

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**  
**ANALYTICAL CHEMISTRY**

УДК 543.054

Поступила в редакцию 26.04.2016

Received 26.04.2016

**М. Ф. Заяц***Институт защиты растений, а/г Прилуки, Минский р-н, Республика Беларусь***РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ МЕТОДИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ  
ПЕСТИЦИДОВ КЛАССА НЕОНИКОТИНОИДОВ**

При температуре  $20 \pm 1$  °С в различных экстракционных системах изучено распределение инсектицидов класса неоникотиноидов (ацетамиприд, клотианидин, имидаклоприд, тиаклоприд, тиаметоксам). Рассчитаны константы и коэффициенты распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, а также рапсовым маслом и полярной фазой. На основе экспериментальных данных разработана методика определения остаточных количеств неоникотиноидов в рапсовом, подсолнечном, льняном и оливковом маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Экстракционная методика пробоподготовки отличается простотой исполнения, малым расходом реактивов, экспрессностью и обеспечивает получение хроматограмм без пиков, интерферирующих с пиками определяемых веществ. Разработанная методика позволяет определять пестициды класса неоникотиноидов на уровне ниже максимально допустимого и характеризуется степенью извлечения определяемых веществ более 80 %.

*Ключевые слова:* пробоподготовка, растительное масло, константа распределения, неоникотиноид, пестицид.

**M. F. Zayats***Institute of Plant Protection, a/c Priluki, Minsk distr., Republic of Belarus***DEVELOPMENT OF THE EXTRACTION METHOD OF SAMPLE PREPARATION FOR DETERMINATION  
OF NEONICOTINOID INSECTICIDE RESIDUES IN VEGETABLE OILS**

The distribution of neonicotinoid insecticides (acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam) in different extraction systems has been studied at  $20 \pm 1$  °C. Distribution constants (P) and distribution ratios (D) of pesticides between hexane and the polar phase, rapeseed oil and the polar phase have been calculated. Based on the experimental data, the sample preparation technique has been developed for the determination of neonicotinoid residues in rapeseed, sunflower, linseed and olive oils by high performance liquid chromatography with diode array detection. The extraction method of sample preparation is simple, low reagent and time consuming, and provides chromatograms without analyte peak interference. The recoveries of pesticides from plant matrices are more than 80%. The method allows to determine neonicotinoid insecticides at concentrations below maximum residue levels established in the Republic of Belarus for vegetable oils.

*Keywords:* sample preparation, vegetable oil, distribution constant, neonicotinoid, pesticide.

**Введение.** Пестициды класса неоникотиноидов в настоящее время являются одними из наиболее распространенных и эффективных инсектицидов, применяемых в системе защиты масличных культур [1]. В то же время их применение обуславливает необходимость контролировать остаточные количества неоникотиноидов в получаемой продукции [2].

К настоящему времени известны десятки методов определения остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов в растительных маслах [3–15]. Имеются методы определения как отдельных веществ [3–11], так и групповые методы, позволяющие одновременно определять от двух и более неоникотиноидов [12, 13] до нескольких десятков пестицидов [14–17], относящихся

к разным химическим классам. При этом подавляющее большинство методик пробоподготовки заключается в экстракции (от одно- до 3-кратной) пестицидов из разбавленных гексаном или неразбавленных растительных масел ацетонитрилом [3, 5–12, 14–16]. Иногда в методах присутствует добавление на стадии извлечения из масла ацетонитрилом воды [14, 15], кислот [15, 16], неорганических и органических солей (безводного ацетата натрия, безводного  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ ) [12, 14, 15]. Чаще всего при этом происходит значительное (до 30 раз) разбавление определяемых веществ. Случаи, когда разбавление аналитов на стадии извлечения из масла не происходит, единичны [13, 15, 16]. Стоит отметить попытки использовать для экстракции неоникотиноидов из масла воды [4] и смеси вода–ацетон [13]. Однако в первом случае образцы после экстракции получаются достаточно разбавленными, а во втором – содержат большое количество матричных компонентов, препятствующих непосредственному инструментальному анализу получаемых экстрактов. Для концентрирования экстрактов часто прибегают к реэкстракции из водных растворов хлороформом [13] или хлористым метилом [4, 16], упариванию экстрактов на роторном вакуумном испарителе и выдуванию в токе азота. Для очистки экстрактов используют метод жидкостной экстракции, а также очистку на колонках или картриджах с силикагелем [3–10]. Довольно часто применяют графитизированную сажу [11], а также такие сорбенты, как C18 и PSA [14], представляющие собой силикагель с привитыми соответственно октадеканойными и аминоэтилиминопропильными радикалами.

