

## Методы гигиенических исследований

© ЕГОРЧЕНКОВА О.Е., СОБОЛЕВ Д.Н., 2018

УДК 613.6.02:543.064

Егорченкова О.Е., Соболев Д.Н.

### МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЁМЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ДИКАМБЫ В БОБАХ СОИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи Московской обл.

**Введение.** В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке и валидации метода определения остаточных количеств дикамбы в импортируемой пищевой продукции (бобах сои). Идентификацию и количественное определение дикамбы выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием (ионизация – электронный удар).

**Материал и методы.** Стадии пробоподготовки включают 4 этапа: экстракция подкисленным ацетонитрилом с последующим фильтрованием и упариванием; вымораживание образца с фильтрованием и упариванием; растворение сухого остатка в смеси ацетон – вода (1:20); очистка многократным перераспределением в системе растворителей при варьировании рН водной среды (рН 9-10: дихлорметан, гексан; рН 2: гексан-трет-бутилметилловый эфир). Хроматографическому измерению предшествовала дериватизация кислоты в соответствующий метиловый эфир обработкой раствором диазометана в диэтиловом эфире.

**Результаты.** Нижний предел количественного определения дикамбы в пробах бобов сои составил 0,01 мг/кг, соотношение сигнал – шум на пределе обнаружения – 20:1. Полнота извлечения дикамбы, установленная по результатам анализа модельных проб с внесением вещества в четырёх точках по определяемому диапазону составила 85–95%. Среднее квадратичное отклонение повторяемости варьирует в диапазоне 3,3–4,9%.

**Обсуждение.** Использование диэтилового эфира, содержащего в качестве стабилизатора дибутилгидрокситолуол (6 ppm), а также мешающее влияние фталатов привело к формированию плохо разрешённых пиков метилового эфира дикамбы, дибутилгидрокситолуола и дибутилфталата. Сочетание применения различных способов сбора данных (в режиме сканирования и в режиме регистрации индивидуальных ионов) позволило идентифицировать эти компоненты. Замена используемого диэтилового эфира, а также варьирование условий хроматографирования для разделения пиков дикамбы и фталатов позволило добиться необходимой избирательности детектирования аналита.

Ключевые слова: пестициды; дикамба; матричный эффект; капиллярная газожидкостная хроматография; масс-селективный детектор.

**Для цитирования:** Егорченкова О.Е., Соболев Д.Н. Методические приёмы при определении остаточных количеств дикамбы в бобах сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектором. *Гигиена и санитария*. 2018; 97(6): 564-567. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-564-567>

**Для корреспонденции:** Егорченкова Ольга Евгеньевна, науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

Egorchenkova O.E., Sobolev D.N.

METHODOLOGICAL RECEPTION FOR DETERMINATION OF DICAMBA RESIDUES IN SOYBEANS BY GC-MS

F.F.Erisman Federal Scientific Center of Hygiene of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytishi, 141014, Russian Federation

**Introduction.** In this paper, there are presented results of investigations on the development and validation of the method for the determination of dicamba residues in import foodstuff (soybeans). The identification and quantitative determination of dicamba are performed by capillary gas-liquid chromatography with mass-selective detection (ionization-electron impact).

**Material and methods.** The stages of sample preparation include four steps as extraction with acidified acetonitrile, followed by the filtration and evaporation; freezing the sample with filtration and evaporation; dissolving the dry residue in a mixture of acetone: water (1:20); purification by repeated redistribution in a system of immiscible solvents under varying the pH of the aqueous medium (pH 9-10: dichloromethane, hexane, pH 2: hexane-tert-butyl methyl ether). The chromatographic measurement was preceded by the derivatization of the acid to the corresponding methyl ester by the treatment with a solution of diazomethane in diethyl ether.

