

**М. Ф. Заяц***Институт защиты растений, а/г Прилуки, Минский р-н, Республика Беларусь***РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ЗЕРНЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ  
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

На основе экспериментальных данных разработана и валидирована методика совместного определения остаточных количеств 69 пестицидов различных классов (амиды, анилинпиримидины, динитроанилины, имидазолы, карбаматы, карбанилаты, морфолины, неоникотиноиды, органодитиофосфаты, органотиофосфаты, пиретроиды, симметризины, сложные эфиры, стробилурины, тиокарбаматы, триазолы и др.) в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Экстракционная методика пробоподготовки отличается простотой исполнения, малым расходом реактивов, экспрессностью и обеспечивает чистоту экстрактов, достаточную для получения воспроизводимых количественных результатов, как минимум, при 200 анализах. Степени извлечения определяемых веществ из зерна озимой пшеницы при уровнях добавок 10,0, 20,0 и 200 мкг·кг<sup>-1</sup> составляли 76–118 % при стандартных отклонениях определения не превышающих 9 %. Пределы обнаружения для всех исследованных пестицидов не превосходили 0,01 мг·кг<sup>-1</sup>. Пределы количественного определения пестицидов не превышали максимально допустимых уровней (МДУ) содержания остаточных количеств пестицидов в зерне хлебных злаков, установленных в Беларуси и Европейском союзе. Площади пиков веществ в диапазоне концентрации от 50 до 3000 мкг·л<sup>-1</sup> линейно зависели от их концентрации в растворах. Значения коэффициентов детерминации при этом R<sup>2</sup> превышали 0,997. Разработанная методика была успешно использована для анализа зерна зерновых культур на остаточные количества пестицидов, проходивших регистрационные испытания в Беларуси в 2015 году.

*Ключевые слова:* экстракционная пробоподготовка, определение остаточных количеств пестицидов, разработка методики, валидация методики, газовая хроматография, зерно озимой пшеницы.

**M. F. Zayats***Institute of Plant Protection, a/c Priluki, Minsk district, Republic of Belarus***DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE METHOD FOR CO-DETERMINATION  
OF PESTICIDE RESIDUES IN WINTER WHEAT GRAIN BY GAS CHROMATOGRAPHY  
WITH MASS SPECTROMETRIC DETECTION**

Method for determination of 69 pesticides from different classes (amides, anilino-pyrimidines, dinitroanilines, imidazoles, carbamates, carbanilates, morpholines, neonicotinoids, organodithiophosphates, organothiophosphates, pyrethroids, symmetrical triazines, esters, strobilurins, thiocarbamates, triazoles, etc.) in winter wheat grain by gas chromatography with mass spectrometric detection has been developed and validated by experimental data. The developed extraction method of sample preparation is simple, quick, consumes only cheap and rather common reagents and provides extracts clean enough to obtain reproducible quantitative results without cleaning of injector liner at least for 200 injections. The recovery values of studied pesticides from winter wheat grain were between 76 and 118 % with RSD values below 9 % at 10.0, 20.0 and 200 µg·kg<sup>-1</sup> spiking levels. Detection limits were less or equal to 0.01 mg·kg<sup>-1</sup> for all the studied pesticides. The obtained limits of quantification were below or equal to the maximum residue levels (MRLs) which are set by Belarus and the European Union for the corresponding pesticides in cereal grains. The linear range used in the calibration curves was from 50 to 3000 µg·L<sup>-1</sup> with the values of the determination coefficients R<sup>2</sup> more than 0.997. The developed method was successfully used for the analysis of cereal grains for the residues of the pesticides, which were under registration trials held in Belarus in 2015.

*Keywords:* sample preparation, pesticide residue analysis, method development, method validation, gas chromatography, winter wheat grain.

**Введение.** Современные подходы при культивации зерновых культур обычно предполагают применение комплекса химических средств защиты растений [1], содержащих ряд веществ, которые необходимо контролировать в получаемой продукции [2, 3]. К настоящему времени известны десятки методик определения остаточных количеств пестицидов в зерне зерновых культур [4–18]. Имеются методики определения как отдельных веществ [4–9], так и групповые методики,

позволяющие одновременно определять от двух или нескольких соединений до нескольких десятков и даже сотен пестицидов [10–18], относящихся к разным химическим классам. Очевидно, что при необходимости контролировать несколько веществ в анализируемой продукции, использование методик совместного определения пестицидов позволяет значительно сократить время, необходимое на подготовку проб и хроматографический анализ, а также снизить расход реактивов и себестоимость проведения анализа.

Следует отметить определенные успехи в разработке методик совместного определения остаточных количеств пестицидов (ОКП) в зерне хлебных злаков. Появление высокоэффективных хроматографических приборов, оснащенных высокопроизводительными и высокоселективными детекторами, одновременно с усовершенствованием методов компьютерных расчетов большого массива данных приводит к попыткам создания универсальных методик, позволяющих проводить одновременное определение максимально возможного количества пестицидов с сильно различающимися физико-химическими свойствами. В то же время расширение круга определяемых веществ часто приводит к снижению степени очистки получаемых на стадии извлечения экстрактов от матричных компонентов. В свою очередь наличие значительного количества коэкстрактивных веществ в анализируемой пробе может оказывать значительное влияние на сорбционные и распределительные свойства хроматографической колонки, ее емкость. Это может приводить к смещению времени выхода аналитов, размыванию соответствующих им пиков на хроматограмме и, как следствие, к ложноположительным и ложноотрицательным результатам при идентификации соединений, не говоря уже о корректных количественных расчетах [19].