Таким образом, подавляющее большинство методик пробоподготовки при определении неоникотиноидов в растительных маслах представляет собой трудоемкие, многостадийные процессы с большими временными и материальными затратами. Особенностью имеющихся работ по разработке методик определения микроколичеств пестицидов в контролируемой продукции является эмпирический подход в выборе экстрагентов и методов очистки, а также попытки распространения имеющихся методик на более широкий круг определяемых веществ и анализируемых матриц. Систематическое исследование поведения пестицидов и матричных компонентов в экстракционных системах с целью направленного выбора условий селективного извлечения определяемых пестицидов и отделения мешающих последующему анализу компонентов матрицы обычно не проводится, хотя единичные работы в этом направлении известны [16].

Цель настоящей работы – разработка простой, дешевой и селективной методики одновременного определения инсектицидов класса неоникотиноидов в растительных маслах на основе закономерностей экстракции определяемых пестицидов в различных экстракционных системах.

**Реактивы и оборудование.** В настоящей работе использовали аналитические стандарты 5 пестицидов класса неоникотиноидов (рис. 1), остаточные количества которых контролируются в сельскохозяйственной продукции в лаборатории динамики пестицидов Института защиты

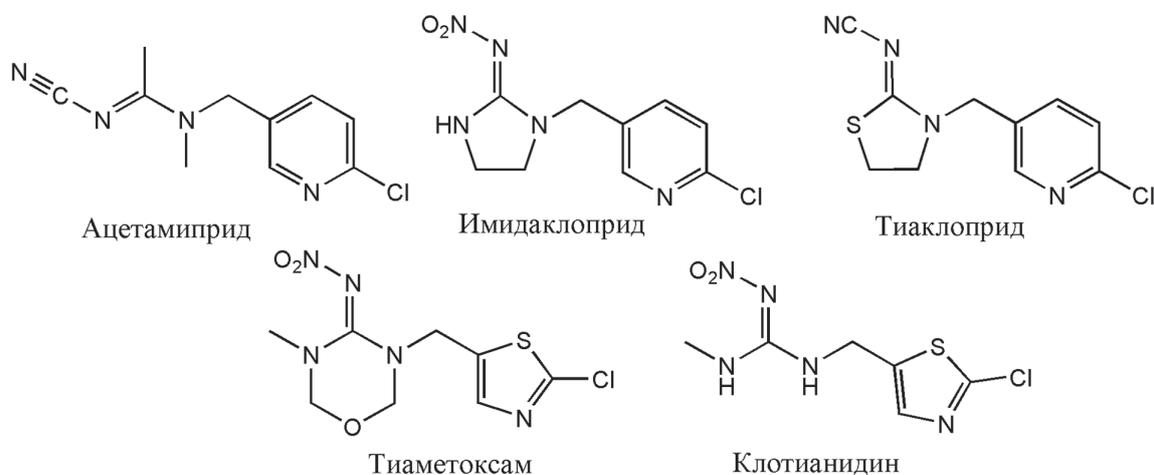


Рис. 1. Структурные формулы инсектицидов класса неоникотиноидов

Fig. 1. Structures of neonicotinoid insecticides

растений (а/г Прилуки, Минский р-н, Беларусь). Стандартные вещества с содержанием основного вещества >99 % были предоставлены фирмами ADAMA, Кеминова, Сингента, Байер.

Маточные стандартные растворы неоникотиноидов с содержанием 100 мкг/мл готовили в ацетонитриле. Для исследований также использовали следующие вещества и реактивы: ацетонитрил, HPLC Gradient Grade; гексан (х.ч.); метилен хлористый (х.ч.); вода деионизированная (тип 1 и тип 3); кислота ортофосфорная (85 %); кислота соляная (х.ч., 36,5 %); фильтры тефлоновые для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 мкм.

**Условия хроматографирования.** Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «HP 1100» («HEWLETT PACKARD») с диодно-матричным детектором и программным обеспечением HP ChemStation. Хроматографическое разделение проводили на стальной колонке, длиной 15 см, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой Kinetex® EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм и размером пор 100 Å.

Температура колонки – 35°C; время анализа – 29 мин. Подвижные фазы для ВЭЖХ: №1 – 0,02 М раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде; №2 – ацетонитрил, HPLC Gradient Grade. Скорость потока элюента – 0,15 мл/мин.

