.F. Erisman of Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytischki, 141014, Moscow Region, Russian Federation

Introduction. The current methods for determining the residual amounts of organochlorine pesticides – 4,4-dichlorodiphenyltrichloromethylmethane (DDT) and its metabolites, hexachlorocyclohexane (HCH) (α , β , γ isomers) in food products and food raw materials, subject to mandatory declaration for their content, despite a fairly high sensitivity, are characterized by low measurement selectivity and are based on the use of obsolete equipment, time-consuming sample preparation.

Material and methods. In the work, the method of gas chromatography with mass spectrometric detection on a gas chromatograph “Khromatek-Kristall 5000.2” was used. Sample preparation was carried out by the method of matrix solid-phase dispersion, based on the destruction and dispersion of the analysed sample together with florisil in order to obtain a free-flowing dry mixture.

Results. The effectiveness of the method has been proven by validation on 16 model samples of food products of animal origin of various compositions. The versatility of the analysis procedure is ensured by the systematization of food products according to their structural and mechanical properties into groups: liquid, having a finely dispersed structure and a high water content (group A); viscous and pasty products having a fine structure (group B); products of animal origin requiring grinding and dispersion (semi-solid and solid), having a high water and/or fat content, not free-flowing (Group B); dry products of animal origin (dried or freeze-dried), and/or free-flowing powdered products with a low water content that require wetting, grinding and dispersion (Group D). Ingredient composition (water, fat, protein, hydrocarbons) does not significantly affect the stability and reproducibility of the developed method.

Limitations. The method has been tested and validated on samples of food products of animal origin.

Conclusion. The developed method for the determination of DDT and its metabolites, HCH (isomers α , β , γ), providing a range of measured concentrations (0.01–1.0 mg/kg) will make it possible to control the content of substances in all groups of food products of animal origin identified in the TR CU 021/11 “On food safety”, including products for baby food.

Keywords: organochlorine pesticides; food products of animal origin; analytical control; gas chromatography; mass-selective detector

Compliance with ethical standards. The study does not require the submission of a Biomedical Ethics Committee conclusion or other documents.

For citation: Fedorova N.E., Dobрева N.I., Bondareva L.G., Suslova A.V. Method for the determination of organochlorous pesticides in food products and food raw materials. *Toksikologicheskii vestnik / Toxicological Review*. 2023; 31(5): 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339> (In Russian)

For correspondence: Natalia E. Fedorova, Doctor of Biological Sciences, Chief Researcher of the Department of Analytical Control Methods of Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytischki, 141014, Moscow Region, Russian Federation. E-mail: analyt1@yandex.ru

Information about authors:

Fedorova N.E., <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>
Bondareva L.G., <https://orcid.org/0000-0002-1482-6319>

Dobrova N.I., <https://orcid.org/0000-0002-9415-1007>
Suslova A.V., <https://orcid.org/0000-0001-8181-4409>

Contribution: *Fedorova N.E.* – concept and design of the study, writing the text; *Dobrova N.I.* – concept and design of the study, collection and processing of material, collection of literature data, writing the text; *Bondareva L.G.* – concept and design of the study, collection of literature data, editing; *Suslova A.V.* – collection and processing of material, statistical processing of the material. All co-authors – approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Funding. The study doesn't have any sponsorship.

Conflict of interests. Authors declare no conflict of interests.

Received: September 5, 2023 / Accepted: October 19, 2023 / Published: October 30, 2023

Введение

Хлорорганические пестициды (ХОП) 4,4-дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ), известные как одни из первых глобальных загрязнителей, вошедших в перечень Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях [1], являются канцерогенными как для животных, так и для человека, поэтому последние десятилетия им уделяется особое внимание. Во всём мире за последние 50 лет разработаны сотни методов контроля как объектов окружающей среды, так и пищевой продукции. В Российской Федерации проводится обязательный контроль за содержанием ХОП в пищевой продукции и продовольственном сырье. В рационе человека основным источником ХОП является прежде всего продукция животного происхождения – мясо и мясопродукты, молоко и молочная продукция, жиры и масла.

В Российской Федерации нормирование хлорорганических пестицидов осуществляется по сумме изомеров (альфа-, бета- и гамма-) гексахлорциклогексана и сумме 4,4'-ДДТ и его метаболитов 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД [2, 3].

Для мяса и мясопродуктов, птицы, яиц и продуктов их переработки (мясо, мясные и мясосодержащие продукты, мясо птицы; субпродукты убойных животных и птицы; яйца, яичные продукты; шкура свиная, кровь пищевая и продукты из них, консервы мясные, из субпродуктов, мясорастительные продукты и консервы) установлены следующие нормативы: ГХЦГ (α, β, γ-изомеры) – 0,1 мг/кг; ДДТ и его метаболиты – 0,1 мг/кг.

Для жира-сырца говяжьего, свиного, бараньего и др. убойных животных (охлаждённый, замороженный), шпик свиной и продукты из него: ГХЦГ (α, β, γ-изомеры) – 0,2 мг/кг; ДДТ и его метаболиты – 1 мг/кг.