Подавляющее большинство известных на сегодняшний момент методик пробоподготовки заключается в экстракции (от 1 до 3-кратной) пестицидов из образцов измельченного зерна ацетонитрилом [4], ацетоном [5, 6, 18], водными растворами ацетонитрила [7, 10–14, 17, 18] или ацетона [8, 9], смесью ацетона и метанола [15, 16], этилацетатом [18]. Иногда в методах присутствует добавление на стадии извлечения из зерна ацетонитрилом неорганических и органических солей (гидроцитрата натрия, цитрата натрия, ацетата натрия, безводного  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ ) [10–14, 17, 18].

Чаще всего при этом экстракты образцов содержат большое количество матричных компонентов, препятствующих их непосредственному инструментальному анализу. Для очистки экстрактов используют метод жидкостной экстракции, а также очистку на колонках или картриджах с силикагелем, флоризилом, оксидом алюминия, активированным углем [4–9, 15, 16]. Применяют также очистку методом дисперсионной твердофазной экстракции, используя такие сорбенты, как графитизированная сажа, многослойные углеродные нанотрубки, а также  $C18$  и  $PSA$ , представляющие собой силикагель с привитыми соответственно октадеcanoильными и аминоэтилиминопропильными радикалами [10–14, 17, 18].

Следует отметить, что методики, позволяющие получить достаточно чистые образцы для возможности анализа на относительно дешевом и доступном оборудовании, обычно трудоемки, длительны и дорогостоящи в пробоподготовке, а также предназначены для определения отдельных веществ в отдельных матрицах [4–9].

Относительно дешевые экспрессные методики, направленные на совместное определение нескольких десятков пестицидов, часто не позволяют получить чистые образцы и предполагают использование дорогостоящего оборудования (ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС) [10–14, 17, 18].

Таким образом, актуальной остается проблема разработки дешевых, экспрессных, селективных методик подготовки проб, позволяющих проводить достоверное определение микроколичеств пестицидов при их совместном присутствии в зерне злаковых культур на относительно дешевом газохроматографическом оборудовании. Целью настоящей работы также является валидация разработанной методики и апробация на реальных образцах.

**Реактивы, растворы, материалы.** В работе использовалось 69 аналитических стандартов действующих веществ (д. в.) пестицидов (табл. 1). Содержание действующих веществ пестицидов в аналитических стандартах составляло от 70,4 % (для пропамокарба гидрохлорида) до 96,4 – 100 % (для остальных 68 стандартов).

Маточные растворы пестицидов с концентрацией  $100 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$  готовили растворением  $0,01000 \text{ г}$  препарата, содержащего  $100,0 \%$  д. в., в ацетонитриле или ацетоне в мерной колбе на  $100 \text{ мл}$ . При меньшем содержании д. в. пестицида в аналитическом стандарте делали соответствующие пересчеты. Маточный раствор смеси пестицидов, содержащий  $69$  пестицидов (табл. 1), с концентрацией  $20 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$  каждого пестицида в ацетоне готовили из маточных растворов индивидуальных веществ с концентрацией  $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ .

**Таблица 1. Времена удерживания (ВУ) веществ, ионы, использовавшиеся при количественном определении (колич. ион) и идентификации (идентифик. ионы) пестицидов при анализе методом ГХ-МС в режиме мониторинга выбранных ионов; значения коэффициентов  $K$  линейной зависимости площади пиков веществ от их концентрации в растворах, а также соответствующие коэффициенты детерминации  $R^2$**

**Table 1. Retention times (RT) of substances; ions used for the quantitative determination (quant. ion) and identification (ident. ions) of pesticides at GC-MS analysis in selected ion monitoring (SIM) mode; the values of the coefficients  $K$  of the linear dependence of the area of the peaks of substances on their concentration in solutions, as well as the corresponding coefficients of determination  $R^2$**

Вещество	ВУ	Колич. ион	Идентифик. ионы (интенсивность, %)		$K$	$R^2$
			1	2		
2,4-Д 2-этил-гексилловый эфир	17,54	220	222(65)	332(27)	$7,61\cdot 10^4$	0,9999
Азоксистробин	31,96	344	345(41)	388(29)	$9,20\cdot 10^4$	0,9992
Бикафен	28,46	159	413(6)	160(7)	$3,53\cdot 10^5$	0,9997
Бифентрин	21,55	181	166(37)	165(26)	$3,77\cdot 10^5$	0,9972
Боскалид	27,61	140	112(35,3)	142(31)	$2,07\cdot 10^5$	0,9999
Галоксифоп-П-метил	16,06	316	288(97)	375(61)	$8,04\cdot 10^4$	0,9999
Гамма-цигалотрин	23,31	181	197(60)	208(38)	$2,61\cdot 10^4$	0,9981
Диазинон	11,24	179	137(97)	152(65)	$2,53\cdot 10^5$	0,9999
Диметахлор	12,67	134	197(41)	210(11)	$2,49\cdot 10^5$	0,9999
Диметенамид	12,64	154	230(34)	203(19)	$2,32\cdot 10^5$	1,0000
Диметоат	11,13	87	93(43)	125(501)	$5,08\cdot 10^4$	0,9992
Димоксистробин	21,69	116	205(43)	117(17)	$3,08\cdot 10^5$	0,9999
Дифенокназол	30,49	323	265(120)	267(77)	$1,03\cdot 10^5$	0,9995
Дифлюфеникан	20,82	266	394(15)	267(17)	$3,07\cdot 10^5$	0,9998
Имазалил	17,52	215	173(83)	217(64)	$4,33\cdot 10^4$	0,9993
Квизалофоп-П-тефурил	40,59	285	71(135)	299(38)	$4,99\cdot 10^4$	0,9992
Квизалофоп-П-этил	27,47	299	372(65)	163(67)	$8,03\cdot 10^4$	0,9999
Клоквинтосетмексил	22,09	193	192(758)	194(240)	$4,28\cdot 10^4$	0,9999
Кломазон	11,13	204	125(159)	127(50)	$1,54\cdot 10^5$	0,9999
Крезоксим-метил	17,62	206	116(241)	131(129)	$7,21\cdot 10^4$	0,9988
Ленацил	21,05	153	154(8)	110(8)	$4,04\cdot 10^5$	0,9999
Малатион	13,82	173	127(103)	125(105)	$3,39\cdot 10^4$	0,9999
Металаксил	13,16	160	206(105)	146(75)	$5,22\cdot 10^4$	0,9999
Метрафенон	24,42	395	379(100)	393(101)	$4,75\cdot 10^4$	0,9998
Мефенпир-диэтил	21,20	253	255(67)	299(32)	$1,27\cdot 10^5$	0,9999
Паклобутразол	16,83	236	125(105)	167(42)	$1,21\cdot 10^5$	0,9999
Пендиметалин	15,17	252	162(30)	191(19)	$1,08\cdot 10^5$	0,9998
Пенконазол	15,60	248	159(137)	161(83)	$1,50\cdot 10^5$	0,9996
Пентиопирад	18,96	177	152(24)	302(24)	$2,78\cdot 10^5$	0,9997
Пенфлуфен	19,23	141	274(18)	317(7)	$4,84\cdot 10^5$	1,0000
Пикоксистробин	16,54	145	335(27)	173(31)	$1,85\cdot 10^5$	0,9999
Пириметанил	11,81	198	199(45)	77(11)	$3,11\cdot 10^5$	0,9999
Пиримифос-метил	13,43	290	276(85)	305(66)	$9,19\cdot 10^4$	0,9999
Проквиназид	20,83	288	330(33)	245(37)	$1,43\cdot 10^5$	0,9999
Прометрин	13,41	241	184(113)	226(65)	$1,18\cdot 10^5$	0,9997
Пропамокарб	7,54	58	129(4)	188 (3)	$5,09\cdot 10^5$	0,9997
Пропиконазол	20,05; 20,26	259	261(65)	191(48)	$3,88\cdot 10^4$	0,9998
Просульфокарб	13,40	128	91(97)	86(76)	$2,65\cdot 10^5$	0,9998
Протиокназол-дестео	18,26	186	188(33)	125(28)	$1,59\cdot 10^5$	0,9997

