

УДК 543.544

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>

## Газохроматографическое определение остаточных концентраций смеси хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах

Е. В. Мелихова<sup>1✉</sup>, В. Ю. Соловьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Липецкий государственный технический университет  
ул. Московская, д. 30, г. Липецк 398055, Российская Федерация

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

### Резюме

**Цель работы** – оптимизация условий газохроматографического определения смеси восьми хлорорганических пестицидов: альдрин, гексахлорбензол, гептахлор,  $\alpha$ -ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ, ДДТ, ДДД, ДДЭ.

**Методы.** Для хроматографических исследований хлорорганических пестицидов применяли газовый хроматограф Shimadzu GC-2010Plus (Shimadzu, Япония), снабженный автоматическим дозатором проб равновесного пара «НТ200Н», электронно-захватным детектором на основе  $^{63}\text{Ni}$  и кварцевой капиллярной неполярной колонкой «Хроматэк» SPB-5 (30 м, 0,32 мм, толщина пленки на основе фенил(5%) и диметил(95%)полисилоксанов 0,5 мкм) с рабочим температурным диапазоном 60°C – 320/340°C. Обработку хроматограмм осуществляли в приложении LabSolutions GPC.

**Результаты.** На основании экспериментально полученных данных выбраны оптимальные условия газохроматографического определения и разделения восьмикомпонентной смеси хлорорганических пестицидов, а именно: величина деления потока подвижной фазы – 1:10, скорость потока газа-носителя – 1,0 мл/мин; двухступенчатый температурный программируемый режим колонки – от 160 до 240°C со скоростью повышения 5°C/мин. Проведена оценка метрологических характеристик анализа и валидация результатов предложенной методики с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Доказана хорошая воспроизводимость результатов хроматографирования с возможностью обнаружения хлорорганических пестицидов (ХОП) на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  мкг/см<sup>3</sup>. Применение теста Фишера показало отсутствие значимых расхождений в воспроизводимости выборочных совокупностей – исследуемые методы хроматографического анализа ХОП равнозначны. Предложена экстракционная пробоподготовка образцов реальных объектов, рассчитанные степени извлечения >84% позволяют рекомендовать методику для количественного определения аналитов.

**Заключение.** Методика газохроматографического анализа апробирована при определении ХОП в образцах питьевой воды и детского пюре (Россия) методом добавок. Превышение ПДК остаточных содержаний хлорорганических пестицидов в образцах исследуемой пищевой продукции не обнаружено.

**Ключевые слова:** газовая хроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография; хлорорганические пестициды; экстракционная пробоподготовка; пищевые продукты.

**Конфликт интересов:** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Для цитирования:** Мелихова Е. В., Соловьева В. Ю. Газохроматографическое определение остаточных концентраций смеси хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 163–173. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>.

Поступила в редакцию 26.10.2023

Подписана в печать 27.11.2023

Опубликована 25.12.2023

## Gas Chromatographic Determination of Residual Concentrations of a Mixture of Organochlorine Pesticides in Food Products

Elena V. Melikhova<sup>1✉</sup>, Viktoriya Yu. Solovyova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lipetsk State Technical University  
30 Moskovskaya Str., Lipetsk 398055, Russian Federation

✉ e-mail: mev80@yandex.ru

### Abstract

**Purpose of research.** The aim of the work is to optimize the conditions for gas chromatographic determination of a mixture of eight organochlorine pesticides: aldrin, hexachlorobenzene, heptachlor,  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane,  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane, dichlorodiphenyltrichloromethylmethane, dichlorodiphenyldichloroethane and dichlorodiphenyldichloroethylene.

**Methods.** For chromatographic studies of organochlorine pesticides we used a Shimadzu GC-2010Plus gas chromatograph (Shimadzu, Japan) equipped with an automatic equilibrium vapor sample dispenser NT200N, electron-capture detector based on <sup>63</sup>Ni and quartz capillary nonpolar column "Chromatek" SPB-5 (30 m, 0.32 mm, film thickness on the basis of phenyl(5%) and dimethyl(95%) polysiloxanes - 0.5  $\mu$ m) with an operating temperature range of 60°C - 320/340°C. The chromatograms were processed in the application LabSolutions GPC.

**Results.** On the basis of experimentally obtained data the optimal conditions for gas chromatographic determination and separation of eight-component mixture of organochlorine pesticides were selected, namely: the value of mobile phase flow division - 1:10, carrier gas flow rate - 1.0 ml/min, two-stage temperature programmable column mode - from 160 to 240°C with the rate of increase of 5°C/min. The metrological characteristics of the analysis and validation of the results of the proposed technique with the method of high-performance liquid chromatography were evaluated. Good reproducibility of chromatography results with the possibility of detection of organochlorine pesticides at the level of  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$   $\mu$ g/cm<sup>3</sup> was proved. Application of Fisher's test has shown absence of significant differences in reproducibility of sampled populations - the investigated methods of chromatographic analysis of COPCs are equally accurate. Extraction sample preparation of samples of real objects was proposed, the calculated extraction degrees >84% allow to recommend the technique for quantitative determination of analytes.

**Conclusion.** The method of gas chromatographic analysis was tested for determination of organochlorine pesticides in samples of drinking water and baby puree (Russia) by additive method. Exceeding the norms of residual contents of organochlorine pesticides in the samples of the food products under study was not detected.