Молоко и молочные продукты. Для сырого молока, сырого обезжиренного молока, питьевого молока, пахты, сыворотки молочной, молочных напитков, жидких кисломолочных продуктов,

молочных составных продуктов на их основе, в том числе продуктов, термически обработанных после сквашивания: ГХЦГ (α, β, γ-изомеры) – 0,05 мг/кг; ДДТ и его метаболиты – 0,05 мг/кг.

Для таких молочных продуктов, как сливки, питьевые сливки, сметана; творог и продукты на его основе, творожные продукты, молочные составные продукты на их основе, альбумин молочный и продукты на его основе, продукты пастобразные молочные белковые; молоко, сливки, пахта, сыворотка, молочные продукты, молочные составные продукты на их основе, концентрированные и сгущенные с сахаром, молоко сгущенное стерилизованное, молочные консервы и молочные составные консервы; молочные продукты, молочные составные сухие, сублимированные (в пересчете на восстановленный продукт); концентраты молочных белков, лактулоза, сахар молочный, казеин, казеинаты, гидролизаты молочных белков; сыры и сырные продукты плавленые, сывороточно-альбуминные, сухие, сырные пасты, соусы; масло, паста масляная из коровьего молока, молочный жир; сливочно-растительный спред, сливочно-растительная топленая смесь; мороженое всех видов из молока и на молочной основе; питательные среды сухие на молочной основе для культивирования заквасочной и пробиотической микрофлоры: ГХЦГ (α, β, γ-изомеры) – 1,25 мг/кг (в пересчете на жир); ДДТ и его метаболиты – 1,0 мг/кг (в пересчете на жир).

Нормативы для продуктов детского питания животного происхождения: адаптированные, частично адаптированные молочные смеси (сухие – в пересчете на восстановленный продукт), молоко стерилизованное, ультрапастеризованное, пастеризованное, в том числе обогащенное, жидкие кисломолочные продукты; сухие и жидкие молочные напитки, молочный напиток, сливки стерилизованные питьевые; молоко сухое для детского питания (в пересчете на восстановленный продукт); сухие молочные высокобелковые продукты (в пересчете на восстановленный продукт); консервы мясные, колбасные изделия,

мясные полуфабрикаты, паштеты и кулинарные изделия, пастеризованные колбаски на мясной основе, мясорастительные и растительно-мясные консервы; сублимированные продукты на мясной основе: ГХЦГ (α , β , γ -изомеры) – 0,02 мг/кг; ДДТ и его метаболиты – 0,01 мг/кг. Творог и продукты на его основе: ГХЦГ (α , β , γ -изомеры) – 0,55 мг/кг (в пересчете на жир); ДДТ и его метаболиты – 0,33 мг/кг (в пересчете на жир). Сыры, сырные продукты и сырные пасты: ГХЦГ (α , β , γ -изомеры) – 0,6 мг/кг (в пересчете на жир); ДДТ и его метаболиты – 0,2 мг/кг (в пересчете на жир).

При этом анализ существующих действующих методов показывает, что многие из них не соответствуют современным требованиям так называемой «зеленой химии», а именно при реализации данных методов необходимо использовать как большую навеску продукта, так и большие количества токсичных органических растворителей. Подготовка проб к анализу может занимать несколько дней. Следует отметить, что в последние годы появились современные методы исследования пищевой продукции растительного происхождения на основе сочетания жидкостной экстракции и дисперсионной твердофазной экстракции по технологии QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe – быстро, просто, дешево, эффективно, надежно и безопасно). Как указывают авторы обзорной статьи, популярность метода QuEChERS стремительно растет. Главная причина этого – требования современных лабораторий к чувствительности анализа, уменьшению объема растворителя, сокращению продолжительности анализа и его стоимости [4].

Тем не менее продолжают действовать устаревшие «классические методы», разработанные в 70–90-х годах прошлого века и пересмотренные без изменений в XXI веке. Эта особенность связана со сравнительно высокой чувствительностью «классических методов», что соответствует существующему нормативному законодательству, но не соответствует современному развитию аналитических методов и оснащенности оборудовании аналитических лабораторий. Необходимо отметить, что высокая чувствительность связана с использованием в анализе приёмов газовой хроматографии с электрозахватным детектором, характеризующихся высокой специфичностью, но низкой селективностью измерения. В этой связи любые положительные находки требуют подтверждения с применением альтернативного метода, предпочтительно с масс-спектрометрическим детектированием.

Отмеченное выше касается в том числе и межгосударственных стандартов, в настоящее время

входящих в Перечни стандартов, необходимых для применения и исполнения требований технических регламентов ЕАЭС^{1,2,3,4,5}.

Кроме перечисленных выше межгосударственных стандартов многие лаборатории аккредитованы и используют в своей работе методические указания, утвержденные Минздравом СССР и главным государственным санитарным врачом СССР или РФ. Практически все методы основаны на тонкослойной хроматографии или газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием. Методы пробоподготовки продукции животного происхождения не отличаются от описанных в межгосударственных стандартах [5, 6].

Цель работы состояла в разработке универсального метода определения содержания ХОП в практически любом виде пищевой продукции животного происхождения, включая жир и масло. Была поставлена задача достижения необходимой чувствительности и высокой селективности измерения при использовании малых количеств органических растворителей и химических реагентов, низкой продолжительности анализа и, соответственно, низкой себестоимости.