**Results.** The lower limit of the quantitative evaluation of dicamba in samples of soybean beans is of 0.01 mg/kg, the signal-to-noise ratio at the detection limit accounts of 20:1. The completeness of extraction of dicamba, established on the basis of analysis of model samples with the introduction of a substance at four points within the defined range, amounted to 85-95%. The average quadratic deviation of the repetition varies in the range of 3.3-4.9%.

**Discussion.** The use of diethyl ether containing dibutylhydroxytoluene (6 ppm) as a stabilizer, as well as the interfering effect of phthalates, led to the formation of poorly resolved peaks of the methyl ester of dicamba, dibutylhydroxytoluene, and dibutyl phthalate. The combination of the use of different methods of data collection (in the scanning mode and in

*the mode of recording individual ions) made it possible to identify these components. Replacement of the used diethyl ether, as well as variation of chromatographic conditions, for separation of dicamba and phthalate peaks, made it possible to achieve the necessary selectivity of detection of the analyte.*

**Key words:** *pesticides; dicamba; matrix effect; capillary gas-liquid chromatography; mass-selective detector.*

**For citation:** Egorchenkova O.E., Sobolev D.N. Methodological reception for determination of dicamba residues in soybeans by GC-MS. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2018; 97(6): 564-567. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-6-564-567>

**For correspondence:** Olga E. Egorchenkova, Researcher of the department of analytical control methods of F.F.Erisman Federal Scientific Center of Hygiene of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Mytitschi, 141014, Russian Federation. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

**Information about authors:**

Egorchenkova O.E., <http://orcid.org/0000-0003-4653-6970>; Sobolev D.N., <http://orcid.org/0000-0002-1899-1530>.

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

*Acknowledgment.* The study had no sponsorship.

Received: 15 March 2018

Accepted: 24 April 2018

## Введение

Современные прогрессивные технологии возделывания сельскохозяйственных культур невозможны без применения гербицидов – эффективных инструментов для борьбы с широким спектром сорных растений. При этом они являются биологически активными соединениями, преднамеренно вносимыми в окружающую среду и могут представлять реальную опасность для здоровья людей [1–8]. Необходимость тщательного контроля гербицидов требует обоснования гигиенических критериев безвредности их применения, а также разработки и реализации надёжных методов количественной идентификации. В связи с увеличением импорта сельскохозяйственной продукции необходимо разрабатывать методы контроля остаточных количеств веществ, не имеющих регистрации для использования на территории России<sup>1</sup>.

Бобы сои имеют уникальный, очень своеобразный химический состав. В соевых бобах содержится большое число аминокислот, белка, полисахаридов (клетчатки и пектина), физиологически активных веществ (фосфолипидов, изофлавонов, токоферолов, микро- и макроэлементов), а также различных витаминов, лектинов, ингибиторов трипсина. В сое разнообразие этих веществ больше, чем в большинстве возделываемых культур [9–12].

Дикамба (3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота) – гербицид листового и почвенного действия, вещество химического класса бензойной кислоты. Как и другие производные хлорбензойной кислоты, характеризуется подвижностью в растениях. Перемещаясь по флоэме и ксилеме, накапливается в растущих верхушках, также попадает в корневую систему, при этом часть препарата может перейти в окружающую среду.

Соли и эфир дикамбы широко используются в качестве предсходового и послевсходового гербицида для борьбы с одно- и многолетними широколистными сорняками и некоторыми злаковыми сорняками в посевах кукурузы, сои, зерновых и кормовых культур, сенокосных трав, пастбищных культур, сахарного тростника, спаржи, дерновых и семенных травяных культур, а также для борьбы с устойчивыми к 2,4-Д и МЦПА сорными растениями в пшенице, ржи, ячмене как добавка к этим гербицидам в фазу кушения культуры [13–16].

В настоящее время на территории РФ разрешено к применению 48 препаратов на основе дикамбы [14], рекомендованных на посевах пшеницы озимой и яровой, ячменя, овса, проса, ржи, кукурузы и льна.

Контроль указанного гербицида обеспечен официальными методами определения остаточных количеств действующего вещества в объектах окружающей среды и продуктах растениеводства<sup>2</sup>.

Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды включают максимально допустимые уровни (МДУ) дикамбы в сое (бобы) – 10,0 мг/кг<sup>3</sup>, зерне хлебных злаков и кукурузы – 0,5 мг/кг, в масле кукурузы – 0,05 мг/кг, в просе – 0,3 мг/кг<sup>3</sup>.

Дикамба характеризуется химической стабильностью и в ряде случаев может сохраняться во внешней среде, накапливаться в таких сельскохозяйственных культурах, как бобы, соя, хлопчатник, горох, картофель, подсолнечник, помидор, табак, а также при их обороте.

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода определения остаточных количеств дикамбы в бобах сои с применением капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектором. Отсутствие официальных методов определения остаточных количеств дикамбы в бобах сои определило актуальность данного исследования.

## Материал и методы

В аналитическом исследовании использованы образцы соевых бобов, реализуемые на потребительском рынке.

Использованы аналитический стандартный образец дикамбы фирмы НПК «БЛОК-1» (содержание основного компонента 98,6%, ГСО 7652–99); ацетонитрил, н-гексан, калия гидроксид (гранулированный), соляная и серная кислоты, метилен хлористый, диэтиловый эфир, трет-бутилметиловый эфир, вода градиентная для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), натрий серноокислый безводный, натрий хлористый, натрий азотистокислый фирмы «Panreac» (Испания); метиламин гидрохлорид, мочевины, эфир диэтиловый (ТУ 2600-001-45682126-06), чистый для анализа (чда), Россия, ацетон особо чистый фирмы «J.T. Baker» (США).

Получение N-нитрозо-N-метилмочевины и раствора диазометана в диэтиловом эфире (необходимого для дериватизации свободных кислотных групп гербицида) выполнен по типичной методике [17–19].

Для приготовления основного градуировочного раствора дикамбы с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> использовали ацетон, раствор для внесения в модельные пробы с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> приготовлен в н-пропанол. Исходный раствор метилового эфира дикамбы для градуировки с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> готовили из основного раствора дикамбы (100 мкг/см<sup>3</sup>) путём дериватизации диазометаном. Рабочие растворы метилового эфира дикамбы для градуировки в диапазоне 0,01–0,1 мкг/см<sup>3</sup> готовили за счёт разбавления исходного раствора гексаном. Приготовленные растворы хранили в холодильнике при температуре +(2–6) °С.

По процедуре пробоподготовки измельчённые образцы сои массой 10 г экстрагировали ацетонитрилом, подкисленным соляной кислотой (50 см<sup>3</sup>, встряхивание 45 мин). Надосадочную жидкость отфильтровывали, остаток повторно дважды экстрагировали 20 см<sup>3</sup> подкисленного ацетонитрила (30 мин встряхивание, затем выдержка на ультразвуковой бане в течение 2 мин).

Отфильтрованные экстракты объединяли, доводя объём ацетонитрилом до 100 см<sup>3</sup>. Аликвоту (1/5 часть экстракта) упаривали досуха и подвергали очистке перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Остаток в колбе растворяли в 10 см<sup>3</sup> ацетона, добавляли 200 см<sup>3</sup> воды и 2,0 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора серной кислоты, затем помещали в холодильник с температурой +(4–6 °С) на 2 часа. Раствор подщелачивали гидроксидом калия (pH = 9–10). Очистку экстракта проводили встряхиванием с дихлорметаном (порциями 75 и 50 см<sup>3</sup>) в присутствии 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого натрия. После полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой отбрасывали. Продолжали очистку 75 см<sup>3</sup> гексана с добавлением 40 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия, после 5-минутного отстаивания гексановый слой отбрасывали, нижний ацетоно-водный слой подкисляли серной кислотой (pH = 2) и переэкстрагировали смесью гексан–трет-бутилметилового эфира 1:1 в объёмном соотношении (70 см<sup>3</sup>, дважды по 20 см<sup>3</sup>). Объединённую органическую фазу пропускали через слой сульфата натрия, упаривали досуха и подвергали дериватизации. К сухому остатку добавляли 3 см<sup>3</sup> раствора диазометана в диэтиловом эфире (30 мин при комнатной температуре), вносили 0,1 г силикагеля (15 мин) и 0,1 см<sup>3</sup> н-пропанола, отдували растворитель потоком тёплого воздуха до влажного остатка, остаток растворяли в 2 см<sup>3</sup> гексана.