Окончание табл. 1

Вещество	ВУ	Колич. ион	Идентифик. ионы (интенсивность, %)		К	R <sup>2</sup>
			1	2		
Прохлораз	26,01	308	70(389)	180(278)	1,62·10 <sup>4</sup>	0,9995
Спироксамин	12,59; 13,34	100	72(8)	101(6)	3,39·10 <sup>5</sup>	0,9998
Тебуконазол	21,10	250	125(169)	252(33)	8,11·10 <sup>4</sup>	0,9999
Тебуфенпирад	22,35	318	171(179)	333(76)	1,36·10 <sup>5</sup>	0,9999
Тербутилазин	11,57	214	173(49)	216(35)	1,07·10 <sup>5</sup>	0,9998
Тетраконазол	14,76	336	338(34)	171(23)	1,46·10 <sup>5</sup>	0,9998
Тефлутрин	11,44	177	197(24)	141(13)	3,27·10 <sup>5</sup>	0,9998
Тиаметоксам	15,49	212	182(92)	132(407)	3,50·10 <sup>4</sup>	0,9999
Триадимефон	14,60	208	181(41)	210(30)	1,13·10 <sup>5</sup>	0,9997
Тритиконазол	23,59	235	83(119)	217(50)	7,02·10 <sup>4</sup>	0,9998
Фенбуконазол	26,92	198	129(265)	125(78)	9,93·10 <sup>4</sup>	0,9995
Феноксапроп-П-этил	24,87	288	361(54)	290(34)	1,62·10 <sup>5</sup>	0,9995
Феноксикарб	22,22	88	116(109)	186(23)	2,08·10 <sup>6</sup>	0,9984
Фенпропидин	13,28	98	99(8)	273(2)	1,06·10 <sup>6</sup>	0,9998
Фенпропиморф	14,01	128	129(8)	70(6)	6,82·10 <sup>5</sup>	0,9998
Флуазифоп-П-бутил	18,06	282	254(52)	383(32)	2,47·10 <sup>5</sup>	0,9999
Флуквинконазол	25,99	340	342(35)	108(46)	9,13·10 <sup>4</sup>	0,9994
Флуксапироксад	22,21	159	381(11)	160(7)	4,21·10 <sup>5</sup>	0,9999
Флуопиколид	20,49	209	347(47)	349(31)	1,51·10 <sup>5</sup>	0,9999
Флуопирам	15,68	173	223(36)	145(43)	1,49·10 <sup>5</sup>	0,9993
Флуороксибир-метил	20,70	209	181(111)	254(40)	2,94·10 <sup>4</sup>	0,9999
Флуорохлоридон	15,13	311	174(162)	187(146)	2,78·10 <sup>4</sup>	0,9998
Флуртамон	23,60	120	333(24)	199(27)	1,71·10 <sup>5</sup>	0,9999
Флусилазол	17,92	233	206(38)	234(20)	2,26·10 <sup>5</sup>	0,9997
Флуфенацет	14,41	211	151(228)	123(135)	1,93·10 <sup>4</sup>	0,9995
Хлорпрофам	10,13	127	213(36)	129(31)	1,76·10 <sup>5</sup>	0,9999
Хропифос-метил	12,84	286	125(72)	288(68)	6,11·10 <sup>4</sup>	0,9991
Ципродинил	15,43	224	225(62)	210(13)	3,59·10 <sup>5</sup>	0,9999
Ципроконазол	18,67	222	139(77)	83(60)	1,17·10 <sup>5</sup>	0,9996
Эпоксиконазол	21,43	192	165(42)	138(39)	1,25·10 <sup>5</sup>	0,9989

Рабочие растворы смеси пестицидов с концентрацией 0,0500; 0,100; 0,200; 0,500; 2,00; 3,00 мг·л<sup>-1</sup> для построения градуировочного графика готовили из маточного раствора смеси пестицидов с концентрацией 20 мг·л<sup>-1</sup> на экстрактах контрольных образцов анализируемой матрицы, не содержащей определяемых веществ.