Материал и методы

В исследовании использованы следующие образцы аналитических стандартов: альфа-ГХЦГ, с содержанием основного компонента 99,1% (ГСО 8888–2007); бета-ГХЦГ, с содержанием основного компонента 97,78% (Dr.Ehrenstorfer); гамма-ГХЦГ, с содержанием основного компонента 99,7% (ГСО 8890–2007); 4,4'-ДДТ, с содержанием основного компонента 98,6% (ГСО 8892–2007); 4,4'-ДДЭ, с содержанием основного компонента 98,4% (ГСО 8893–2007); 4,4'-ДДД, с содержанием основного компонента 98,3% (ГСО 8891–2007). Из образцов аналитических стандартов готовили исходные растворы хлорорганических пестицидов в смеси н-гексан-ацетон (80:20) в концен-

¹ ГОСТ 32308–2013. Мясо и мясные продукты. Определение содержания хлорорганических пестицидов методом газожидкостной хроматографии. Москва: Стандартинформ; 2014.

² ГОСТ ISO 8260–2013. Молоко и молочные продукты. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Метод с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с электронно-захватным детектированием. Госстандарт Минск; 2014.

³ ГОСТ ISO 3890–(1-2)–2013. Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). М.: Стандартинформ, 2016.

⁴ ГОСТ 23452–2015. Молоко и молочные продукты. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. Москва: Стандартинформ; 2016.

⁵ ГОСТ EN 1528–(1-4)–2014. Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). М.: ФГБУ «РСТ», 2021.

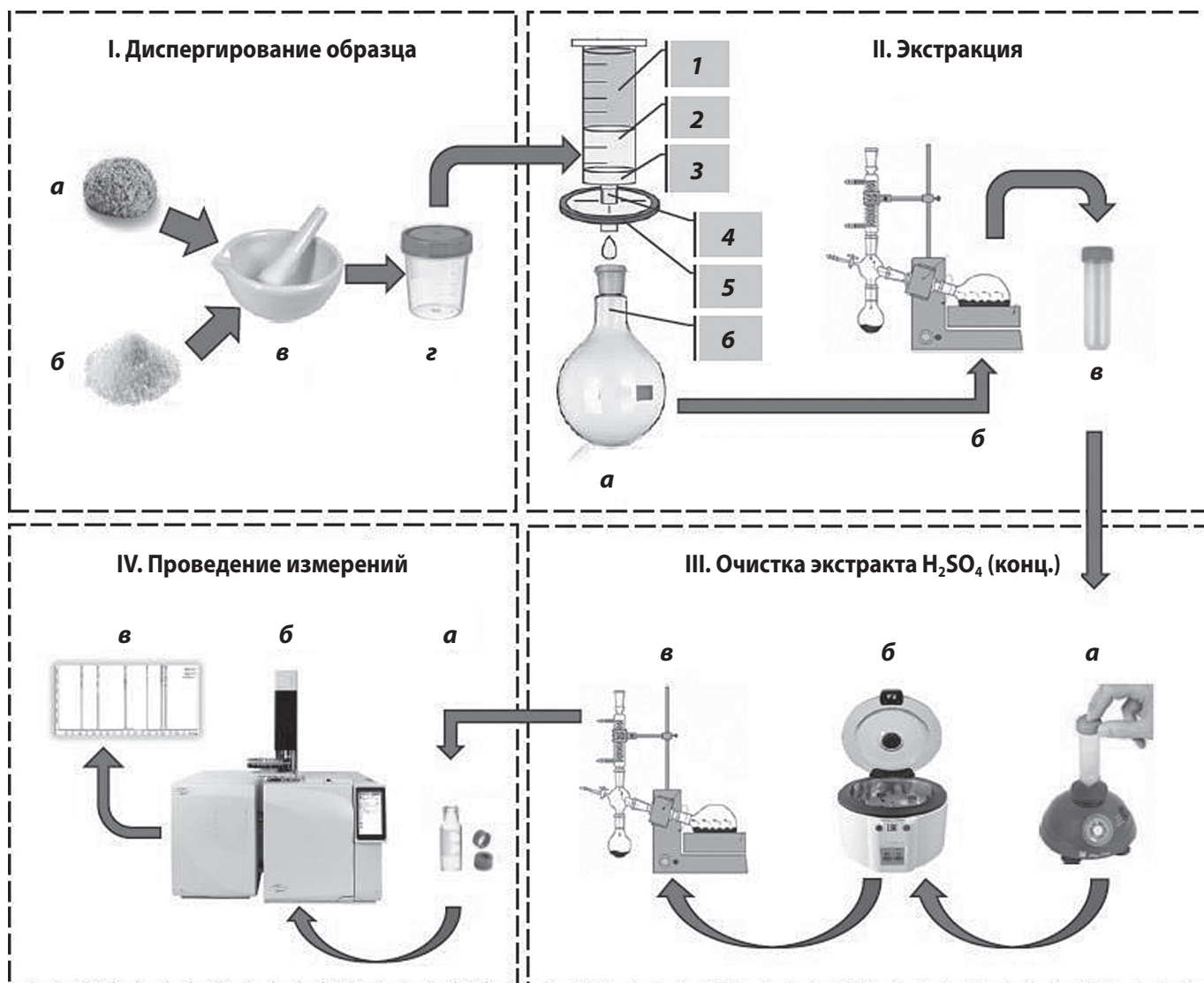


Схема выполнения анализа (пояснения в тексте).