Элюирование проводили в градиентном режиме. В момент ввода пробы объемное соотношение подвижных фаз №1 и 2 составляло 85–15. От момента ввода пробы до 10,0 мин содержание подвижной фазы №2 увеличивалось от 15 до 45 % и оставалось постоянной до 18,0 мин, затем уменьшалось до 15 % в течение 0,1 мин и далее оставалось постоянным.

Рабочие длины волн: 246 нм – для определения ацетамиприда и тиаклоприда; 270 нм – для определения имидаклоприда, клотианидина и тиаметоксама.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводили по 20 мкл рабочего стандартного раствора смеси неоникотиноидов с концентрациями 10,0; 5,00; 1,00; 0,200; 0,100 мкг/мл. Осуществляли не менее трех параллельных измерений и находили среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строили градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации соединений в растворе (мкг/мл). Идентификацию неоникотиноидов проводили по сопоставлению времен и удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов. Время выхода тиаметоксама составляло  $7,38 \pm 0,04$  мин; клотианидина –  $10,27 \pm 0,06$  мин; имидаклоприда –  $11,27 \pm 0,03$  мин; ацетамиприда –  $12,89 \pm 0,04$  мин, тиаклоприда –  $15,29 \pm 0,03$  мин.

При данных условиях линейный диапазон детектирования неоникотиноидов составлял 2,00–200 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации неоникотиноидов в анализируемом растворе 0,100–10,0 мг/л. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков  $R^2$  были не менее 0,999. Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Определение концентраций пестицидов в воде  $1,00 \times 10^{-3}$  моль/л HCl и  $1,00 \times 10^{-2}$  моль/л HCl проводили при непосредственном их вводе в хроматограф. Концентрации пестицидов в гексане, дихлорметане и ацетонитриле определяли после предварительного выдувания растворителя в токе воздуха и растворения в смеси ацетонитрил–вода (1–4 по объему).

Константы и коэффициенты распределения пестицидов между рапсовым маслом и водой, рапсовым маслом и ацетонитрилом, дихлорметаном и 1,00 моль/л HCl рассчитывали по убыли концентрации пестицида из воды, ацетонитрила и дихлорметана соответственно. При этом соотношение фаз подбирали таким образом, чтобы убыль составляла не менее 30 %. Константы и коэффициенты распределения пестицидов в экстракционных системах: гексан–вода, гексан–ацетонитрил, дихлорметан–вода, дихлорметан– $1,00 \times 10^{-3}$  моль/л HCl, дихлорметан– $1,00 \times 10^{-2}$  моль/л HCl определяли как соотношение равновесных концентраций обеих фаз. Стандартные отклонения рассчитанных констант и коэффициентов распределения не превышали 10 %.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Рассмотрим полученные результаты. Из табл. 1 видно, что исследованные в настоящей работе неоникотиноиды являются высокогидрофильными веществами, для которых в системе гексан–вода константы распределения  $P \ll 0$ . При этом замена воды на ацетонитрил в случае тиаметоксама, клотианидина, имидаклоприда и ацетамиприда приводит к увеличению, а не к уменьшению  $P$ , характерного для подавляющего большинства пестицидов. Причем наибольшее увеличение  $P$  наблюдается для наиболее гидрофильного

клатианидина. Это обусловлено тем, что замена воды на ацетонитрил оказывает большее влияние на уменьшение сольватации полярных групп, входящих в структуру данных соединений, чем на уменьшение «выталкивания» их гидрофобных фрагментов [16, 18].

Таблица 1. Логарифмы констант и коэффициентов распределения неоникотиноидов в различных экстракционных системах при 20 °С

Экстракционная система	Вещество				
	тиаметоксам	клатианидин	имidakлоприд	ацетамиприд	тиаклоприд
Гексан–H <sub>2</sub> O	–3,65	–4,38	–3,34	–2,90	–2,67
Гексан–CH <sub>3</sub> CN	–3,14	–2,97	–3,05	–2,75	–2,87
Масло–H <sub>2</sub> O	–1,61	–0,93	–0,58	–0,60	0,01
Масло–CH <sub>3</sub> CN	–1,53	–1,25	–1,28	–1,31	–1,23
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O	1,18	0,61	1,78	2,00	2,46
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00×10 <sup>–3</sup> М HCl	1,19	0,63	1,75	2,02	2,48
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00×10 <sup>–2</sup> М HCl	1,14	0,62	1,72	2,00	2,36
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> –1,00 М HCl	1,05	0,46	1,17	1,50	2,32

При переходе от экстракционной системы гексан–вода к системе дихлорметан–вода логарифмы констант распределения неоникотиноидов возрастают на 4,8–5,1 единиц. Это свидетельствует о сильной сольватации азотсодержащих функциональных групп рассматриваемых веществ хлористым метиленом.