В качестве реактивов использовали также ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ; ацетон и калий углекислый, ч. д. а.; натрий хлористый, х. ч. Воду деионизованную, тип 3 получали на системе подготовки воды Direct-Q 3 UV System (Millipore).

В качестве контрольных образцов использовали образцы зерна озимой пшеницы, не содержащие остаточных количеств определяемых пестицидов. Образцы зерна с определенным содержанием пестицидов готовились добавкой к контрольным образцам зерна известного количества смеси стандартов пестицидов. При изучении степени извлечения пестицидов в модельных матрицах использовали маточный раствор смеси пестицидов с концентрацией 20 мг·л<sup>-1</sup>.

**Приборы, аппаратура, посуда.** Определение концентраций пестицидов в анализируемых растворах осуществляли на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra, оснащенным автоинжектором АОС-20i, автосамплером АОС-20s (фирма Shimadzu, Киото, Япония) и ИПТ (испарителем с программируемой температурой) ОПТИС-4 (фирма ATAS GL International B. V., Эйндховен, Нидерланды). Управление инструментами проводили при помощи программного обеспечения GCMS solution и Evolution Workstation для ОПТИС-4. Инжектор оснащен стеклянным лайнером диаметром 3 мм с фриттой из пористого стекла на высоте 15 мм. Применяли кварцевую хроматографическую колонку длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и нанесенной неподвижной фазой SLB-5ms (фирма Supelco Analytical, Белле-

фонте, США) толщиной 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий газообразный марки «6.0» (99,9999%).

**Разработка методики пробоподготовки.** Разработка методики пробоподготовки зерна озимой пшеницы для определения остаточных количеств пестицидов сводилась к модификации известной методики QuEChERS [10–12, 14] с целью удешевления процедуры за счет использования более дешевых реактивов. Была введена также процедура концентрирования экстрактов, полученных из образцов зерна, путем упаривания на роторном вакуумном испарителе для возможности определения микроколичеств пестицидов в зерне на уровне ниже максимально допустимого.

Ввиду дороговизны безводного сульфата магния и сорбента PSA (привитой к силикагелю аминоэтилиминопропильной фазы), а также недостаточной эффективности ацетата и цитрата натрия, используемых в методике QuEChERS [10–12, 14] для обезвоживания ацетонитрильных экстрактов и их очистки от остаточного содержания высших карбоновых кислот, было предложено заменить их на карбонат калия. Помимо низкой стоимости,  $K_2CO_3$  является более сильным высаливателем и водоотнимающим средством, чем  $MgSO_4$ . Карбонат калия намного дешевле PSA, ацетата и цитрата натрия, а также превосходит их по способности очистки ацетонитрильных экстрактов от высших карбоновых кислот.

Следует заметить, что использование карбоната калия позволяет не только снизить себестоимость процедуры пробоподготовки, но и исключить дополнительно используемую в QuEChERS стадию очистки экстрактов с помощью сорбентов в присутствии безводного сульфата магния. В случае когда чувствительности используемого хроматографического оборудования не достаточно для определения пестицидов на регламентируемом уровне, экстракты можно сконцентрировать упариванием.

**Описание метода определения экстракции пестицидов.** Образец измельченного зерна массой 10 г помещали в центрифужную пробирку на 50 мл. Затем добавляли 10 мл воды, 25 мл ацетонитрила, закрывали пробирку завинчивающейся крышкой и интенсивно встряхивали 4 мин. Затем добавляли 10 г NaCl, 0,5 г  $K_2CO_3$  и встряхивали еще 2 мин. Пробирки центрифугировали при 3000 об./мин в течение 3 мин. Отбирали 20 мл верхнего ацетонитрильного слоя и переносили в остродонную колбу на 50 мл. Ацетонитрил упаривали до ~ 0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдували досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в остродонной колбе растворяли в 1,00 мл ацетона. Ацетоновый раствор отбирали медицинским шприцем на 2 мл, фильтровали в виалу на 1,5 мл через тefлоновый фильтр с диаметром пор 0,20 мкм и анализировали методом ГХ-МС.

**Условия хроматографирования.** Пробу объемом 2 мкл вводили в ИПТ инжектор в режиме выдува растворителя. После ввода пробы растворитель выдували при 80 °С в течение 0,5 мин при коэффициенте деления потока, равном 40. После этого клапан делителя потока закрывали и образец переносили из лайнера в хроматографическую колонку поднятием температуры до 300 °С при скорости 200 °С·мин<sup>-1</sup>. Время переноса образца составляло 4,0 мин, после чего делитель потока открывали при коэффициенте, равном 10.

Поток газа носителя (гелий газообразный марки «6.0») поддерживали при постоянной линейной скорости (35 см·с<sup>-1</sup>). Температуру термостата колонки поддерживали при 50 °С в течение 1,5 мин после ввода пробы. Затем поднимали до 180 °С при скорости 30 °С мин<sup>-1</sup>, далее до 285 °С при скорости 5 °С·мин<sup>-1</sup>. После этого температура была постоянной в течение 18, 17 мин. Линия передачи в масс-спектрометр находилась при 290 °С. Масс-спектрометрию осуществляли в режиме ионизации электронным ударом (энергия электронов составляла 70 эВ) при температуре ионного источника 250 °С. Данные получали в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) после отсечки растворителя с 6,0 до 45,0 мин. Для идентификации веществ и количественных расчетов использовали три иона. Ионы, выбранные для идентификации веществ и количественных расчетов, а также относительные интенсивности ионов и время удерживания веществ, приведены в табл. 1. Относительная интенсивность иона, по которому проводили количественные расчеты, была принята за 100 %. Для управления оборудованием и обработки результатов использовали программное обеспечение GCMS solution (фирма Shimadzu, Киото, Япония).