Scheme of the analysis (explanations in the text).

трации 100 мкг/см³. Промежуточные и рабочие калибровочные растворы были приготовлены в виде смеси ХОП в гексане и использовались для внесения в пробы и калибровки прибора.

Все используемые растворители (н-гексан, ацетон, дихлорметан) были с чистотой не менее 95%, серная кислота (95%, плотность 1,824 г/см³) В качестве сорбента использовали Florisil 60–100 меш для хроматографии, производства PanReas AppliChem (Испания). Сорбент флорисил перед использованием выдерживали при 150 °С в течение 6 ч.

Предварительная подготовка образцов к испытаниям. Перед проведением исследований пробы подвергали механической подготовке к испытаниям. Молоко и сливки питьевые (группа А) тщательно взбалтывали и перемешивали. Яйца сырые, йогурт, молоко сгущенное с сахаром 8,5%, сливки для взбивания 33 % (группа Б) пере-

мешивали и гомогенизировали; свиной жир, мороженое и сливочное масло вначале доводили до мягкого состояния при комнатной температуре, а после перемешивали и гомогенизировали. Котлета из свинины (полуфабрикат), говядина, паштет из печени и свиных шкурок, курица, сыр твердый Швейцарский 45% (группа В) измельчали до мелкодисперсного состояния, тщательно перемешивали до гомогенного состояния. Яичный порошок (меланж), сухую молочную смесь для детского питания (группа Г) предварительно восстанавливали в соответствии с указанием на этикетке, оставляли набухнуть и тщательно перемешивали.

Процедура проведения подготовки проб методом матричной твёрдофазной дисперсии (МТФД). Этапы проведения подготовки проб методом МТФД представлена на рисунке. На первом этапе (I) проводили диспергирование образца. Для этого

в фарфоровую ступку (I, *в*) помещали ($10 \pm 0,01$ г) предварительно гомогенизированного образца (I, *а*) и смешивали для жидких образцов с ($30 \pm 0,03$ г) сорбента флоризила (I, *б*) и для вязких и твёрдых образцов с ($20 \pm 0,02$ г) сорбента флоризила (I, *б*), постепенно вводя сорбент в пробу при постоянном перемешивании и гомогенизации до получения мелкодисперсного сыпучего порошка. Полученный порошок помещали в контейнер с плотно завинчивающейся крышкой (I, *г*) и хранили до проведения анализа в холодильнике при температуре плюс ($4 \div 6$) °С. Для долгосрочного хранения образец следует помещать в морозильную камеру и хранить при температуре не менее минус 18 °С.

На втором этапе (II) проводили непосредственно матричную твердофазную дисперсионную экстракцию (II, *а*). В качестве патрона (мини-колонки) для МТФД использовали шприц вместимостью 12 см³. На выход шприца в качестве фритты вставляли стекловату (II, 4) и мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм (II, 5) для удержания сорбента и подготовленного образца в виде мелкодисперсного сыпучего порошка. На дно колонки помещали ($1 \pm 0,01$ г) флоризила (II, 3). Далее в мини-колонку помещали аликвоту образца в виде мелкодисперсного сыпучего порошка, содержащую 1 г исследуемой продукции (II, 2). Для группы А навеска, содержащая 1 г исследуемой продукции, составляла ($4 \pm 0,04$ г), для группы Б и В — ($3 \pm 0,03$ г). Для группы Г аликвоту образца определяли в зависимости от структурно-механических свойств исследуемой восстановленной продукции. Постукиванием слегка утрамбовывали содержимое колонки для удаления воздушных карманов. Хлорорганические пестициды элюировали 15 см³ смеси растворителей (II, 1) гексан/дихлорметан (1:1) со скоростью 1–2 капли в 1 с, применяя небольшое давление при помощи плунжера шприца. Элюат собирали в круглодонную колбу вместимостью 50 см³ (II, 6). С помощью ротационного вакуумного испарителя отгоняли из элюата дихлорметан (II, *б*). Остаток элюата переносили в полипропиленовую центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой на 50 см³ (II, *в*). Промывали круглодонную колбу 2–3 см³ гексана и объединяли с элюатом.

Третий этап (III) — очистка экстракта. К объединённому элюату добавляли 5–6 см³ серной кислоты концентрированной. Помещали на аппарат для встряхивания — вихревой шейкер типа вортекс (III, *а*) на 10 мин при среднеинтенсивном режиме перемешивания. Центрифугировали (III, *б*) 10 мин при скорости вращения

2500 об/мин при температуре 20 °С до получения четкой поверхности раздела жидкостей. Отбирали верхний гексановый слой в колбу с коническим дном вместимостью 50 см³. В центрифужную пробирку с кислотой добавляли 5 см³ гексана и повторяли процедуру встряхивания, центрифугирования и отбора гексанового слоя. Процедуру проводили несколько раз до получения бесцветного прозрачного экстракта гексана с нейтральным рН. Объединенный очищенный экстракт выпаривали досуха при помощи ротационного вакуумного испарителя (III, *в*), остаток растворяли в 1 см³ гексана.