В то же время при переходе от экстракционной системы гексан–вода к системе рапсовое масло – вода рост логарифмов констант распределения сильно отличается для разных соединений и составляет от 2,0 до 3,5 единиц. Следует отметить, что минимальный рост *P* наблюдается для тиаметоксама, а максимальный – для клатианидина. По-видимому, это связано с различной стерической доступностью атомов азота гуанидиновой группы неоникотиноидов при их сольватации входящими в состав рапсового масла молекулами триглицеридов и жирных кислот.

При переходе от системы гексан–ацетонитрил к системе рапсовое масло – ацетонитрил увеличение логарифмов константы распределения меньше, чем в системах с участием воды, и составляет 1,4–1,8 единиц. Объяснением этому может быть достаточно большая растворимость ацетонитрила в масле (~10 %) и, как следствие, нивелирование сольватационных эффектов, наблюдаемых в системе масло–вода.

Из рис. 1 видно, что неоникотиноиды содержат в своей структуре пиридиновые, тиазольные, гуанидиновые и другие фрагменты, проявляющие основные свойства. В то же время, как видно из табл. 2, протонирование неоникотиноидов в водных растворах становится заметным лишь при pH~0. Это обуславливается, по-видимому, резким снижением электронной плотности на атомах азота из-за наличия близко расположенных электроноакцепторных групп у азотсодержащих фрагментов (атомы хлора, нитро- и цианогруппы).

Полученные коэффициенты распределения пестицидов можно успешно использовать для разработки методики пробоподготовки для определения микроколичеств неоникотиноидов в растительных маслах. Так, зная коэффициенты распределения веществ, можно легко рассчитать степени их извлечения при заданном соотношении объемов фаз (табл. 2).

Таблица 2. Степени извлечения неоникотиноидов полярной фазой из неполярной, рассчитанные на основании экспериментальных констант распределения

Экстракционная система (соотношение фаз)	Вещество				
	тиаметоксам	клатианидин	имidakлоприд	ацетамиприд	тиаклоприд
Гексан–H <sub>2</sub> O (20 : 1)	0,996	0,999	0,991	0,976	0,959
Гексан–CH <sub>3</sub> CN (20 : 1)	0,986	0,979	0,983	0,965	0,973
Рапсовое масло – H <sub>2</sub> O (5 : 1)	0,89	0,63	0,43	0,45	0,16
Рапсовое масло – H <sub>2</sub> O (1 : 1)	0,98	0,89	0,79	0,80	0,49
Рапсовое масло – CH <sub>3</sub> CN (5 : 1)	0,87	0,78	0,79	0,80	0,77
Рапсовое масло – CH <sub>3</sub> CN (1 : 1)	0,97	0,95	0,95	0,95	0,94

Как видно из табл. 2, наиболее гидрофильный пестицид тиаметоксам эффективнее извлекается из масла водой. При этом даже при однократной экстракции его можно сконцентрировать, а получаемые экстракты достаточно чистые для определения тиаметоксама методом ВЭЖХ на уровне ниже максимально допустимого. При соотношении фаз рапсовое масло – вода (1 : 1 по объему), 4 из 5 неоникотиноидов (кроме тиаклоприда) извлекаются более 70 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методикам определения остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции [17]. В то же время для возможности определения неоникотиноидов на уровне ниже максимально допустимого, установленного для растительных масел, пестициды надо сконцентрировать.

Наиболее привлекательным и удобным подходом определения микроколичеств неоникотиноидов представляется их экстракция из растительных масел ацетонитрилом с последующим упариванием экстракта и обработкой остатка водой. Кроме того, перед хроматографическим анализом можно использовать очистку водного раствора образца от остаточных компонентов матрицы гексаном, куда неоникотиноиды практически не переходят. При этом исходя из расчетных величин констант распределения [16, 18] при соотношении объемов фаз гексан–вода, равном 1 : 1, отделение насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, моно-, ди- и триглицеридов происходит более чем на 99,9 %.

Таким образом, предлагается следующая методика совместного определения остаточных количеств тиаметоксама, клотианидина, имидаклоприда, ацетамиприда и тиаклоприда в растительных маслах.