**Keywords:** gas chromatography; high-performance liquid chromatography; organochlorine pesticides; extraction sample preparation; food products.

**Conflict of interest:** The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

**For citation:** Melikhova E. V., Solovyova V. Yu. Gas Chromatographic Determination of Residual Concentrations of a Mixture of Organochlorine Pesticides in Food Products. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 163–173. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-163-173>

Received 26.10.2023

Accepted 27.11.2023

Published 25.12.2023

\*\*\*

### Введение

Нерациональное использование или злоупотребление пестицидами приводит к негативным последствиям [1–10], что делает вопрос контроля за содержанием токсикантов весьма актуальным, а также приводит к постоянному поиску новых и со-

вершенствованию существующих аналитических методик газохроматографического определения пестицидов [11–19]. Меньшая доля исследований посвящена детектированию токсикантов методом капиллярного электрофореза [20]. Таким образом, целью настоящей работы является оптимизация и валидация методики газохроматографического определения смеси

восьми хлорорганических пестицидов на хроматографе Shimadzu GC-2010Plus с электронно-захватным детектором на капиллярной колонке «Хроматэк» SPB-5 с неподвижной жидкой фазой на основе фенил(5%) и диметил(95%)-полисилоксанов.

## Материалы и методы

Газохроматографические исследования проводили в центре ООО «Лаборатория региональной организации содействия экологии» (г. Липецк) на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010Plus (Shimadzu, Япония), снабженном электронно-захватным детектором на основе  $^{63}\text{Ni}$ , кварцевой капиллярной неполярной колонкой «Хроматэк» SPB-5 (паспорт 214.6.903.754ПС), длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, заполненной неподвижной жидкой фазой – фенил(5%) диметил(95%)-полисилоксан с толщиной пленки 0,5 мкм, и рабочим диапазоном температур от  $-60^\circ\text{C}$  до  $320/340^\circ\text{C}$ , а также устройством ввода проб – автоматическим дозатором проб равновесного пара НТ200Н. В качестве аналитов выбраны следующие хлорорганические пестициды (ООО «НПАЦ Эколан», Россия): альдрин (СОП 14-08), гексахлорбензол (ГСО 9106-2008), гептахлор (СОП 03-15), альфа-гексахлорциклогексан ( $\alpha$ -ГХЦГ, ГСО 8888-2007), гамма-гексахлорциклогексан (линдан или  $\gamma$ -ГХЦГ, ГСО 8890-2007), дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ, ГСО 8892-2007), дихлордифенилдихлорэтан (ДДД, ГСО 8891-2007) и дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ, ГСО 8893-2007). Приготовление исходных растворов каждого пестицида с массовой концентрацией  $100\text{ мкг/см}^3$  осуществляли объемно-массовым методом с применением дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72).

*Пробоподготовка образцов питьевой воды:* пробу (1000 мл) помещали в дели-

тельную воронку, приливали 30 мл раствора *n*-гексана и встряхивали в течение 3 минут, затем отбирали водную фракцию и еще дважды повторяли экстракцию порциями по 20 мл *n*-гексана. Объединенный экстракт последовательно очищали раствором серной кислоты, насыщенным серноокислым натрием, дистиллированной водой, и пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия. Далее удаляли растворитель на ротационном испарителе RE-52AA, сухой остаток растворяли в 1 мл *n*-гексана [18].

*Пробоподготовка образцов фруктового детского пюре:* навеску (50 г) заливали этилацетатом ( $100\text{ см}^3$ ), встряхивали 20 минут на лабораторном шейкере ПЭ-6500 (ООО «ЭкросХим», Россия) и надосадочный слой декантировали через воронку, заполненную слоем безводного серноокислого натрия. Концентрирование полученного экстракта осуществляли на ротационном испарителе при температуре  $70\text{--}75^\circ\text{C}$ . Сухой остаток с помощью 5 мл *n*-гексана количественно переносили в делительную воронку и приливали 5 мл концентрированной серной кислоты, далее верхний слой дважды промывали раствором 1%-ного бикарбоната натрия (по 5 мл) и дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод. Объем объединенного гексанового экстракта на ротационном испарителе доводили до 1 мл при температуре водяной бани  $40\text{--}45^\circ\text{C}$  [19].

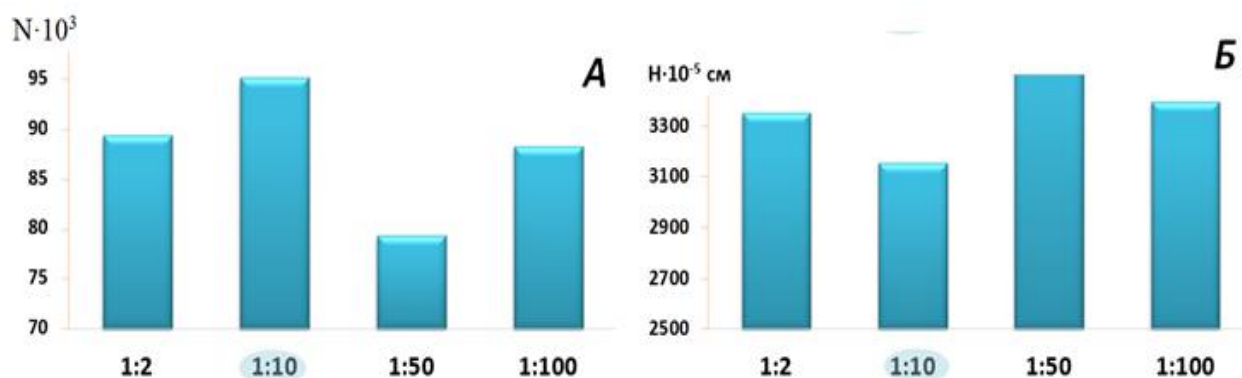
## Результаты и их обсуждение

Варьируемыми параметрами в ходе оптимизации условий газохроматографического исследования выбраны: коэффициент деления газового потока по колонке, скорость потока газа-носителя и три варианта программируемого температурного режима хроматографической колонки. Выбор оптимальных условий хроматографирования осуществляли по числу теоретических тарелок (*N*), высоте

эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) ( $N$ ), коэффициенту асимметрии ( $A_s$ ) и разрешению ( $R_s$ ) пиков, времени удерживания ( $t_R$ ) и суммарному времени анализа. Выбор лучших параметров анализа осуществляли исходя из необходимости получения максимального числа  $N$  и минимума  $H$ .

Исследование влияния коэффициента деления газового потока (1:2, 1:1, 1:50, 1:100) на параметры хроматографирования

стандартного раствора  $\alpha$ -ГХЦГ ( $1 \text{ мкг/см}^3$ ) – пестицида, первым поступающим в камеру детектора, показали, что наиболее высокие значения  $N$  и низкие  $H$  соответствуют варианту деления 1:10 (рис. 1). Общее время анализа восьмикомпонентной смеси при этом составило 32,703 мин, а коэффициент асимметрии пиков – 1,0 для всех компонентов смеси, кроме ДДЭ и гексахлорбензола ( $A_s = 0,8$ ).



**Рис. 1.** Диаграммы зависимости числа теоретических тарелок (А) и ВЭТТ (Б) от величины деления потока при анализе стандартного раствора  $\alpha$ -ГХЦГ (фиксированные параметры хроматографирования: скорость потока 1,1 мл/мин, температура колонки 160–240°C)

**Fig. 1.** Diagrams of dependence of the number of theoretical plates (A) and VETT (B) on the value of flow division in the analysis of a standard solution of  $\alpha$ -HCG (fixed chromatography parameters: flow rate 1.1 ml/min, column temperature 16–240°C)

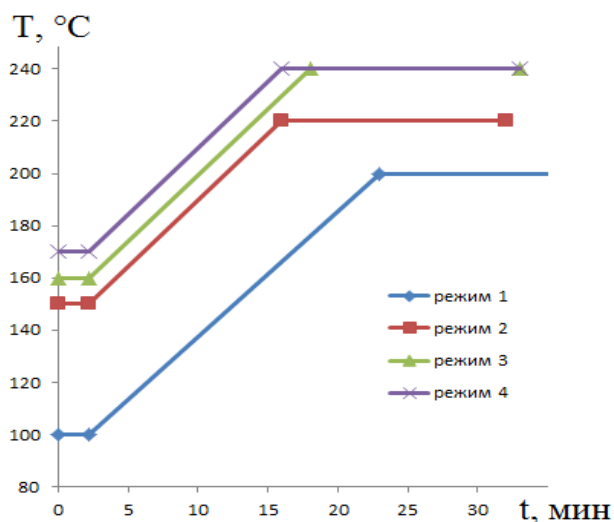
Скорость потока газа-носителя варьировали в диапазоне 0,8–1,4 мл/мин с шагом 0,2 мл/мин. Результаты (табл. 1) позволяют сделать вывод о достижении максимальной эффективности хроматографического разделения почти всех пестицидов при скорости потока 1,0 мл/мин. Однако в случае разделения и определения ГХБ и ДДД можно рекомендовать большую скорость потока, исключая расширение пика в результате диффузионных процессов, которая связана с их меньшей растворимостью в гексане относительно других компонентов смеси.

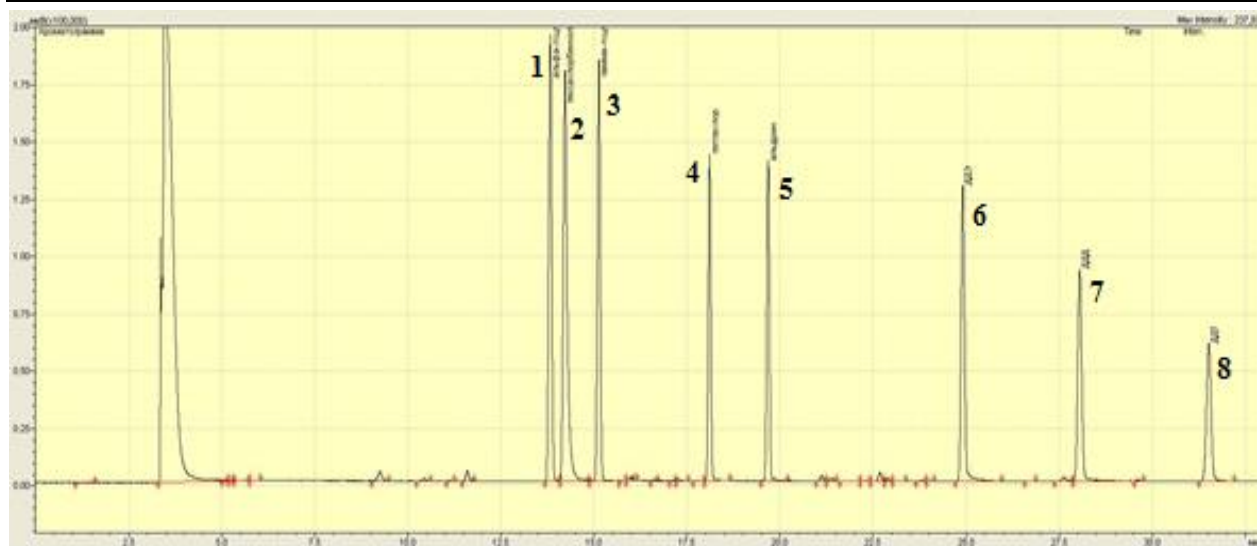
Температурно-программируемый режим позволяет детектировать аналиты с широким диапазоном летучести, поэтому в работе рассмотрены 4 режима двухступенчатого повышения температуры со скоростью 5°C/мин (рис. 2). Первый и второй режимы привели к смещению пиков пестицидов и значительному увеличению длительности анализа. Детектирование при более высоких температурных режимах (3 и 4) позволило идентифицировать восьмикомпонентную смесь пестицидов менее чем за 33 минуты, однако в режиме 3 удалось получить максимально симметричные пики (рис. 3).