Четвёртый этап (IV) — выполнение измерений. Полученный экстракт переносили в вials (IV, *а*) и помещали в барабан устройства для ввода жидких проб — дозатор ДАЖ-2М, установленный на газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором (IV, *б*), производства ЗАО СКБ Хроматэк (Россия). Затем обрабатывали полученные данные и формировали отчёт о результатах анализа (IV, *в*).

Параметры работы масс-спектрометрического детектора: тип ионизации — электронная ионизация; температура источника 200 °С; температура переходной линии 250 °С; время задержки растворителя 7 мин; режим работы — регистрация выбранных ионов (SIM). Параметры регистрации выбранных ионов (SIM) приведены в табл. 1.

Условия хроматографирования: капиллярная кварцевая колонка DB 1701P, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза: поперечно-связанный и молекулярно-сшитый полимер (14%-цианопропил-фенил)-метилполисилоксан, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм; газ-носитель — гелий, поток газа-носителя — 1,2 см³/мин; режим испарителя: объём вводимой пробы 1 мм³, температура испарителя 250 °С; режим термостата колонки: начальная температура 80 °С, выдержка 1 мин; нагрев колонки со скоростью 30 °С/мин до температуры 200 °С, выдержка 5 мин; нагрев со скоростью 20 °С/мин до температуры 280 °С, выдержка 3 мин.

Пробу вводили в инжектор хроматографа трижды. Устанавливали площади пиков веществ с помощью градуировочного графика определяли концентрации компонентов в хроматографируемом растворе (IVc).

Содержание веществ в пробах (X_i , мг/кг) рассчитывают по формуле (1):

$$X_i = \frac{C \cdot V \cdot K_p}{m}, \quad (1)$$

где C — концентрация вещества, полученная по градуировочному графику в соответствии с площадью хроматографического пика, мкг/см³;

Таблица 1 / Table 1

Параметры регистрации выбранных ионов масс-спектрометрического детектора
Registration parameters of selected ions of the mass spectrometric detector

Вещество	Основной (количественный) ион (масса/заряд)	Подтверждающие ионы (масса/заряд)	Ориентировочное время выхода компонента, мин
α-ГХЦГ (альфа-гексахлорциклогексан)	219	181, 183	8,61
β-ГХЦГ (бета-гексахлорциклогексан)	219	181, 183	11,82
γ-ГХЦГ (гамма-гексахлорциклогексан)	219	181, 183	9,83
4,4-ДДТ (4,4-дихлордифенилтрихлорэтан)	237	165, 235	14,71
4,4-ДДД (4,4' – диэтилдифенилдихлорэтан)	237	165, 235	14,47
4,4-ДДЭ (4,4-дихлордифенилдихлорэтилен)	318	246, 248	13,35

Таблица 2 / Table 2

Предложенная классификация пищевого сырья и продуктов животного происхождения по группам в соответствии с их структурно-механическими свойствами
The proposed classification of food raw materials and products of animal origin into groups according to their structural and mechanical properties

Группа продукции	Типичные представители группы, выбранные для анализа
Группа А. Жидкие, имеющие мелкодисперсную структуру и высокое содержание воды: • питьевое молоко и питьевые сливки, пахта, сыворотка молочная, молочный напиток и т.п.	Молоко питьевое 3,2% Сливки питьевые 10%
Группа Б. Вязкие и пастообразные продукты, имеющие мелкодисперсную структуру: • яйца и жидкие яичные продукты (меланж, белок, желток); • жир-сырец говяжий, свиной, бараний и др. убойных животных, шпик свиной и продукты из него и т.п.; • жидкие кисломолочные, сметана, молочные составные продукты на их основе и т.п. • молоко, сливки, пахта, сыворотка, молочные продукты, молочные составные продукты на их основе, концентрированные и сгущённые с сахаром и т.п.; • мороженое молочное, сливочное, пломбир, с растительным жиром и т.п. • масло, паста масляная из коровьего молока, молочный жир, сливочно-растительный спред и т.п.	Яйца сырые Жир-сырец свиной Йогурт Молоко сгущённое с сахаром 8,5% Сливки для взбивания 33% Мороженое пломбир 15% Масло сливочное 82,5%
Группа В. Продукты животного происхождения, требующие измельчения и диспергирования (полутвёрдые и твёрдые), имеющие высокое содержание воды и/или жира (не сыпучие): • мясо, в том числе полуфабрикаты, колбасные изделия, продукты из мяса всех видов убойных животных, кулинарные изделия из мяса; консервы из мяса, и т.п. • субпродукты убойных животных (печень, почки, язык, мозги, сердце), шкурка свиная, кровь пищевая и продукты её переработки; продукты мясные с использованием субпродуктов (паштеты, ливерные колбасы, зельцы, студни и др.) и крови и т.п.; • мясо птицы, в том числе полуфабрикаты; колбасные изделия, копчености, кулинарные изделия с использованием мяса птицы; консервы птичьи и т.п.; • сыры, сырные продукты, сырные пасты, соусы; творог, творожная масса, творожные продукты, молочные составные продукты на их основе и т.п.	Котлета из свинины (полуфабрикат) Говядина Паштет из печени и свиных шкурок Курятина Сыр твёрдый "Швейцарский" 45%
Группа Г. Сухие продукты животного происхождения (высушенные или сублимированные), и/или сыпучие порошкообразные продукты с низким содержанием воды, требующие смачивания, измельчения и диспергирования: • мясо сублимационной и тепловой сушки; яичные продукты сухие (яичные порошок, белок, желток) и т.п. • продукты молочные, молочные составные сухие, сублимированные; концентраты молочных белков и т.п.	Яичный порошок (меланж) Сухая молочная смесь для детского питания