<sup>1</sup> Решение комиссии Таможенного союза № 271 от 22.06.2009 г. «О применении международных стандартов, рекомендаций и руководств».

<sup>2</sup> МУК 1452–03. «Методические указания по определению остаточных количеств дикамбы в воде, почве, зерне, соломе, зелёной массе растений методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии»; МУК 4.1.2459–09. «Определение остаточных количеств дикамбы в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии».

<sup>3</sup> Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень), ГН1.2.3111 – 13; Дополнение № 2 к ГН1.2.3111–13.

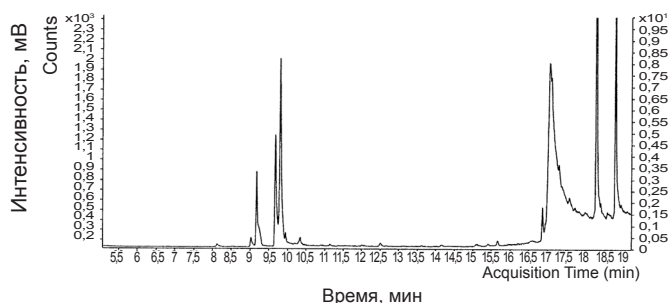


Рис. 1. Хроматограмма образца семян сои с внесением 0,1 мг/кг дикамбы, зарегистрированная по полному ионному току.

Идентификацию и количественное определение дикамбы выполняли методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа «Agilent 6890N» с масс-селективным детектором 5975С (ионизация электронным ударом). Использована аналитическая капиллярная кварцевая колонка HP-5MS (30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм). Температура детектора распределялась так: на квадруполе – 150 °С, у источника – 230 °С, в переходной камере – 280 °С. Температура термостата колонки – программируемая. Начальная температура составила 100 °С (2 мин), нагрев по 4 градуса в минуту до 170 °С, нагрев по 25 градусов в минуту до 260 °С (10 мин). Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,2 см<sup>3</sup>/мин, температура испарителя – 260 °С. Сбор данных выполнен в режиме сканирования и в режиме регистрации индивидуальных ионов, отношение масса – заряд: 203 (количественный расчёт), 188, 234. Хроматографируемый объём – 1 мм<sup>3</sup>. Идентификацию вещества осуществляли с помощью поиска в библиотеке NIST.

Статистический анализ включал определение средней величины и среднего квадратичного отклонения по результатам исследования модельных проб семян сои с внесением вещества с использованием стандартной программы Microsoft Excel.

## Результаты

Известно, что использование приёмов газовой хроматографии с масс-селективным детектированием при наличии соответствующих компьютерных баз данных позволяет получить информацию о качественном и количественном составе анализируемых образцов. Поскольку масс-спектр – это реальная характеристика конкретного соединения, отражающая его структурные особенности, их регистрация позволяет получать качественные спектры даже в случае неразрешённых хроматографических пиков [20–24].

В процессе разработки методики определения остаточных количеств дикамбы в бобах сои возникли проблемы с интерпретацией пиков при времени удерживания аналита. На хроматограммах образца бобов сои с внесением обнаружен частично неразделённый пик, обусловленный наложением неизвестных компонентов (рис. 1).

Для идентификации веществ использовали режим полного сканирования в диапазоне от 50 до 300 атомных единиц массы с автоматизированным библиотечным поиском. Компьютерная обработка спектров с помощью масс-спектральной библиотеки NIST была проведена для идентификации компонентов смеси, выходящих из хроматографической колонки в виде перекрывающихся зон и позволила определить вещества: дикамбу, бутилгидрокситолуол и дибutilфталат (рис. 2).