Растительное масло массой 5 г помещали в центрифужную пробирку на 15 мл, добавляли 8 мл ацетонитрила. Пробирку закрывали завинчивающейся крышкой и интенсивно встряхивали 4 мин. Для более быстрого расслоения фаз пробирку центрифугировали в течение 3 мин при 3000 об./мин. Верхнюю ацетонитрильную фазу отбирали с помощью пипет-дозатора в грушевидную колбу на 50 мл, упаривали на роторном вакуумном растворителе до ~0,3 мл и выдували досуха в токе воздуха. К сухому остатку в колбе добавляли 1 мл гексана и 1 мл 0,02 М водного раствора  $H_3PO_4$ , входящего в состав подвижной фазы ВЭЖХ. Колбу встряхивали в течение 2 мин и оставляли на ~2 мин для расслоения системы на фазы. При необходимости расслоение на фазы можно ускорить центрифугированием, например в течение 5 мин при 3000 об./мин. Нижнюю водную фазу фильтровали через тefлоновый фильтр и анализировали на ВЭЖХ по методике, описанной выше.

Хроматограммы образцов рафинированного подсолнечного масла с добавлением оливкового «ALTERO» с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов и без добавки, подготовленных по описанной выше методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л представлены на рис. 2.

Степень извлечения неоникотиноидов по данной методике составляет от 88 (для тиаклоприда) до 92 % (для тиаметоксама). При использовании на стадии извлечения из 5 г масла двукратной экстракции ацетонитрилом и растворении сухого остатка перед промывкой гексаном в смеси ацетонитрил–вода (1 : 4 по объему), степень извлечения неоникотиноидов возрастает до 98–100 %. Похожие результаты получаются и при пробоподготовке рафинированного оливкового масла.

Стоит отметить, что хроматограммы образцов нерафинированных растительных масел не настолько «чистые», как в приведенном выше примере. При этом степень извлечения определяемых пестицидов несколько уменьшается. В то же время в большинстве случаев неоникотиноиды удается определять на уровне ниже максимально допустимого при извлечении > 70 %. Хроматограммы образцов рапсового масла, полученного из семян экстракцией гексаном с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов и без добавки, подготовленных по описанной выше методике (однократная экстракция ацетонитрилом), а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л, представлены на рис. 3.

Аналогичные результаты получаются при пробоподготовке льняного и подсолнечного масел, полученных из семян экстракцией гексаном. Независимо от проведения одно- или двукратной экстракции и растворения остатка после упаривания в 0,02 М водном растворе  $H_3PO_4$  или смеси ацетонитрил – 0,02 М водный раствор  $H_3PO_4$  (1 : 4 по объему), степень извлечения неони-

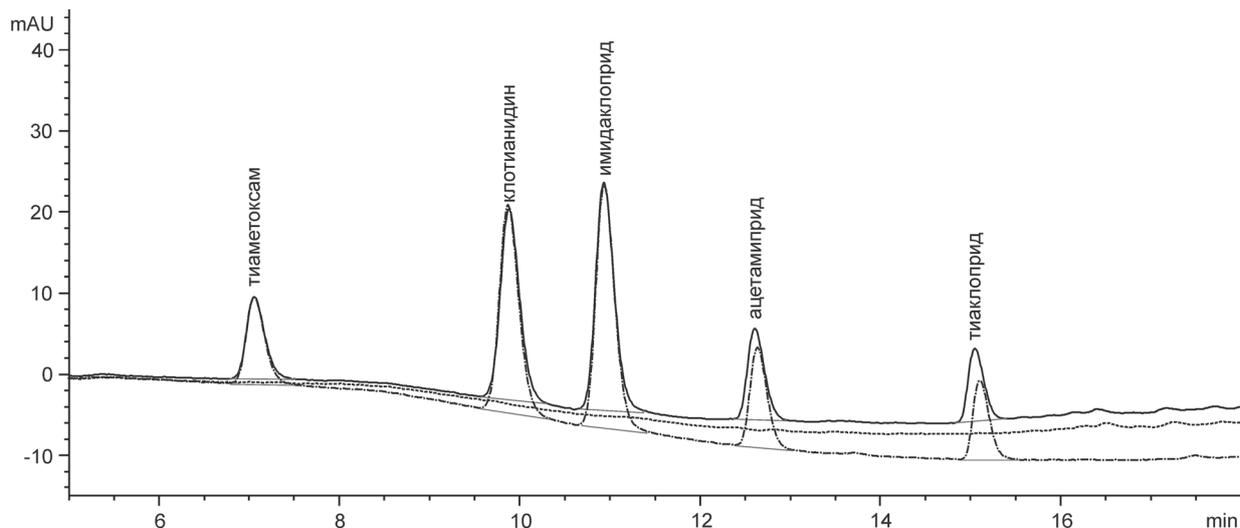


Рис. 2. Хроматограммы образцов рафинированного подсолнечного масла с добавлением оливкового «ALTERO» с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов (сплошная линия) и без добавки (штриховая линия), подготовленных по разработанной методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л (штрихпунктирная линия)