**Метрологическая характеристика метода.** Линейность устанавливали по зависимости сигнала детектора от концентрации пестицидов в стандартных растворах при уровнях концентрации 0,0500; 0,100; 0,200; 0,500; 2,00; 3,00 мкг·мл<sup>-1</sup> и объеме вводимой пробы 2 мкл в трехкратной повторности. Было установлено, что в диапазоне концентрации от 0,0500 до 3,00 мкг·мл<sup>-1</sup> площади пиков веществ (*S*) линейно зависели от их концентрации в растворах (*C*, мкг·мл<sup>-1</sup>) и выражались уравнением:  $S = KC$ . Значения коэффициентов *K* в данном уравнении, а также коэффициенты детерминации  $R^2$  приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, коэффициенты детерминации градуировочных зависимостей  $R^2$  превышают 0,9972, что удовлетворяют критерию линейности.

Для определения точности (степени извлечения пестицидов) и прецизионности (стандартного отклонения определения) метода были проанализированы 2 контрольных образца зерна озимой пшеницы и по 5 образцов с добавкой известного количества смеси пестицидов при 3 различных уровнях добавок (0,0100, 0,0200, 0,200 мг·кг<sup>-1</sup>). Результаты определения пестицидов при разных уровнях добавок представлены в табл. 2. Пределы обнаружения для всех исследованных пестицидов не превышали 0,01 мг·кг<sup>-1</sup>. Пределы количественного определения пестицидов находились до максимально допустимых уровней (МДУ) содержания остаточных количеств пестицидов в зерне хлебных злаков, установленных в Республике Беларусь [2] и Европейском союзе [3]. Сигнал детектора в контрольных образцах на времени выхода определяемых пестицидов не превышал 30% уровня сигнала детектора, соответствующего пределу определения (<0,003 мг·кг<sup>-1</sup>).

**Таблица 2. Средние значения степеней извлечения пестицидов из образцов зерна озимой пшеницы при уровнях добавок 0,0100; 0,0200 и 0,200 мг·кг<sup>-1</sup> (<Извл>), стандартные отклонения степеней извлечения (СО) при  $P = 0,95$  и  $n = 5$ , а также максимально допустимые уровни (МДУ) содержания пестицидов в зерне хлебных злаков**

**Table 2. Average recovery values of pesticides from winter wheat grain samples at 0.0100; 0.0200 and 0.200 mg·kg<sup>-1</sup>, spiking levels (<Rec>), the standard deviations of the recoveries (SD) at  $P = 0.95$  and  $n = 5$ , and the maximum residue levels (MPL) of pesticides in grain of cereals**

Вещество	Уровень добавки						МДУ, мг·кг <sup>-1</sup>	
	0,0100 мг·кг <sup>-1</sup>		0,0200 мг·кг <sup>-1</sup>		0,200 мг·кг <sup>-1</sup>		РБ	ЕС
	<Извл>, %	СО, %	<Извл>, %	СО, %	<Извл>, %	СО, %		
2,4-Д 2-этил-гексилловый эфир	105,8	6,9	104,6	2,4	103,1	4,1	2,0	2,0
Азоксистробин	94,3	2,7	98,8	3,8	97,7	1,6	0,5	0,5
Биксафен	112,5	3,1	114,0	3,6	104,0	1,5	0,5	0,05
Бифентрин	112,8	2,1	108,5	3,1	105,0	4,4	0,5	0,5
Боскалид	110,5	3,0	110,1	4,8	105,1	6,5	0,5	0,5
Галоксифоп-П-метил	106,5	4,3	103,8	2,4	106,8	3,8	НУ*	0,1
Гамма-цигалотрин	115,0	2,5	107,9	6,5	88,2	1,8	0,05	0,05
Диазинон	99,8	6,0	97,8	6,4	104,4	8,2	0,1	0,01
Диметахлор	103,8	4,8	99,4	4,9	105,3	6,1	НУ	0,02
Диметенамид	109,8	8,5	110,6	2,8	105,4	3,3	НУ	0,01
Диметоат	108,5	3,5	96,3	3,0	103,9	5,2	0,05	0,05
Димоксистробин	108,3	4,5	109,5	2,2	106,2	3,7	НУ	0,08
Дифеноконазол	94,5	7,6	100,4	7,0	100,4	0,8	0,08	0,1
Дифлюфеникан	104,5	2,6	102,5	2,3	106,1	3,6	0,05	0,02
Имазалил	100,3	8,4	96,0	8,0	99,1	4,3	0,1	0,05
Квизалофоп-П-тефурил	109,0	6,7	106,9	4,7	95,6	1,2	НУ	0,05
Квизалофоп-П-этил	100,0	7,9	105,9	3,9	104,3	7,5	НУ	0,05
Клоквинтосетмексил	102,8	4,9	113,3	5,2	106,9	4,5	0,1	НУ
Кломазон	101,3	5,9	100,6	4,4	104,7	6,7	НУ	0,01
Крезоксим-метил	100,0	3,5	99,0	2,0	103,4	3,6	НУ	0,08
Ленацил	108,3	4,6	104,8	3,0	103,5	4,9	НУ	0,1
Малатион	98,5	8,4	82,8	6,4	85,5	4,5	10,0	8,0
Металаксил	114,8	3,0	112,8	3,5	107,3	1,2	0,1	0,05
Метрафенон	107,0	4,8	105,4	4,1	105,1	3,4	0,5	0,07
Мефенпир-диэтил	104,0	4,2	102,6	4,5	103,4	3,7	0,5	НУ
Паклобутразол	102,3	6,5	105,6	3,0	103,2	2,6	НУ	0,02