Оптимизация режима хроматографирования обеспечила разделение пиков дикамбы и дибutilфталата [25].

Построена линейная зависимость интенсивности сигнала от содержания дикамбы в растворе в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см<sup>3</sup>. Формула графика зависимости площади хроматографического пика (*S*) метилового эфира дикамбы от концентрации вещества в растворе (*C*, мкг/см<sup>3</sup>) имеет вид:  $C = 3944,9 \cdot S + 46,1$  (коэффициент корреляции составил более 0,999).

Для определения полноты извлечения подготовлены модельные пробы бобов сои с внесением дикамбы на четырёх концентрационных уровнях (0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мг/кг). Соотношение сигнал – шум на нижнем уровне количественного определения (0,01 мг/кг) отмечено более 20. Установленная полнота извлечения составила 85–95% (средняя величина – 94%). Среднее квадратичное отклонение 3,3–4,9% (среднее – 3,9%).

На основании проведённых исследований, обобщения и статистической обработки результатов сформированы Методические указания по определению остаточных количеств дикамбы в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии, включённые в МУК 4.1.3455–17, утверждённые в установленном порядке по разделу 4.1. Методы контроля. Химические факторы.

Созданный метод гармонизирован с международными требованиями к аналитическому контролю остаточных количеств пестицидов [26] и направлен на аналитическое обеспечение контроля безопасности импортируемой сельскохозяйственной продукции.

## Обсуждение

В результате проведённых исследований были выявлены примеси, проявляющиеся во время хроматографического анализа, и устранены причины их мешающего влияния [27].

Экспериментально был оценен вклад возможных матричных помех, а также традиционного влияния разнообразных фталатов [28, 29], которые легко экстрагируются в процессе лабораторных операций.

Из недостатков данной работы можно отметить предварительную стадию дериватизации вещества (получение метилового производного дикамбы), которая занимает определённый промежуток времени, и также влияет на воспроизводимость и стабильность метода.

Дериватизация – процесс, широко применяемый в газовой хроматографии для получения летучих производных малолетучих соединений (в частности, веществ, проявляющих свойства кислот). На начальном этапе для дериватизации использовался раствор диазометана в стабилизированном дибutilгидрокситолуолом (6 ppm) диэтиловом эфире, поэтому именно этот стабилизатор и стал одним из компонентов, препятствующих детектированию аналита. В процессе разработки методики это соединение не проявило себя на стадии подбора условий хроматографирования ввиду высокой степени разбавления до концентрации 0,1 мкг/см<sup>3</sup> раствора метилового эфира дикамбы после дерива-