Fig. 2. Chromatograms of *Altero* oil samples (refined sunflower – olive oil mixture) prepared by the procedure developed, with 0.100 mg/kg neonicotinoids added (firm line) and without additives (dashed line), as compared to the chromatogram of the standard 0.500 mg/L neonicotinoid solution (dash-and-dot line)

котиноидов из растительных масел (рапсовое, подсолнечное и льняное, полученные экстракцией гексаном, а также рафинированные подсолнечное и оливковое масла) превышала 80 % при стандартном отклонении  $< 8\%$  ( $n = 6$ ). Нижний предел определения при этом составлял не более 0,05 мг/кг. Так как максимально допустимое содержание неоникотиноидов в растительных маслах установлено на уровне 0,05 мг/кг (для тиаметоксама) и выше [2], то предложенные в данной работе методики могут успешно применяться для определения остаточных количеств исследованных инсектицидов.

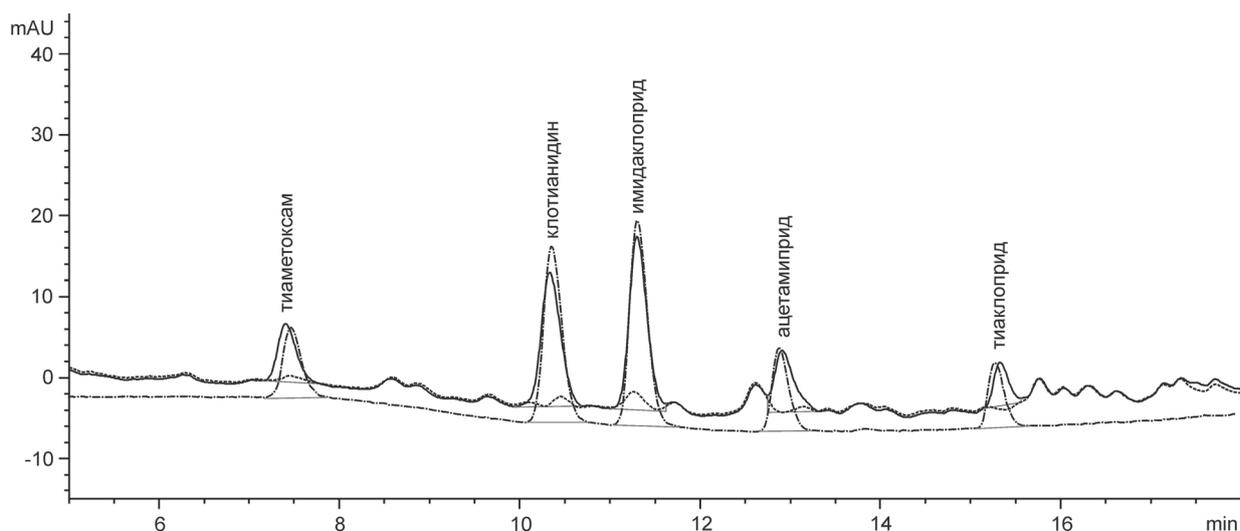


Рис. 3. Хроматограммы образцов рапсового масла, полученного из семян экстракцией гексаном с добавкой 0,100 мг/кг неоникотиноидов (сплошная линия) и без добавки (штриховая линия), подготовленных по разработанной методике, а также хроматограмма стандартного раствора неоникотиноидов с концентрацией 0,500 мг/л (штрихпунктирная линия)

Fig. 3. Chromatograms of rapeseed oil samples obtained from seeds by hexane extraction, with addition of 0.100 mg/kg of neonicotinoids (firm line) and without additives (dashed line), prepared by the procedure developed, as compared to the chromatogram of the standard 0.500 mg/L neonicotinoid solution (dash-and-dot line)

**Заклучение.** По сравнению с опубликованными к настоящему времени методиками определения неоникотиноидов в растительных маслах разработанные экстракционные методики пробоподготовки гораздо более просты в исполнении, экспрессны и требуют меньшее количество реактивов, позволяя определять пестициды на доступном оборудовании.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по экстракции инсектицидов класса неоникотиноидов разработаны простые, эффективные, дешевые, экспрессные методики их определения в растительных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методики характеризуются степенью извлечения пестицидов > 80 %, стандартным отклонением определения < 8 % и позволяют определять неоникотиноиды на уровне менее максимально допустимого для растительных масел.