Окончание табл. 2

Вещество	Уровень добавки						МДУ, мг·кг <sup>-1</sup>	
	0,0100 мг·кг <sup>-1</sup>		0,0200 мг·кг <sup>-1</sup>		0,200 мг·кг <sup>-1</sup>			
	<Извл>, %	СО, %	<Извл>, %	СО, %	<Извл>, %	СО, %	РБ	ЕС
Пендиметалин	93,8	3,5	93,8	3,0	105,3	4,9	0,01	0,05
Пенконазол	101,3	3,1	103,6	1,2	106,3	1,3	0,005	0,05
Пентиопирад	98,8	1,8	99,4	1,9	103,2	1,5	НУ	0,1
Пенфлуфен	100,8	4,1	111,6	4,0	107,8	2,0	НУ	НУ
Пикоксистробин	102,3	5,8	101,9	2,6	104,0	1,1	0,2	0,05
Пириметанил	105,0	3,9	103,3	3,5	106,7	5,2	НУ	0,05
Пиримифос-метил	104,5	2,9	98,4	6,1	104,2	6,3	7,0	5,0
Проквиназид	102,5	1,5	99,1	2,5	97,8	7,5	НУ	0,02
Прометрин	101,3	5,0	98,3	4,0	104,4	4,5	НУ	НУ
Пропакарб	116,8	2,6	118,0	2,3	99,2	1,9	НУ	0,01
Пропиконазол	106,9	4,8	107,8	4,7	106,2	2,3	0,1	0,05
Просульфокارب	102,5	5,4	98,8	4,6	104,0	5,7	0,05	0,01
Протиконазол-дестио	98,8	4,7	99,4	2,0	103,1	1,1	0,5	0,1
Прохлораз	97,3	7,7	91,0	7,7	89,6	2,3	2,0	0,5
Спироксамин	111,4	3,6	107,0	4,0	103,2	5,1	0,2	0,05
Тебуконазол	113,3	4,9	111,0	2,5	107,3	3,2	0,2	0,1
Тебуфенпирад	100,8	1,9	102,9	1,9	105,3	2,1	НУ	0,05
Тербутилазин	104,5	5,4	102,6	2,2	105,8	2,8	НУ	0,05
Тетраконазол	104,8	3,2	103,0	1,3	106,4	1,9	0,2	0,1
Тефлутрин	111,8	5,0	105,6	2,5	105,1	3,8	НУ	0,05
Тиаметоксам	105,5	4,4	107,6	4,1	104,6	2,2	0,05	0,05
Триадимефон	103,8	4,2	99,3	6,0	103,9	1,7	0,5	0,2
Тритиконазол	97,8	1,9	103,5	2,3	103,7	1,9	0,04	0,01
Фенбуконазол	104,8	6,2	101,1	1,9	100,5	3,3	0,2	0,1
Феноксапроп-П-этил	102,5	2,0	93,1	3,6	90,3	2,0	0,01	0,1
Феноксикарб	111,5	4,4	106,8	1,6	106,2	2,5	НУ	0,05
Фенпропидин	109,8	3,9	103,5	5,1	103,4	6,1	0,25	0,1
Фенпропиморф	103,5	4,2	101,4	4,2	103,8	5,3	0,5	0,5
Флуазифоп-П-бутил	105,5	3,1	102,9	2,7	106,5	3,9	НУ	0,1
Флуквинконазол	99,5	8,6	82,6	8,1	75,9	3,3	НУ	0,1
Флуксапироксад	103,5	6,0	105,1	6,9	106,0	3,3	НУ	0,4
Флуопиколоид	105,0	2,0	102,8	2,1	104,8	3,1	НУ	0,01
Флуопирам	93,8	2,0	93,9	2,5	102,5	3,2	0,1	0,8
Флуороксипир-мептил	112,5	4,9	99,8	5,6	106,5	2,0	0,05	0,1
Флуорохлоридон	103,3	5,3	85,8	7,6	94,6	7,1	НУ	0,1
Флуртамон	98,5	4,1	104,0	5,6	103,5	1,6	НУ	0,02
Флусилазол	107,0	4,2	102,3	1,9	104,7	1,1	0,2	0,01
Флуфенацет	103,5	2,9	90,0	5,7	97,6	4,4	НУ	0,1
Хлорпрофам	103,0	4,2	99,5	2,1	103,1	5,0	НУ	0,01
Хропирифос-метил	106,3	2,3	96,6	3,9	105,0	6,1	10,0	3,0
Ципродинил	95,8	8,6	98,8	2,9	102,5	5,7	0,5	0,5
Ципроконазол	101,0	6,1	103,0	3,3	103,5	1,9	0,05	0,1
Эпоксиконазол	114,3	2,7	112,9	3,0	108,2	5,6	0,2	0,6

Примечание. \*МДУ для данного пестицида в зерне хлебных злаков не установлен.

Из табл. 2 видно, что степень извлечения пестицидов из зерна озимой пшеницы, подготовленного по разработанной методике, находится в пределах 75,9–118,0 % для каждого уровня добавки, а среднее значение извлечения пестицидов составляет 86,0–111,8 %. Стандартные отклонения степеней извлечения пестицидов не превышали 8,6 %.

Таким образом, полученные валидационные параметры разработанной методики полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методикам определения остаточных количеств пестицидов в зернах и пищевых продуктах [20].

Разработанная методика использована для анализа 44 образцов зерна хлебных злаков на содержание остаточных количеств 18 препаративных форм пестицидов (17 действующих веществ), прошедших регистрационные испытания в Республике Беларусь в 2015 году. В результате исследований остаточные количества пестицидов были определены в 2 образцах в количестве 0,04 и 0,35 мг·кг<sup>-1</sup>. При этом превышение МДУ не наблюдалось.