**Таблица 1.** Хроматографические параметры определения стандартной смеси хлорорганических пестицидов (концентрация каждого аналита – 1 (0,2\*) мкг/см<sup>3</sup>) при скорости потока 1,0 мл/мин, деление потока – 1:10, Т<sub>к</sub> = 160–240°C**Table 1.** Chromatographic parameters for determining the standard mixture of organochlorine pesticides (concentration of each analyte – 1 (0.2\*) mcg/cm<sup>3</sup>) at a flow rate of 1.0 ml/min, flow division – 1:10, T<sub>c</sub> = 160–240°C

| Компоненты смеси | <i>N</i> | <i>H</i> ·10 <sup>-5</sup> см | <i>t<sub>R</sub></i> , мин | <i>A<sub>s</sub></i> | <i>R<sub>s</sub></i> |
|------------------|----------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| α-ГХЦГ           | 95758    | 3133                          | 13,840                     | 1,0                  | 2,23                 |
| Гексахлорбензол  | 51076    | 5874                          | 14,235                     | 0,9                  |                      |
| γ-ГХЦГ           | 138600   | 2165                          | 15,145                     | 1,0                  | 5,24                 |
| Гептахлор*       | 237032   | 1266                          | 18,116                     | 1,0                  | 21,93                |
| Альдрин          | 278895   | 1076                          | 19,692                     | 0,9                  | 12,08                |
| ДДЭ              | 234932   | 1277                          | 24,935                     | 0,8                  | 33,61                |
| ДДД              | 225306   | 1332                          | 28,073                     | 1,0                  | 16,26                |
| ДДТ              | 228922   | 1342                          | 31,552                     | 0,9                  | 15,26                |

**Примечание.** *N* и *H* – число и высота эффективной теоретической тарелки; *t<sub>R</sub>* – время удерживания; *A<sub>s</sub>* и *R<sub>s</sub>* – коэффициенты асимметрии и разрешения пиков соответственно.

**Рис. 2.** Варианты изученных температурных режимов хроматографирования: режим 1 – от 100°C (2,4 мин) до 170°C в течение 20 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 2 – от 150°C (2,4 мин) до 220°C в течение 12,6 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 3 – от 160°C (2,4 мин) до 240°C в течение 15 минут с шагом повышения – 5°C/мин; режим 4 – от 170°C (2,4 мин) до 240°C в течение 12,6 мин с шагом повышения – 5°C/мин**Fig. 1.** Variants of the studied temperature modes of chromatography: mode 1 – from 100 °C (2.4 min) to 170°C for 20 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 2 – from 150°C (2.4 min) to 220°C for 12.6 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 3 – from 160°C (2.4 min) to 240°C for 15 minutes with an increase step of 5°C/min; mode 4 – from 170°C (2.4 min) to 240°C for 12.6 min with an increase step of 5°C/min



**Рис. 3.** Хроматограмма анализа стандартной смеси хлорорганических пестицидов в гексане:

1 – α-ГХЦГ; 2 – гексахлорбензол; 3 – γ-ГХЦГ; 4 – гептахлор; 5 – альдрин; 6 – ДДЭ; 7 – ДДД; 8 – ДДТ с концентрацией каждого 1 мкг/см<sup>3</sup> (0,2 мкг/см<sup>3</sup> для гептахлора) при температурном режиме 3, делении потока 1:10, скорости потока 1,0 мл/мин

**Fig. 3.** Chromatogram of the analysis of a standard mixture of organochlorine pesticides in hexane:

1 – α-HCG; 2 – hexachlorobenzene; 3 – γ-HCG; 4 – heptachlor; 5 – Aldrin; 6 – DDE; 7 – DDD; 8 – DDT with a concentration of each 1 mcg/cm<sup>3</sup> (0.2 mcg/cm<sup>3</sup> for heptachlor) at temperature mode 3, flow division – 1:10, flow rate – 1.0 ml/min

В выбранных условиях хроматографирования построены градуировочные графики аналитов и рассчитаны метрологические характеристики (табл. 2), при этом линейный диапазон гептахлора составил 0,01–0,20 мкг/см<sup>3</sup>, для остальных –

0,05–1,00 мкг/см<sup>3</sup>. Предложенные методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и позволяют определять хлорорганические пестициды на уровне ПДК и ниже.