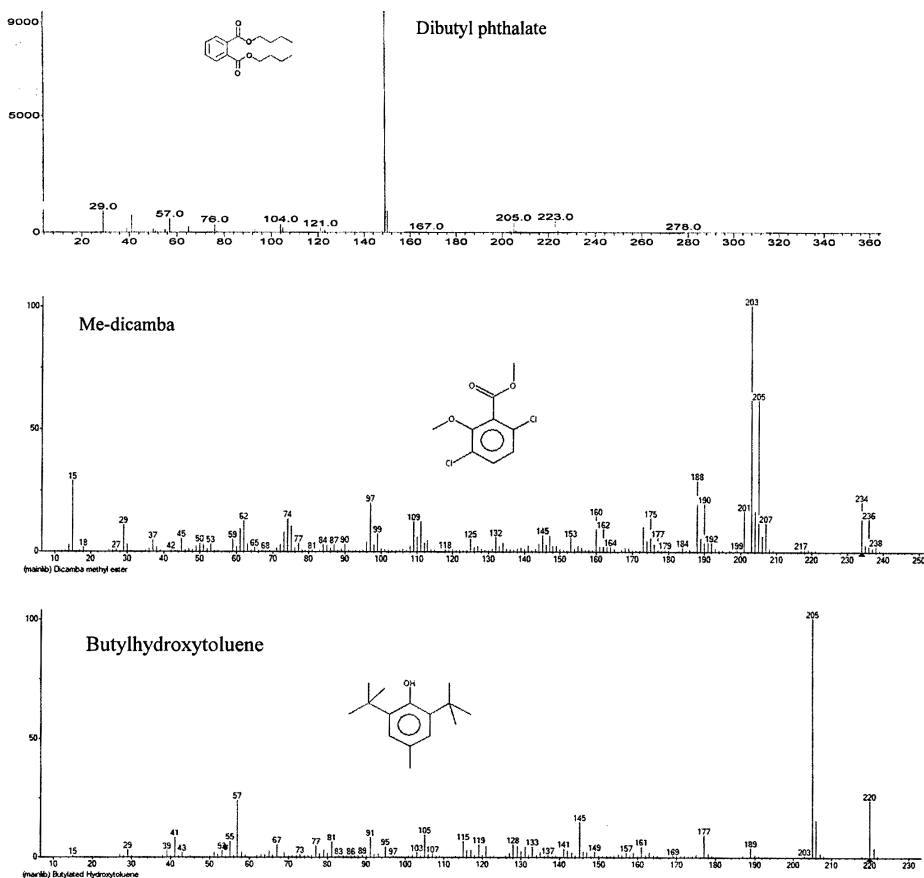


Рис. 2. Спектры пиков, соответствующие времени удерживания метилового эфира дикамбы.



тизации. Использование избытка диазометана с последующим растворением пробы в малом объёме гексана (2 см<sup>3</sup>) привело к появлению непропорционально большого пика на хроматограмме контрольного матричного образца и неразделённому на хроматограмме образца бобов сои с внесением. Время удерживания дикамбы и дибутилгидрокситолуола в изначально выбранных условиях хроматографирования совпало, и при этом данные соединения обладают близкими по массе количественными ионами – 203 и 205, соответственно. Для устранения мешающего влияния стабилизатора было принято решение заменить квалификацию диэтилового эфира ввиду того, что варьирование условий хроматографирования не привело к удовлетворительному разрешению пика аналита. При получении диазометана был использован фармакопейный диэтиловый эфир более низкого качества, что потребовало его дополнительной очистки [30].

Внесение нескольких гранул силикагеля для удаления диазометана (в связи с его высокой токсичностью) после дериватизации позволило сорбировать его избыток и не допустить его попадания в хроматограф. Для исключения потери метилового эфира дикамбы при концентрировании проб в колбу вносили 0,1 см<sup>3</sup> н-пропанола и отдували растворитель потоком тёплого воздуха до влажного остатка.

С точки зрения низкой летучести дикамбы следовало бы провести определение образцов высокоэффективной жидкостной хроматографией (не требующее предварительной дериватизации). Однако, если подтвердить эффективность дериватизации и стабильность образуемых производных, то газохроматографическое определение выглядит более предпочтительным из-за широкой распространённости соответствующего оборудования.

Полученные результаты говорят о важности анализа холостых реагентных и холостых матричных образцов как в процессе разработки методик, так и при их реализации. Предусмотреть на стадии формирования схемы аналитической процедуры все комбинации используемых растворителей и реагентов различных квалификаций и производителей не представляется возможным.

## Выводы

1. Анализ холостых образцов в значительной степени повышает качество проводимого анализа, избавляя оператора от возможных ошибок при маскирующем влиянии примесей.

2. Оптимизация режимов хроматографирования и сочетание применения различных способов сбора данных позволяет идентифицировать источники мешающего влияния при получении надёжных результатов.