**Заключение.** Таким образом, в данной работе была разработана методика определения микроколичеств 69 пестицидов в зерне озимой пшеницы. В отличие от широко распространенной методики QuEChERS, в предложенной используются более дешевые реактивы и отсутствует дополнительная процедура очистки экстрактов твердофазными сорбентами. Разработанная методика валидирована по показателям точности (степени извлечения), прецизионности (стандартного отклонения определения), линейности и позволяет совместно определять остаточные количества 69 пестицидов на уровне ниже максимально допустимого. Предложенная методика была успешно использована для анализа реальных образцов зерна зерновых культур. Изложенная процедура пробоподготовки может также найти применение и в других аналитических лабораториях, контролирующих содержание остаточных количеств пестицидов в зерне хлебных злаков.

### 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. Постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 27 сентября 2012 г. № 149: Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах / Гигиенический норматив. – Минск, 2012.
3. EU Pesticides Database. Search pesticide residues [Electronic resource] – Mode of access: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>. – Date of access: 07.07.2016.
4. МУК 4.1.2054-06. Методические указания по определению остаточных количеств прохлораза в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: утв. Роспотребнадзором 10.04.2006. – М.: Рос. гос. аграр. ун-т – МСХА им. К. А. Тимирязева; Учеб.-науч. консультац. центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов», 2006. – 9 с.
5. МУК 4.1.2068-06. Методические указания по определению остаточных количеств пендиметалина в зерне зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, растительных маслах, зеленой массе кукурузы, рисовой соломе методом газожидкостной хроматографии: утв. Роспотребнадзором 05.05.2006. – Мытищи: Федер. науч. центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана; Роспотребнадзор, 2006. – 10 с.
6. МУК 4.1.1228-03. Определение остаточных количеств спироксамина в воде, почве, зерне, зеленой массе и соломе злаковых культур, винограде методом газожидкостной хроматографии. Методические указания: утв. РФ 16.03.2003. – Санкт-Петербург: СПб. НИИ лес. хоз-ва; Всерос. НИИ защиты растений, 2003. – 11 с.
7. МУК 4.1.2903-11. Определение остаточных количеств бикафена в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания: утв. Роспотребнадзором 12.07.2011. – М.: Рос. гос. аграр. ун-т – МСХА им. К. А. Тимирязева; Учеб.-науч. консультац. центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов», 2011. – 13 с.
8. МУК 4.1.1966-05. Определение остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестию в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии. Методические указания: утв. Роспотребнадзором 21.04.2005. – Большие Вяземы : Всерос. НИИ фитопатологии, 2005. – 7 с.
9. МУК 4.1.2172-07. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания: утв. Роспотребнадзором 15.02.2007. – М.: Рос. гос. аграр. ун-т – МСХА им. К. А. Тимирязева; Учеб.-науч. консультац. центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов», 2007. – 12 с.
10. Walorczyk, S. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry / S. Walorczyk // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1165. – P. 200–212.
11. Walorczyk, S. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry. II. Improvement and extension to new analytes / S. Walorczyk // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1208. – P. 202–214.
12. Walorczyk, S. Improvement and extension to new analytes of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry revisited / S. Walorczyk, D. Drożdżyński // J. Chromatogr. A. – 2012. – Vol. 1251. – P. 219–231.
13. The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Y. Qin [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2015. – Vol. 1385. – P. 1–11.

14. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC–MS / D. I. Kolberg [et al.] // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 125. – P. 1436–1442.
15. Multi-residue Determination of Organophosphorus Pesticides and Synthetic Pyrethroids in Wheat / I. A. T Khan [et al.] // Int. J. Agri. Biol. – 2007. – Vol. 9. – P. 905–908.
16. Gas Chromatographic Multi-Residue Pesticide Determination Method for Cereal Grains / R. Uddin [et al.] // Am-Euras. J. Agric. & Environ. Sci. – 2015. – Vol. 15. – P. 1617–1624.
17. Wilkowska, A. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology / A. Wilkowska, M. Biziuk // Food Chem. – 2011. – Vol. 125. – P. 803–812.
18. Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and «dispersive solid-phase extraction» method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples / C. Diez [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1131. – P. 11–23.
19. Zayats, M. A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry / M. F. Zayats, S. M. Leschev, M. A. Zayats // Food Addit. Contam.: Part A, – 2016. – DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575. Vol. 33. – P. 1337–1345.
20. 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.