Таблица 3 / Table 3

Средняя полнота извлечения хлорорганических пестицидов из пищевой продукции животного происхождения

Average completeness of extraction of organochlorine pesticides from food products of animal origin

Группа	Наименование продукции	Средняя полнота извлечения вещества, %					
		альфа-ГХЦГ α-НСН	бета-ГХЦГ β-НСН	гамма-ГХЦГ γ-НСН	4,4'-ДДТ 4,4'-DDT	4,4'-ДДД 4,4'-DDD	4,4'-ДДЭ 4,4'-DDE
А	Молоко питьевое, 3,2%	97	91	99	97	93	93
	Сливки питьевые 10%	94	91	99	95	94	91
Б	Яйца сырые	91	102	95	96	96	93
	Жир-сырец свиной	96	90	95	92	94	90
	Йогурт	97	90	100	96	90	91
	Сливки для взбивания с жирностью 33%	89	99	99	87	93	96
	Сгущённое молоко с сахаром с жирностью 8,5%	82	95	88	94	87	92
	Мороженое пломбир с жирностью 15%	97	98	93	85	97	98
	Масло сливочное	97	105	100	99	99	98
В	Свинина	94	103	94	103	97	95
	Говядина	97	101	98	97	97	94
	Курица	93	96	94	102	96	96
	Паштет из субпродуктов	92	102	94	102	95	95
	Сыр твердых сортов	98	94	94	86	104	95
Г	Яичный порошок	94	98	96	93	93	90
	Сухое молоко	95	90	101	95	95	97

V – объём экстрагента, подготовленного для хроматографирования, см³ (1 см³); m – масса алиquotная анализируемого образца продукции, г (1 грамм); K_p – коэффициент разбавления (если экстракт разбавляли перед хроматографированием).

В случае представления результата определения в пересчёте на жир в знаменатель формулы (1) вводится коэффициент P (составная часть жира, содержащаяся в анализируемом объекте).

При необходимости выражения содержания веществ в исходном сухом продукте результат корректируется (умножается) введением в формулу (1) коэффициента восстановления, равного отношению массы восстановленного продукта к содержанию в нем сухого продукта.

Результаты и обсуждение

Метод QuEChERS при его адаптации к продукции животного происхождения, особенно с высоким содержанием жира, выявил ряд недостатков. В частности, низкая степень извлече-

ния ХОП, сильные матричные эффекты, слабая очистка экстрактов, требующая введения дополнительных этапов очистки от жиров.

Изучение литературных данных показало, что в настоящее время для жиродержащей продукции наиболее перспективным является метод матричной твердофазной дисперсии (МТФД), представляющий собой разрушение и диспергирование анализируемого образца совместно с подходящим сорбентом с целью получения сыпучей сухой смеси [7–13]. Именно этому методу подготовки образцов мы отдали свое предпочтение.

Метод МТФД нельзя назвать очень новым. Как пишет в 2000 г. S. Barker в своём обзоре метода [7], матричная твердофазная дисперсия представляет собой запатентованный процесс, о котором впервые было сообщено в 1989 г., для проведения одновременного разрушения и экстракции твердых и полутвердых образцов. МТФД обеспечивает полное фракционирование компонентов матрицы образца, а также возможность селективного элюирования одного соединения или нескольких

Таблица 4 / Table 4

Метрологические характеристики, %
Metrological characteristics, %

Группа продукции	Определяемое вещество	Суммарная погрешность (δ)	Среднеквадратичное отклонение повторяемости (σ_r)	Среднеквадратичное отклонение воспроизводимости (σ_R)
А	альфа-ГХЦГ	32–34	6,7–6,9	9,3–9,7
	бета-ГХЦГ	35–36	6,8–7,0	9,5–9,8
	гамма-ГХЦГ	32	6,6–6,7	9,3–9,4
	4,4'-ДДТ	32–34	6,4–6,9	8,9–9,7
	4,4'-ДДД	38–39	7,0–7,2	9,9–10,0
	4,4'-ДДЭ	31–34	6,3–7,0	8,8–9,8
Б	альфа-ГХЦГ	32–40	6,0–7,1	8,4–10,0
	бета-ГХЦГ	29–37	6,6–6,9	9,2–10,2
	гамма-ГХЦГ	32–42	6,3–6,9	9,1–9,7
	4,4'-ДДТ	32–45	6,3–6,9	8,9–9,7
	4,4'-ДДД	34–45	6,4–6,8	8,9–9,4
	4,4'-ДДЭ	27–34	6,4–7,3	8,9–10,2
В	альфа-ГХЦГ	32–37	6,8–8,0	9,6–11,2
	бета-ГХЦГ	29–32	6,8–7,5	9,5–10,4
	гамма-ГХЦГ	33–36	6,6–7,6	9,3–10,7
	4,4'-ДДТ	32–44	6,8–7,5	9,5–10,5
	4,4'-ДДД	35–36	6,7–7,6	9,3–10,6
	4,4'-ДДЭ	29–32	6,6–7,2	9,3–10,1
Г	альфа-ГХЦГ	33–34	6,7	9,4
	бета-ГХЦГ	29–34	6,7–6,9	9,3–9,7
	гамма-ГХЦГ	32–35	6,5–7,6	9,1–10,7
	4,4'-ДДТ	33–34	6,8–7,1	9,5–10,0
	4,4'-ДДД	36–38	6,9–7,1	9,7–10,0
	4,4'-ДДЭ	28–35	6,9–7,3	9,7–10,2