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.  
**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Литература

(п.п. 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21-23, 26, 28, 29 см. References)

1. Ракитский В.Н., Юдина Т.В., Федорова Н.Е. Значимость алгоритма химико-аналитического контроля пестицидов в безвредности объектов среды обитания. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2015; 3-4 (34): 103-5.
2. Система обеспечения безопасности пищевых продуктов при применении пестицидов. Потопов А.И., Ракитский В.Н., Чхвиркия Е.Г. Москва-Ярославль, 2013.
3. Качество и безопасность пищевой продукции: современные аспекты. Тутьяня В.А., Хотимченко С.А. В сборнике: гигиена, токсикология, профпатология: традиции и современность. 2016: 242-8.
4. Тутьяня В.А., Никитюк Д.Б., Хотимченко С.А. Нормативная база оценки качества и безопасности пищи. *Russian Journal of Rehabilitation Medicine*. 2017; 2: 74-120.
5. Обеспечение продовольственной безопасности в российской федерации. Тутьяня В.А. В сборнике: Международная научно-практическая конференция «Биотехнология и качество жизни». 2014: 560-1.
6. Безопасность пищевых продуктов – ведущее направление в токсикологии. Тутьяня В.А. В сборнике: *IV Съезд токсикологов России*. 2013: 39-41.
7. Тутьяня В.А., Шандаля М.Г. Химическая безопасность как токсиколого-эпидемиологическая проблема медицинской науки и практики. *Токсикологический вестник*. 2014; 6: 2-7.
8. Соя: химический состав и использование. Петибская В. С. Майкоп: Полиграф-Юг; 2012.
9. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Москва: Агрорус; 2015.
10. Органикум. Практикум по органической химии. Потопов В.М., Пономарев С.В. Москва: Мир; 1979.
11. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ. Винарский В. А., Юрченко Р. А. Минск: БГУ, 2013.
12. Ярошенко Д.В., Карцова Л.А. Матричный эффект и способы его устранения в биоаналитических методиках, использующих хромато-масс-спектрометрию. *Журнал аналитической химии*. 2014; 69 (4): 351-8. Available at: <http://naukarus.com/matricnyy-effekt-i-sposoby-ego-ustraneniya-v-bioanaliticheskikh-metodikah-ispolzuyuschih-hromato-mass-spektrometriyu>

25. Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В., Егорченкова О.Е., Рогачева С.К. Определение остаточных количеств хлороталонила в персиках: проблемы газохроматографической идентификации с применением электронозахватного детектора. *Гигиена и санитария*. 2016; 95 (11): 1108-12.
27. Хроматографический анализ примесей. Платонов И.А., Арутюнов Ю.И. Самара: Универс-групп; 2006.
30. Спутник химика. Гордон А., Форд Р. Москва: Мир; 1976.