**Таблица 2.** Метрологические характеристики газохроматографического определения стандартной смеси хлорорганических пестицидов с концентрацией каждого аналита 1 мкг/см<sup>3</sup> (0,2 мкг/см<sup>3</sup> для гептахлора) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 2.** Metrological characteristics of gas chromatographic determination of a standard mixture of organochlorine pesticides with a concentration of each analyte of 1 mcg/cm<sup>3</sup> (0.2 mcg/cm<sup>3</sup> for heptachlor) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

| Пестицид  | Уравнение градуировочного графика | $C_{\min}$ , мкг/см <sup>3</sup> | $R^2$ |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|-------|
| α-ГХЦГ    | $S = 1054,5 \cdot C + 7,24$       | $2,55 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| ГХБ       | $S = 1291,5 \cdot C + 22,02$      | $1,40 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| γ-ГХЦГ    | $S = 916,6 \cdot C + 14,90$       | $2,55 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| Гептахлор | $S = 3142,1 \cdot C + 21,36$      | $4,85 \cdot 10^{-6}$             | 1,00  |
| Альдрин   | $S = 667,3 \cdot C + 7,02$        | $1,80 \cdot 10^{-5}$             | 0,99  |
| ДДЭ       | $S = 825,2 \cdot C + 0,59$        | $7,82 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |
| ДДД       | $S = 690,6 \cdot C + 0,24$        | $8,55 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |
| ДДТ       | $S = 516,9 \cdot C - 2,43$        | $5,00 \cdot 10^{-6}$             | 0,99  |

Апробация методики на образцах детского питания («Фрутоняня», Россия) и бутилированной воды («Ваша вода», Россия) осуществлялась в соответствии со следующими постоянными параметрами газохроматографического анализа: элюент – *n*-гексан; детектор электронного захвата (ЭЗД),  $T_{\text{испарителя}} = 230^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{детектора}} = 270\text{--}290^{\circ}\text{C}$  (двухступенчатое повышение температуры колонки со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ); газ-носитель – азот; объем вводимой пробы  $1\text{ мкл}$ . Для предложенных способов пробоподготовки предварительно на стандартных растворах определены степени извлечения

аналитов (табл. 3), при этом значения от 84% и выше позволяют с введением коэффициента пересчета рекомендовать предложенную методику для количественного определения хлорорганических пестицидов.

Содержание хлорорганических пестицидов в образцах проб питьевой воды и детского питания определяли методами градуировочного графика и добавок и сопоставляли с нормами СанПиН 1.2.3685-21. В обоих случаях пестициды в пробах не обнаружены (табл. 4).

**Таблица 3.** Степень извлечения ( $R$ ) и коэффициент пересчета ( $k$ ) для хлорорганических пестицидов с концентрацией каждого аналита  $1\text{ мкг}/\text{см}^3$  ( $0,2\text{ мкг}/\text{см}^3$  для гептахлора) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 3.** Extraction degree ( $R$ ) and conversion factor ( $k$ ) for organochlorine pesticides with a concentration of each analyte of  $1\text{ mcg}/\text{cm}^3$  ( $0.2\text{ mcg}/\text{cm}^3$  for heptachlor) ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Пестицид        | $R$ , %        | $k$   | $S_r$ |
|-----------------|----------------|-------|-------|
| $\alpha$ -ГХЦГ  | $92,4 \pm 2,5$ | 1,079 | 0,011 |
| Гексахлорбензол | $90,1 \pm 2,8$ | 1,110 | 0,012 |
| $\gamma$ -ГХЦГ  | $87,5 \pm 1,6$ | 1,143 | 0,007 |
| Гептахлор       | $91,3 \pm 3,6$ | 1,095 | 0,016 |
| Альдрин         | $84,2 \pm 3,7$ | 1,188 | 0,018 |
| ДДЭ             | $95,9 \pm 2,2$ | 1,043 | 0,009 |
| ДДД             | $91,9 \pm 0,8$ | 1,088 | 0,004 |
| ДДТ             | $94,7 \pm 2,0$ | 1,056 | 0,008 |

**Таблица 4.** Результат газохроматографического определения хлорорганических пестицидов ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

**Table 4.** Result of gas chromatographic determination of organochlorine pesticides ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Пестицид            | Введено, $\text{мкг}/\text{см}^3$ | Найдено, $\text{мкг}/\text{см}^3$ | Рассчитано $C$ , $\text{мкг}/\text{см}^3$ | $S_r$ | $t_{\text{экс}}$<br>( $t_{\text{кр}} = 4,30$ ) |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-------|------------------------------------------------|
| «Ваша вода», Россия |                                   |                                   |                                           |       |                                                |
| $\alpha$ -ГХЦГ      | 1,00                              | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 4,19                                           |
| ГХБ                 |                                   | $0,94 \pm 0,10$                   | не найден                                 | 0,04  | 2,76                                           |
| $\gamma$ -ГХЦГ      |                                   | $0,95 \pm 0,05$                   | не найден                                 | 0,02  | 3,87                                           |
| Альдрин             |                                   | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 3,98                                           |
| ДДЭ                 |                                   | $0,91 \pm 0,09$                   | не найден                                 | 0,04  | 4,12                                           |
| ДДД                 |                                   | $0,92 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,04  | 4,08                                           |
| ДДТ                 |                                   | $0,93 \pm 0,08$                   | не найден                                 | 0,03  | 4,10                                           |
| Гептахлор           | 0,20                              | $0,19 \pm 0,02$                   | не найден                                 | 0,05  | 2,30                                           |