классов соединений из одного и того же образца. До недавнего времени этот метод применялся в основном для выделения лекарств, антибиотиков, антибактериальных средств, некоторых гербицидов и пестицидов из пищевых тканей животных, молоке, рыбе, пробах крови, фруктах, овощах и других матрицах [7–13].

В отличие от продукции растительного происхождения, сырье и продукты животного происхождения (мясо и мясные продукты, яйца и продукция из яиц, молоко и молочные продукты) представлены значительно шире по своим структурно-механическим свойствам: жидкие, вязкие, пастообразные, полутвердые и твердые, сухие, сыпучие порошкообразные [14]. Именно структурно-механические свойства продуктов были приняты как основные и определяющие

показатели при разработке методики. Учитывался также ингредиентный состав продуктов (вода, жир, белок, углеводороды), но проведенные исследования показали, что данные показатели не оказывают существенного влияния на стабильность и воспроизводимость разрабатываемого метода. В табл. 2 представлена предложенная классификация продовольственного сырья и пищевых продуктов животного происхождения по группам в соответствии с их структурно-механическими свойствами, а также образцы продукции, выбранные как типичные для группы и использованные при разработке схемы анализа и валидации созданного метода.

На 16 модельных образцах пищевой продукции животного происхождения выполнены экспериментальные исследования по оценке пол-

ноты извлечения ХОП на 4 уровнях внесения с учётом всех этапов пробоподготовки. Получены удовлетворительные результаты, которые представлены в табл. 3.

Для отдельных типичных представителей групп продукции метрологические характеристики, рассчитанные в соответствии с рекомендациями РМГ 61–2010 [9], варьируют в диапазонах, представленных в табл. 4.

В целом метрологические характеристики в виде суммарной погрешности измерения, среднеквадратичного отклонения повторяемости и воспроизводимости для отдельных веществ внутри конкретной группы продукции находятся на сопоставимых уровнях.

Следуя тенденциям сегодняшнего дня к упрощению и стандартизации аналитической процедуры, основной целью этого исследования являлась разработка максимально универсального метода МТФД-ГХ-МС для анализа широкого спектра продукции животного происхождения, в том числе, предназначенной для детей. Были рассмотрены нормируемые хлорорганические пестициды (ДДТ и его метаболиты и три изомера ГХЦГ), при этом объем показателей метода может быть существенно расширен за счет других пестицидов, устойчивых к обработке концентрированной серной кислотой. Таким образом, в этой работе описывается разработка и валидация нового метода, демонстрирующего хорошую эффективность для анализа широкого спектра жиродержащей пищевой продукции и сырья для ее производства.

Заключение

Разработан метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов – ДДТ и его метаболитов и ГХЦГ (изомеры α , β , γ) в отдельных видах пищевой продукции и сырья животного происхождения, ориентированный на контроль соответствия пищевой продукции требованиям законодательства Евразийского экономического союза о техническом регулировании. Диапазон измеряемых концентраций хлорорганических пестицидов (0,01–1,0 мг/кг) позволит контролировать содержание веществ во всех группах пищевой продукции животного происхождения, выделенных в ТР ТС 021/11 «О безопасности пищевой продукции», включая продукцию для детского питания.

Предложенный новый метод характеризуется высокой эффективностью при определении нескольких групп структурно родственных соединений (ДДТ и его метаболитов; изомеров альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ) из жиродержащих продуктов животного происхождения, имеющих различные структурно-механические свойства.

Техника экстракции и очистки является быстрой, дешевой, надежной и не требует каких-либо специальных навыков, вся пробоподготовка занимала не более одного часа на одну пробу, при этом один оператор мог анализировать несколько проб одновременно. Разработанный метод может заменить большинство трудоемких и дорогостоящих аналитических методик определения микрозагрязнителей в жирных пищевых продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

(пп. 1, 7–13 см. в References)

1. ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции»; 2013. <https://eec.eaeunion.org/upload/medialibrary/6ad/TR-TS-PishevayaProd.pdf> (дата обращения: 10 июня 2022 г.).
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 года № 299 (в ред. решений Комиссии Таможенного союза от 17.08.2010 № 341, от 18.11.2010 № 456, от 02.03.2011 № 571, от 07.04.2011 № 622, от 18.10.2011 № 829, от 09.12.2011 № 889, решений Коллегии Евразийской экономической комиссии от 19.04.2012 № 34, от 16.08.2012 № 125, от 06.11.2012 № 208, от 15.01.2013 № 6, от 10.11.2015 № 149, от 06.08.2019 № 132).
3. Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. Твёрдофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы. *Журнал аналитической химии*. 2019; 74(3): 163–72. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030046>
4. Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12.06.08 N 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию». Часть 12. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 г.
5. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочное издание. Гос. комис. по хим. средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР; под ред. М.А. Клисенко. М.: Колос; 1977.
6. Корячкина С.Я., Пригарина О.М. Научные основы производства продуктов питания: учебное пособие для высшего профессионального образования. Орёл: ФГБОУ ВПО «Государственный университет-УНПК»; 2011.
7. РМГ 61–2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ; 2013.