## References

1. Rakitskii V.N., Judina T.V., Fedorova N.E. The significance of the algorithm chemical and analytical control of pesticides in safety facilities habitats. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*. 2015; 3-4 (34): 103-5. (in Russian)
2. The system of food safety in the use of pesticides. Potapov A.I., Rakitskij V.N., Chhvirkiya E.G. Moscow-Yaroslavl, 2013. (in Russian)
3. Quality and safety of food products: modern aspects. Tutel'jan V.A., Hotimchenko S.A. In the collection: Hygiene, toxicology, occupational pathology: traditions and modernity. 2016: 242-8. (in Russian)
4. Tutel'jan V.A., Nikitjuk D.B., Hotimchenko S.A. Normative base for assessing the quality and safety of food. *Russian Journal of Rehabilitation Medicine*. 2017; 2: 74-120. (in Russian)
5. Ensuring food security in the Russian Federation. Tutel'jan V.A. In the collection: International scientific-practical conference «Biotechnology and quality of life» 2014: 560-1. (in Russian)
6. Food safety is the leading direction in toxicology. Tutel'jan V.A. In the collection: *IV Congress of toxicologists of Russia*. 2013: 39-41. (in Russian)
7. Risk assessment at pesticides effect with food-stuff. Rakitsky V.N. *Toxicology Letters*. 2014; 229 (S): S131-S132.
8. Tutel'jan V.A., Shandala M.G. Chemical safety as a toxicological and epidemiological problem of medical science and practice. *Toksikologicheskij vestnik*. 2014; 6: 2-7. (in Russian)
9. Soybeans and soybean products. Volume I. Hermann C. Lythgoe. *J. Chemical education*. 1951; 28 (7): 398.
10. Soybeans and soybean products. Volume II. Hermann C. Lythgoe. *J. Chemical education*. 1951; 28 (10): 558.
11. Soy: chemical composition and use. Petibskaya V.S. Maykop: Poligraf-Yug; 2012. (in Russian)
12. Extraction of Soybeans. Mechanism with Various Solvents. Donald Othmer, Walter Jaatinen. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1959; 51 (4): 543-6. Publication Date: April 1959 (Article).
13. The Pesticide Manual. 17<sup>th</sup> Edition, Turner J.A. ed. Alton: BCPC; 2015.
14. Reference book of pesticides and agrochemicals permitted for use in the Russian Federation. Moscow: Agrorus; 2015. (in Russian).
15. States ban dicamba herbicide. Britt Erickson. *C&EN Global Enterp*. 2017; 95 (29): 19.
16. Dicamba-Tolerant Soybeans (Glycine max L.) MON 87708 and MON 87708 × MON 89788 Are Compositionally Equivalent to Conventional Soybean. Mary Taylor, Anna Bickel, Rhonda Mannion, Erin Bell, and George G. Hargigan. *J. Agric. Food Chem*. 2017; 65 (36): 8037-45.
17. Organic. Practical work on organic chemistry. Potapov V.M., Ponomarev S.V. Moscow: Mir; 1979. (in Russian)
18. Liquid-liquid extraction. D. K. Harris, P. N. Vashist, R. B. Beckmann. *Ind. Eng. Chem*. 1966; 58 (11): 97-103.
19. Chemical Derivatization Techniques in Pesticide Analysis. Advances and Applications. W. P. Cochrane. *Pesticide Analytical Methodology*, Chapter 12; 1980: 231-49.
20. Mass spectrometry and chromatography-mass spectral analysis. Vinarskiy V.A., Yurchenko R. A. Minsk: BGU, 2013. (in Russian)
21. F. W. McLafferty and John. Pinzelik. *Mass Spectrometry. Analytical Chemistry*. 1966; 38 (5): 350-70.
22. Thomas Cairns and Richard A. Baldwin. *Pesticide analysis in food by MS. Analytical Chemistry*. 1995; 67 (17): 552A-557A.
23. David K. Pinkerton, Brooke C. Reaser, Kelsey L. Berrier, and Robert E. Synovec. Determining the probability of achieving a successful quantitative analysis for gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2017; 89 (18): 9926-33.
24. Yaroshenko D.V., Kartsova L.A. The matrix effect and methods for its elimination in bioanalytical techniques using chromatography-mass spectrometry. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2014; 69 (4): 351-8. (in Russian) Available at: <http://naukarus.com/matricnyy-effekt-i-sposoby-ego-ustraneniya-v-bioanaliticheskikh-metodikah-ispolzuyuschih-hromato-mass-spektrometriyu>
25. Yudina T.V., Fedorova N.E., Larkina M.V., Egorchenkova O.E., Rogacheva S.K. Determination residues of chlorothalonil in peach: problems of gc-esd identification. *Gigiena i sanitariya*. 2016; 95 (11): 1108-12. (in Russian)
26. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Available at: [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)
27. Impurity chromatography analysis. Platonov I.A., Arutyunov Yu.I. Samara: Univers-grupp; 2006. (in Russian)
28. Earls A.O., Axford I.P., Braybrook J.H. Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles. *Journal of Chromatography A*, 2003; 983: 237-46.
29. Gian C.S., Chan H.S., Nef G.S. Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples. *Analytical Chemistry*. 1975; 47: 2225-9.
30. Chemist companion. Gordon A., Ford R. Moscow: Mir; 1976. (in Russian)

Поступила 15.03.2018

Принята к печати 24.04.2018