## Окончание табл. 4

## End of Table 4

| Пестицид            | Введено,<br>10 <sup>-2</sup> мг/кг | Найдено, 10 <sup>-2</sup><br>мг/кг | Рассчитано,<br>10 <sup>-2</sup> , мг/кг | S <sub>r</sub> | t <sub>экс</sub><br>(t <sub>кр</sub> = 4,30) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|
| «Фрутоняня», Россия |                                    |                                    |                                         |                |                                              |
| α-ГХЦГ              | 1,00                               | 0,90±0,11                          | не найден                               | 0,05           | 3,78                                         |
| ГХБ                 |                                    | 0,91±0,09                          | не найден                               | 0,04           | 4,25                                         |
| γ-ГХЦГ              |                                    | 0,89±0,12                          | не найден                               | 0,05           | 4,19                                         |
| Альдрин             |                                    | 0,93±0,08                          | не найден                               | 0,03           | 3,61                                         |
| ДДЭ                 |                                    | 0,90±0,10                          | не найден                               | 0,05           | 3,95                                         |
| ДДД                 |                                    | 0,90±0,11                          | не найден                               | 0,05           | 4,03                                         |
| ДДТ                 |                                    | 0,96±0,08                          | не найден                               | 0,04           | 2,22                                         |
| Гептахлор           | 0,20                               | 0,18±0,02                          | не найден                               | 0,04           | 4,20                                         |

Проверка оптимизированной методики по тесту Стьюдента с учетом степеней извлечения определяемых аналитов в обоих случаях показала достоверность результатов.

### Выводы

Таким образом, оптимизированная методика газохроматографического определения смеси восьми хлорорганических пестицидов на хроматографе Shimadzu

GC-2010Plus (Shimadzu, Япония) с электронно-захватным детектором и колонкой «Хроматэк» SPB-5 характеризуется правильностью, хорошей чувствительностью и воспроизводимостью, что позволяет проводить анализ заявленных пестицидов на уровне ПДК. Данная методика рекомендована для определения следовых концентраций пестицидов в образцах пищевых продуктов.

### Список литературы

1. Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах / О. И. Лаврухина, В. Г. Амелин, Л. К. Киш, А. В. Третьяков, Д. К. Лаврухин // Химическая безопасность. 2022. Т. 6, № 2. Р. 81–116. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>.
2. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects / D. Tian, H. Mao, H. Lu, Y. Zheng, C. Peng, S. Hou // Chemosphere. 2018. Vol. 192. Р. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.001>.
3. Риск современного загрязнения речных вод пестицидами ДДТ и ГХЦГ / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина, Р. Р. Хоробрых, В. Н. Башкин // Проблемы анализа риска. 2019. Т. 16, № 5. С. 62–69. <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2019-16-5-62-69>.
4. Rahman M. Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method // Heliyon. 2021 Vol. 7(3). Р. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>.
5. Fates and ecological effects of current-use pesticides (CUPs) in a typical river-estuarine system of Laizhou Bay / X. Zhen, L. Liu, X. Wang, G. Zhong, J. Tang // North China. Environmental Pollution. 2019. Vol. 252. Р. 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.141>.
6. Mantingh M., Buijs J. Norms for pesticides in water and agricultural products. A critical review // RAdvFoodSci. 2018. Vol. 1, is. 1. Р. 63–74.
7. Цыганков В. Ю., Лукьянова О. Н. Современные уровни хлорорганических пестицидов в морских экосистемах дальневосточных морей России // Сибирский экологический журнал. 2019. Т. 26, № 6. С. 688–703. <https://doi.org/10.15372/sej20190605>.