REFERENCES

1. All POPs listed in the Stockholm Convention. <https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AIPOPs/tabid/2509/Default.aspx> (accessed 29 August 2023).
2. TR TS 021/2011 "On food safety/O bezopasnosti pishhevoj produkcii"; 2013. <https://eec.eaeunion.org/upload/medialibrary/6ad/TR-TS-PishevayaProd.pdf> (accessed: June 10, 2022) (in Russian)
3. Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for goods subject to sanitary and epidemiological supervision (control), Chapter II, Section 1 Requirements for the safety and nutritional value of food), Approved by the Decision of the Commission of the Customs Union dated May 28, 2010 No. 299 (as amended by Decisions of the Commission of the Customs Union No. 341 of 17.08.2010, No. 456 of 18.11.2010, No. 571 of 02.03.2011, No. 622 of 07.04.2011, No. 829 of 18.10.2011, No. 889 of 09.12.2011, decisions of the Collegium Ev Razi Economic Commission dated 19.04.2012 No. 34, dated 16.08.2012 No. 125, dated 06.11.2012 No. 208, dated 15.01.2013 No. 6, dated 10.11.2015 No. 149, dated 06.08.2019 No. 132. (in Russian)
4. Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.Yu., Spivakov B.Ya. Solid-phase extraction of organic substances: non-traditional methods and approaches. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2019; 74(3): 163–72. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030046> (in Russian)
5. Collection of methodological documents necessary to ensure the application of the Federal Law of 12.06.08 No. 88-FZ «Technical Regulations for Milk and Dairy Products». Part 12 [Sbornik metodicheskix dokumentov, neobxodimy'x dlya obespecheniya

- применения Federal'nogo zakona ot 12.06.08 No. 88-FZ «Texnicheskij reglament na moloko i molochnyuyu produkciju». Chast' 12]. Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rosпотребнадзора, 2009. (in Russian)
6. *Methods for determining microquantities of pesticides in food, feed and environment: Reference book. Gos.komis. according to chem. Means of combating pests, plant diseases and weeds under the Ministry of Agriculture of the USSR; ed. M.A. Klisenko [Metody' opredeleniya mikrokolichestv pesticidov v produktax pitaniya, kormax i vneshnej srede: Spravochnoe izdanie/Gos.komis. po xim. Sredstvam bor'by' s vreditel'nyami, boleznyami rastenij i sornyakami pri MSX SSSR; pod red. M.A. Klisenko]. Moscow: Kolos, 1977. (in Russian)*
 7. Barker S.A. Matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography 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)
 8. Long A.R., Soliman M.M., Barker S.A. Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD) Extraction and Gas Chromatographic Screening of Nine Chlorinated Pesticides in Beef Fat. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1991; 74(3): 493–6. <https://doi.org/10.1093/jaoac/74.3.493>
 9. Yalin Cao, Hua Tang, Dazhou Chen, Lei Li. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC–MS/MS. *Journal of Chromatography B*. 2015; (998–999): 72–9.
 10. 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. *Journal of Chromatography B*. 2016; (1036): 93. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.10.005>
 11. Valsamaki V.I., Boti V.I., Sakkas V.A., Triantafyllos A. Albanis. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in chicken eggs by matrix solid phase dispersion. *Analytica Chimica Acta*. 2006; (573–574): 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jaca.2006.03.050>
 12. Kodba Z.C., Vončina D.B. A Rapid Method for the Determination of Organochlorine, Pyrethroid Pesticides and Polychlorobiphenyls in Fatty Foods Using GC with Electron Capture Detection. *Chroma*. 2007; 66: 619–24. <https://doi.org/10.1365/s10337-007-0369-5>
 13. Guerra E., Llompарт 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>
 14. Koryachkina S.Ya., Prigarina O.M. *Scientific foundations of food production: a textbook for higher professional education [Nauchny'e osnovy' proizvodstva produktov pitaniya: uchebnoe posobie dlya vy'sshego professional'nogo obrazovaniya]*. Orel: FGBOU VPO "State University-UNPK"; 2011. (in Russian)
 15. RMG 61–2010. Recommendations for interstate standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods [RMG 61–2010. Rekomendacii po mezhgosudarstvennoj standartizacii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo ximicheskogo analiza. Metody' ocenki]. Moscow: Standartinform; 2013. (in Russian)

ОБ АВТОРАХ:

Федорова Наталия Евгеньевна (Nataliya E. Fedorova) – доктор биол. наук, главный научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

Добрева Наталья Ивановна (Nataliya I. Dobрева) – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

Бондарева Лидия Георгиевна (Lidiya G. Bondareva) – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

Суслова Алена Вячеславовна (Alyena V. Suslova) – младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