### Список использованных источников

1. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: справ. изд. / Л. В. Плешко [и др.]. – Минск, 2014.
2. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах: Постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 27 сентября 2012 г. № 149 / Гигиенический норматив. – Минск, 2012.
3. МУК 4.1.1805-03. Методические указания по определению остаточных количеств тиаметоксама в капусте, зеленой массе, семенах и масле рапса и горчицы, смородине методом высокоэффективной жидкостной хроматографии : утв. Глав. гос. санитар. врачом РФ 18.12.2003. – Большие Вяземы : Всерос. Науч.-исследоват. ин-т фитопатологии, 2003. – 7 с.
4. МУК 4.1.1977-05. Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 21.04.2005. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2005. – 7 с.
5. МУК 4.1.2286-07. Определение остаточных количеств имидаклоприда в ягодах красной и черной смородины, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 28.09.2007. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 10 с.
6. МУК 4.1.2676-10. Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 02.08.2010. – Большие Вяземы : Всерос. науч.-исследоват. ин-т фитопатологии, 2010. – 12 с.
7. МУК 4.1.2691-10. Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 02.08.2010. – Мытищи : Федер. науч. центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, 2010. – 11 с.
8. МУК 4.1.2768-10. Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 17.11.2010. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 9 с.
9. МУК 4.1.2923-11. Определение остаточных количеств имидаклоприда в моркови, луке, горохе, зерне и соломе риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 12.07.2011. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 11 с.
10. МУК 4.1.3044-12. Определение остаточных количеств имидаклоприда в семенах и масле льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указания : утв. Роспотребнадзором 08.10.2012. – СПб.: Всерос. науч.-исследоват. ин-т защиты растений, 2007. – 10 с.
11. Yeoh, C. B. LC-MSMS analysis of acetamiprid residue in crude palm oil / C. B. Yeoh, C. L. Chong // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 114. – P. 1358–1361.
12. Angioni, A. LC/DAD/ESI/MS Method for the determination of imidacloprid, thiacloprid, and spinosad in olives and olive oil after field treatment / A. Angioni, L. Porcu, F. Pirisi // *J. Agric. Food Chem.* – 2011. – Vol. 59. – P. 11359–11366.
13. Farajzadeh, M. A. Determination of neonicotinoid insecticide residues in edible oils by water-induced homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography-diode array detection / M. A. Farajzadeh, M. R. A. Mogaddam, A. A. Alizadeh // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 77501–77507.
14. Application of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil / M. D. Hernando [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – Vol. 389. – P. 1815–1831.
15. Determination of multiresidues in rapeseed, rapeseed oil, and rapeseed meal by acetonitrile extraction, low-temperature cleanup, and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry / Y. Jiang [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2012. – Vol. 60. – P. 5089 – 5098.
16. Zayats, M. F. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / M.F. Zayats, S.M. Leschev, M.A. Zayats // *Analytical Chemistry Research.* – 2015. – Vol. 3. – P. 37–45.

17. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed [Electronic resource] / SANTE/11945/2015. – Mode of access : [http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant\\_pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf). – Date of access : 19.04.2016.

18. Leschev, S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances / S. M. Leschev // Ion Exchange and Solvent extraction. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.

## References

1. Pleshko L.V., Khvalei O.A., Gololob T.I., Apanovich A.Yu., Boyarchuk V.E. and Pesterev S.A., *Gosudarstvennyi reestr sredstv zashchity rastenii (pestitsidov) i udobrenii, razreshennykh k primeneniyu na territorii Respubliki Belarus': spravocnoe izdanie* [State Register of plant protection products (pesticides) and fertilizers permitted for use in the Republic of Belarus: a reference book], Minsk, BY, 2014.

2. *Postanovlenie Ministerstva zdravookhraneniya Respubliki Belarus' ot 27 sentyabrya 2012 g. № 149 Gigienicheskie normativy sodержaniya deistvuyushchikh veshchestv pestitsidov (sredstv zashchity rastenii) v ob'ektakh okruzhayushchei sredy, prodovol'stvennom syr'e, pishchevykh produktakh. Gigienicheskii normativ* [Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus on September 27, 2012 № 149 Hygienic standards on the content of the active ingredients of pesticides (plant protection products), in the environment, food raw materials, food products. Hygienic standard], Minsk, BY, 2012.