8. Ракитский В. Н., Федорова Н. Е. Безопасность пищевой продукции: современные приёмы многокомпонентного определения пестицидов // Здоровоохранение Российской Федерации. 2021. Т. 65, № 4. С. 388–393. <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>.
9. Кузьмин С. В., Добрева Н. И., Федорова Н. Е. Безопасность пищевой продукции, предназначенной для детей: остаточные количества пестицидов (обзор литературы) // Гигиена и санитария. 2021. Т. 100, № 9. С. 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>.
10. Роева Н. Н., Воронич С. С., Зайцева И. А. Аналитический контроль содержания тяжелых металлов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции // Управление качеством. 2022. № 6. С. 42–45. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2206-08>.
11. Residue analysis of the fumigant pesticide ethanedinitrile in different agricultural commodities using ether extraction and GC-MS / G. R. M. Ramadan, A. M. S. Abdelgaleil, M. S. Shawir, A. S. Elbakary, P. A. Edde, T. W. Phillips // Journal of Stored Products Research. 2019. Vol. 83. P. 331–337.
12. Мелихова Е. В., Бородин М. Б. Оптимизация условий определения хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рожд. проф. В. Ф. Барковского. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 194
13. Мелихова Е. В., Соловьева В. Ю. Оптимизация условий газохроматографического анализа хлорорганических пестицидов // Тенденции развития современной науки: сборник трудов научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. Липецк: Липецк. гос. техн. ун-т, 2023. С. 740–744.
14. Будникова Н. В. Определение пестицидов в натуральном меде методом газовой хроматографии // Вестник аграрной науки. 2023. № 3 (102). С. 87–92. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2023.3.87>.
15. Оптимизация процедуры пробоподготовки при определении  $\gamma$ -гексахлорциклогексана в воде методом газовой хроматографии / Д. Э. Мусабилов, Р. А. Даукаев, Г. Р. Аллаярова, Е. Е. Зеленковская, В. Ю. Гуськов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 3. С. 25–30. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30>.
16. Мелихова Е. В., Богданова М. П. Изучение условий хромато-масс-спектрометрического определения хлорорганических пестицидов в жиросодержащих продуктах питания // Взгляд молодежи на взаимодействие природы и общества в Липецкой области: сборник областной научно-практической студенческой конференции. Липецк, 2013. С. 9.
17. Федорова Н. Е., Добрева Н. И. Новые подходы к определению хлорорганических пестицидов в пищевой продукции и продовольственном (пищевом) сырье // Токсикологический вестник. 2023. Т. 31, № 5 С. 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339>.
18. Гибадуллин А. Р. Актуализация контроля пестицидов в животноводстве, определение острой токсичности дельтаметрина // Студенческая наука – Аграрному производству: материалы 79 студенческой (региональной) научной конференции. Казань: Казан. гос. аграрный ун-т, 2021. Т. 3. С. 36–39.
19. Кулач П. В., Нитяга И. М. Определение остаточного содержания пестицидов в экзотических фруктах методом газовой хроматографии // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2023. № 4 (48). С. 437–442. <https://doi.org/10.36871/vet.san.hyг.ecol.202304008>.
20. Большаков Д. С., Амелин В. Г. Определение пестицидов в объектах окружающей среды и продуктах питания методом капиллярного электрофореза // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 10. С. 1011–1060. <https://doi.org/10.7868/S0044450216100029>.

## References

1. Lavrukhina O. I., Amelin V. G., Kish L. K., Tretyakov A. V., Lavrukhin D. K. Opredelenie ostatochnykh kolichestv pestitsidov v ob"ektakh okruzhayushchei sredy i pishchevykh produktakh [Determination of pesticide residues in environmental objects and food]. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety*, 2022, vol. 6, no. 2, pp. 81–116. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006>

2. Tian D., Mao H., Lu H., Zheng Y., Peng C., Hou S. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects. *Chemosphere*, 2018, vol. 192, pp. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.001>
3. Galiulin R. V., Galiulina R. A., Horobrykh R. R., Bashkin V. N. Risk sovremennogo zagryazneniya rechnykh vod pestitsidami DDT i GKhTsG [Risk of modern river water pollution by pesticides ddt and ghcg]. *Problemy analiza riska = Problems of risk analysis*, 2019, vol. 16, no. 5, pp. 62–69. <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2019-16-5-62-69>
4. Rahman M. Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. *Heliyon*, 2021, vol. 7(3), pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>
5. Zhen X., Liu L., Wang X., Zhong G., Tang J. Fates and ecological effects of current-use pesticides (CUPs) in a typical river-estuarine system of Laizhou Bay. *North China. Environmental Pollution*, 2019, vol. 252, pp. 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.141>
6. Mantingh M., Buijs J. Norms for pesticides in water and agricultural products. A critical. *RAAdvFoodSci*, 2018 vol. 1, no. 1, pp. 63–74.
7. Tsygankov V. Y., Lukyanova O. N. Sovremennyye urovni khlororganicheskikh pestitsidov v morskikh ekosistemakh dal'nevostochnykh morei Rossii [Modern levels of organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern seas of Russia]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal = Siberian Ecological Journal*, 2019, vol. 26, no. 6, pp. 688–703. <https://doi.org/10.15372/sej20190605>
8. Rakitsky V. N., Fedorova N. E. Bezopasnost' pishchevoi produktsii: sovremennyye priemy mnogokomponentnogo opredeleniya pestitsidov [Safety of food products: modern techniques of multicomponent determination of pesticides]. *Zdravookhraneniye Rossiiskoi Federatsii = Healthcare of the Russian Federation*, 2021, vol. 65, no. 4, pp. 388–393. <https://doi.org/10.47470/0044-197X-2021-65-4-388-393>
9. Kuzmin S. V., Dobrova N. I., Fedorova N. E. Bezopasnost' pishchevoi produktsii, prednaznachennoi dlya detei: ostatochnye kolichestva pestitsidov (obzor literatury) [Safety of food products intended for children: residues of pesticides (literature review)]. *Gigiena i sanitariya = Hygiene and Sanitation*, 2021, vol. 100, no. 9, pp. 985–990. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990>
10. Roeva N. N., Voronich S. S., Zaitseva I. A. Analiticheskii kontrol' soderzhaniya tyazhelykh metallov i khlororganicheskikh pestitsidov v rybe i rybnoi produktsii [Analytical control of heavy metals and organochlorine pesticides in fish and fish products]. *Upravlenie kachestvom = Quality Management*, 2022, no. 6, pp. 42–45. <https://doi.org/10.33920/igt-01-2206-08>
11. Ramadan G. R. M., Abdelgaleil A. M. S., Shawir M. S., El-bakary A. S., Edde P. A., Philips T. W. Residue analysis of the fumigant pesticide ethanedinitrile in different agricultural commodities using ether extraction and GC-MS. *Journal of Stored Products Research*, 2019, vol. 83, pp. 331–337.
12. Melikhova E. V., Borodina M. B. Optimizatsiya uslovii opredeleniya khlororganicheskikh pestitsidov v rybe i rybnoi produktsii metodom gazozhidkostnoi khromatografii [Optimization of conditions for the determination of organochlorine pesticides in fish and fish products by gas-liquid chromatography]. *Problemy teoreticheskoi i eksperimental'noi khimii. Tezisy dokladov XXXIII Rossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennoi 100-letiyu so dnya rozhdeniya prof. V. F. Barkovskogo* [Problems of theoretical and experimental chemistry. Abstracts of XXXIII russian youth scientific conference with international participation, dedicated to the 100th anniversary of Prof. V. F. Barkovsky]. Ekaterinburg, Ural Univ. Publ., 2023, pp. 194.
13. Melikhova E. V., Solovieva V. Yu. Optimizatsiya uslovii gazokhromatograficheskogo analiza khlororganicheskikh pestitsidov [Optimization of conditions of gas chromatographic analysis of organochlorine pesticides]. *Tendentsii razvitiya sovremennoi nauki. Sbornik trudov nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov i aspirantov Lipetskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Trends in the development of modern science. Collection of scientific and practical conference of students and graduate students of Lipetsk State Technical University]. Lipetsk, Lipetsk St. Techn. Univ. Publ., 2023, pp. 740–744.
14. Budnikova N. V. Opredeleniye pestitsidov v natural'nom mede metodom gazovoi khromatografii [Determination of pesticides in natural honey by gas chromatography]. *Vestnik agrarnoi nauki = Bulletin of Agrarian Science*, 2023, no. 3 (102), pp. 87–92. <https://doi.org/10.17238/issn2587-666X.2023.3.87>
15. Musabirov D. E., Daukaev R. A., Allayarova G. R., Zelenkovskaya E. E., Guskov V. Yu. Optimizatsiya protsedury probopodgotovki pri opredelenii  $\gamma$ -geksakhlorotsiklogeksana v vode metodom gazovoi