### References

1. Pleshko L. V., Khvalei O. A., Gololob T. I., Apanovich A. Iu., Boiarchuk V. E., Pesterev S. A., *Gosudarstvennyi reestr sredstv zashchity rastenii (pestitsidov) i udobrenii, razreshennykh k primeneniiu na territorii Respubliki Belarus': spravochnoe izdanie* [State Register of plant protection products (pesticides) and fertilizers allowed for use in the Republic of Belarus: a reference book], Minsk, BY, 2014.
2. “Resolution of the Ministry of Health of the Republic of Belarus No. 149 of 27.09.2012 “On the Approval of Sanitary Norms and Regulations” Requirements for the Application, Conditions of Transport and Storage of Pesticides (Plant Protection Products), Agrochemicals and Mineral Fertilizers”, Hygienic Standard “Hygienic Norms for the Content of Active Substances of Pesticides ( Plant protection products) in environmental objects, food raw materials, foodstuffs” and the recognition of some Resolution of the Chief Sanitary Doctor the Republic of Belarus and their individual structural elements””, *Natsional'nyi reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National Register of Legal Acts of the Republic of Belarus], 2012, no. 8/26455.
3. “EU Pesticides Database. Search pesticide residues”, available at: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>, (Accessed 07.07.2016).
4. MUK 4.1.2054-06. *Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu ostatochnykh kolichestv prokhlora v vode, pochve, zerne i solome zernovykh kolosovykh kul'tur metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii: utv. Rospotrebnadzorom 10.04.2006* [Methodical instructions for determining the residual amounts of prochloraz in water, soil, grain and straw of cereal crops using the method of high-performance liquid chromatography: approved by Rospotrebnadzor on 10.04.2006], “Russ. State Agrarian University - MAAA named after K.A. Timiryazev. Educational and scientific consulting center “Agroecology of pesticides and agrochemicals”, Moscow, RU, 2006.
5. MUK 4.1.2068-06. *Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu ostatochnykh kolichestv pendimetalina v zerne zernovykh kolosovykh kul'tur, risa, kukuruzy, rastitel'nykh maslakh, zelenoi masse kukuruzy, risovoi solomke metodom gazozhidkostnoi khromatografii : utv. Rospotrebnadzorom 05.05.2006* [Methodical guidelines for the determination of residual amounts of pendimethalin in grain cereal crops, rice, maize, vegetable oils, green maize, rice straws by gas liquid chromatography: approved by Rospotrebnadzor on 05.05.2006], “Federal scientific center of hygiene named after F.F. Erisman”, Mytitschi, RU, 2006.
6. MUK 4.1.1228-03. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv spiroksamina v vode, pochve, zerne, zelenoi masse i solome zlakovykh kul'tur, vinograde metodom gazozhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniia : utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF 16.03.2003* [Determination of spiroxamine residual amounts in water, soil, grain, green mass and straw of cereals, grapes by gas-liquid chromatography. Methodical instructions: approved by Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation 16.03.2003], St. Petersburg Scientific Research. Institute of Forestry; All-Russ. Scientific Research Institute of Plant Protection, St. Petersburg, RU, 2003.
7. MUK 4.1.2903-11. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv biksafena v vode, pochve, zerne i solome zernovykh kul'tur metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniia : utv. Rospotrebnadzorom 12.07.2011* [Determination of bixapten residual amounts in water, soil, grain and straw of cereal crops by high-performance liquid chromatography. Methodical instructions: approved by Rospotrebnadzor 12/07/2011], “Russ. State Agrarian University - MAAA named after K.A. Timiryazev. Educational and scientific consulting center “Agroecology of pesticides and agrochemicals”, Moscow, RU, 2011.
8. MUK 4.1.1966-05. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv protiokonazola po ego osnovnomu metabolitu protiokonazol-destio v zerne i solome zernovykh kolosovykh kul'tur metodom gazozhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniia : utv. Rospotrebnadzorom 21.04.2005* [Determination of prothioconazole residual amounts by its main metabolite, prothioconazole-desthio in grain and straw of cereal crops, by gas-liquid chromatography. Methodical instructions: approved by Rospotrebnadzor on 21.04.2005], All-Russian Research Institute of Phytopathology, The Great Vyazemy, RU, 2005.

9. MUK 4.1.2172-07. *Opredelenie ostatochnykh kolichestv tau-fluvalinata v zerne i solome zernovykh kul'tur, v iagodakh i soke vinograda, zelenoi masse pastbishchnykh trav, semenakh i masle rapsa, soi metodom kapilliarnoi gazozhidkostnoi khromatografii. Metodicheskie ukazaniia : utv. Rospotrebnadzorom 15.02.2007* [Determination of tau-fluvalinate residual amounts in grain and straw of cereals, in berries and grape juice, green mass of pasture grasses, seeds and oil of rapeseed, soybean by capillary gas-liquid chromatography. Methodical instructions: approved by Rospotrebnadzor 15.02.2007], “Russ. State Agrarian University - MAAA named after K.A. Timiryazev. Educational and scientific consulting center “Agroecology of pesticides and agrochemicals”, Moscow, RU, 2007.

10. Walorczyk S., “Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1165, no. 1–2, pp. 200–212.

11. Walorczyk S., “Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry. II. Improvement and extension to new analytes”, *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1208, pp. 202–214.

12. Walorczyk S., Drożdżyński D., “Improvement and extension to new analytes of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry revisited”, *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1251, pp. 219–231.

13. Qin Y., Zhao P., Fan S., Han Y., Li Y., Zou N., Song S., Zhang Y., Li F., Li X., Pan C., “The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 2015, vol. 1385, pp. 1–11.

14. Kolberg D. I., Prestes O. D., Adaiame M. B., Zanella R., “Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC–MS”, *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, pp. 1436–1442.

15. Khan I. A. T., Parveen Z., Ahmed R., Ahmed M., “Multi-residue Determination of Organophosphorus Pesticides and Synthetic Pyrethroids in Wheat”, *International Journal Of Agriculture And Biology*, 2007, vol. 9, pp. 905–908.

16. Uddin R., Iqbal S., Baloch P. A., Bhutto A., Ahmed A., “Gas Chromatographic Multi-Residue Pesticide Determination Method for Cereal Grains”, *American-Eurasian journal of agricultural & environmental sciences*, 2015, vol. 15, pp. 1617–1624.

17. Wilkowska A., Biziuk M., “Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology”, *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, pp. 803–812.

18. Díez C., Traag W. A., Zommer P., Marinero P., Atienza J., “Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples”, *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1131, pp. 11–23.

19. Zayats M. F., Leschev S. M., Zayats M. A., “A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry”, *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 33, no. 8, DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575. Vol. 33. – P. 1337–1345.

20. “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).

### Информация об авторах

Заяц Михаил Фёдорович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории 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 и валидация методики совместного определения остаточных количеств пестицидов в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / М. Ф. Заяц // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 51–60.

### For citation

Zayats M. F. Development and validation of the method for co-determination of pesticide residues in winter wheat grain by gas chromatography with mass spectrometric detection. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 2, pp. 51–60. (In Russian).