3. MUK 4.1.1805-03. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu ostatochnykh kolichestv tiametoksama v kapuste, zelenoi masse, semenakh i masle rapsa i gorchitsy, smorodine metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii : utv. Glav. gosudarstv. sanitar. vrachom RF 18.12.2003* [Guidelines for HPLC determination of thiamethoxam residues in cabbage; mustard and rape green mass, seeds and oil; and currant: approved by the Chief Medical Officer of Russian Federation 18.12.2003], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut fitopatologii, Big Vyazemy, RU, 2003.

4. MUK 4.1.1977-05. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v yablockakh, kapuste, botve i korneplodakh svekly, semenakh kukuruzy, semenakh i masle podsolnechnika metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 21.04.2005* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in apples, cabbage, beet roots and tops, corn seeds and sunflower oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 21.04.2005], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2005.

5. MUK 4.1.2286-07. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v yagodakh krasnoi i chernoii smorodiny, semenakh i masle rapsa metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 28.09.2007* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in red currant, black currant, rape seeds and rapeseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 28.09.2007], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2007.

6. MUK 4.1.2676-10. *Metodika vypolneniya izmerenii ostatochnogo sodержaniya tiakloprida v zelenoi masse, semenakh i masle rapsa, yagodakh i soke vinograda metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 02.08.2010* [The procedure for HPLC measuring of thiacloprid residual content in the rape green mass, rape seeds and rapeseed oil, grape berries and juice. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 02.08.2010], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut fitopatologii, Big Vyazemy, RU, 2010.

7. MUK 4.1.2691-10. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv atsetamiprida v semenakh i masle rapsa metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 02.08.2010* [HPLC determination of acetamiprid residual amounts in rape seeds and rapeseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 02.08.2010], Federativnyi nauchnyi tsentr gigieny im. F.F. Erismana, Mytishchi, RU, 2010.

8. MUK 4.1.2768-10. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v soke yablok i chernoii smorodiny, v masle kukuruzy metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 17.11.2010* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in apple juice, black currant juice and corn oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 17.11.2010], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2010.

9. MUK 4.1.2923-11. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v morkovi, luke, gorokhe, zerne i solome risa, zerne i masle soi, yagodakh i soke vinograda metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 12.07.2011* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in carrots, onions, peas, rice grain and thatch, soy beans and oil, grapes and grape juice. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 12.07.2011], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2011.

10. MUK 4.1.3044-12. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv imidakloprida v semenakh i masle l'na metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniya : utv. Rospotrebnadzorom 08.10.2012* [HPLC determination of imidacloprid residual amounts in linseed and linseed oil. Guidelines: approved by Rospotrebnadzor 08.10.2012], Vserossiiskii nauchno-issledovatel'skii institut zashchity rastenii, St. Petersburg, RU, 2012.

11. Yeoh C.B. and Chong C.L., "LC-MSMS analysis of acetamiprid residue in crude palm oil", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, vol. 114, pp. 1358–1361.

12. Angioni A., Porcu L. and Pirisi F., "LC/DAD/ESI/MS Method for the determination of imidacloprid, thiacloprid, and spinosad in olives and olive oil after field treatment", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, pp. 11359–11366.

13. Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. and Alizadeh A.A., "Determination of neonicotinoid insecticide residues in edible oils by water-induced homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography-diode array detection", *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 77501–77507.

14. Hernando M.D., Ferrer C., Ulaszewska M., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. and Fernández-Alba A.R., "Application of high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 389, pp. 1815–1831.

15. Jiang Y., Li Y., Jiang Y., Li J. and Pan C., "Determination of multiresidues in rapeseed, rapeseed oil, and rapeseed meal by acetonitrile extraction, low-temperature cleanup, and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, vol. 60, pp. 5089–5098.

16. Zayats M.F., Leschev S.M. and Zayats M.A., "An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography", *Analytical Chemistry Research*, 2015, vol. 3, pp. 37–45.

17. "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed", available at: [http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant\\_pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf), (Accessed: 19.04.2016).

18. Leschev, S.M. "Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances", *Ion Exchange and Solvent extraction*, 2001, vol. 15, pp. 295–330.

### Информация об авторах

Заяц Михаил Фёдорович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаб. динамики пестицидов, Институт защиты растений (ул. Мира, 2, 223011, а/г Прилуки, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by).

### Information about the authors

Zayats Mikhail Fedorovich – Ph.D. (analytical chemistry), Leading Scientist of the Pesticide Dynamics Laboratory, Institute of Plant Protection (2, Mira Str. 223011, a/c Priluki, Minsk distr., Republic of Belarus). E-mail: [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by).

### Для цитирования

Заяц, М. Ф. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов / М. Ф. Заяц // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 57–65.

### For citation

Zayats M. F. Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 57–65.