khromatografii [Optimization of sample preparation procedure for determination of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in water by gas chromatography]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Zavodskaya laboratoria. Diagnostics of materials*, 2023, vol. 89, no. 3, pp. 25–30. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30>

16. Melikhova E. V., Bogdanova M. P. Izuchenie uslovii khromato-mass-spektrometricheskogo opredeleniya khlororganicheskikh pestitsidov v zhirosoderzhashchikh produktakh pitaniya [Study of conditions of chromatographic-mass spectrometric determination of organochlorine pesticides in fat-containing foods]. *Vzglyad molodezhi na vzaimodeistvie prirody i obshchestva v Lipetskoi oblasti. Sbornik oblastnoi nauchno-prakticheskoi studencheskoi konferentsii* [Youth's view on the interaction of nature and society in the Lipetsk region. Collection of the regional scientific-practical student conference]. Lipetsk, 2013, pp. 9.

17. Fedorova N. E., Dobrova N. I. Novye podkhody k opredeleniyu khlororganicheskikh pestitsidov v pishchevoi produktsii i prodovol'stvennom (pishchevom) syr'e [New approaches to the determination of organochlorine pesticides in food products and food raw materials]. *Toksikologicheskii vestnik = Toxicological Bulletin*, 2023, vol. 31, no. 5, pp. 329–339. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-5-329-339>

18. Gibadullin A. R. Aktualizatsiya kontrolya pestitsidov v zhivotnovodstve, opredelenie ostroi toksichnosti del'tametrina [Updating the control of pesticides in livestock, determination of the acute toxicity of deltametrin]. *Studencheskaya nauka – Agrarnomu proizvodstvu. Materialy 79 studencheskoi (regional'noi) nauchnoi konferentsii* [Student Science - Agricultural production. Materials of the 79th student (regional) scientific conference]. Kazan, Kazan St. Agrarian Univ. Publ., 2021, vol. 3. pp. 36–39.

19. Kulach P. V., Nityaga I. M. Opredelenie ostatocnogo sodержaniya pestitsidov v ekzoticheskikh fruktakh metodom gazovoi khromatografii [Determination of the residual content of pesticides in exotic fruits by gas chromatography]. *Problemy veterinarnoi sanitarii, gigieny i ekologii = of Problems of Veterinary sanitation, hygiene and Ecology*, 2023, no. 4 (48), pp. 437–442. <https://doi.org/10.36871/vet.san.hyg.ecol.202304008>

20. Bolshakov D. S., Amelin V. G. Opredelenie pestitsidov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy i produktakh pitaniya metodom kapillyarnogo elektroforeza [Determination of pesticides in environmental objects and food products by capillary electrophoresis]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 10, pp. 1011–1060. <https://doi.org/10.7868/S0044450216100029>

---

## Информация об авторах / Information about the Authors

**Мелихова Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: mev80@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6256-2848

**Elena V. Melikhova**, Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation, e-mail: mev80@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6256-2848

**Соловьева Виктория Юрьевна**, студент, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация, e-mail: vika-3335@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-3406-4279

**Victoria Yu. Solovyova**, Student, Lipetsk State Technical University, Lipetsk Russian Federation, e-mail: vika-3335@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-3406-4279