

УДК 543.544.5.068.7:543.51

МАТРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ АНАЛИЗЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ ВО ФРУКТАХ И ОВОЩАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КВАДРУПОЛЬ-ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Андоралов¹ А.М., Кузнецов² С.В., Афонин² М.Б.

¹ - Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

² - Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского

Для современного контроля безопасности продуктов питания используются методики, которые позволяют определять большое количество компонентов. Так для определения остаточных количеств пестицидов во фруктах и овощах часто применяются методики с использованием газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Подобные системы позволяют проводить количественное определение сразу нескольких сотен пестицидов и проводить их идентификацию по характеристическим фрагментам масс-спектра. Основной проблемой при использовании масс-спектрометрического детектирования является матричный эффект, который вызван влиянием компонентов матрицы экстрагируемые вместе с пестицидами из проб. В данной работе были предприняты попытки уменьшить влияние матрицы при анализе остаточных количеств пестицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с времяпролетным масс-спектрометром (ВЭЖХ/ВПМС).

Ключевые слова: жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, ВПМС, пестициды, матричный эффект, остаточные количества, фрукты, овощи, ЭРИ.

DOI: 10.22281/2413-9920-2017-03-01-09-17

При анализе пестицидов в количестве 50...200 веществ за одну инъекцию, а такой анализ возможен только с использованием масс-спектрометрических детекторов, с эффектом матрицы возникают большие проблемы. Имеются два варианта:

- делать калибровки на каждый тип матрицы, причем их количество может достигать до 10 за одну серию анализов (30...50 проб);
- компенсировать эффект матрицы изотопно-мечеными (внутренними) стандартными образцами пестицидов.

Оба способа являются дорогостоящими. Поэтому для получения правильных и прецизионных результатов анализа существует необходимость устранить или минимизировать матричные эффекты.

В настоящее время определение остаточных количеств пестицидов все чаще выполняются с применением пробоподготовки QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный). Экстракцию целевых компонентов в этом способе проводят ацетонитрилом в присутствии буферизирующих солей. Очистку экстрактов от липидов, жиров и белков осуществляют насыпными сорбентами Bondesil-PSA, C18, графитированной сажей, ионообменными смолами и их комбинациями [1-7]. В последнее десятилетие анализ остатков пестицидов в пищевых продуктах и кормах существенно изменился в связи с появлением масс-спектрометров нового поколения. Так, масс-спектрометры высокого разрешения, в частности времяпролетные масс-спектрометры используют все чаще для идентификации и определения органических загрязнителей [6-14]. Такие масс-спектрометры используют и для определения остаточных количеств пестицидов как в сочетании с газовой [6, 7], так и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) [8-12].

Нами в работе использовались экстракты, полученные с применением пробоподготовки QuEChERS в соответствии с методическими указаниями по определению остаточных количеств пестицидов ФР.1.31.2010.07610 «Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии» [16].

По итогам работы ФГБУ «Брянская МВЛ» был сформирован список пестицидов, которые наиболее часто встречаются в пробах овощей и фруктов. Для определения методом

ВЭЖХ-ВПМС выбрано 30 пестицидов, на которые приходится 64 % обнаруженных пестицидов за 2014-2015 гг. В основном это фунгициды и инсектициды, которые активно используются при выращивании фруктов и овощей.

Аппаратура. В работе использовали жидкостной хроматограф «UltiMate 3000» (Thermo Scientific, США) с тандемным квадруполь-времяпролетным «maXis impact» (Bruker, Германия) масс-спектрометрическим детектором. Разделение проводили на колонке (150×2,1 мм) Acclaim 120 C18 (3 мкм) (Thermo Scientific, США) в режиме градиентного элюирования подвижной фазы.

Реактивы. Использовали стандартные образцы пестицидов (Sigma-Aldrich): диазинон, диметоат, диметоморф, дифеноконазол, имазалил, имидаклоприд, крезоксим-метил, металаксил, метрибузин, метсульфурон-метил, пириметанил, пиримикарб, пиримифос-метил, пирпроксифен, пироклостробин, пропаргит, пропиканазол, прохлораз, спироksamин, тебуканазол, тиабендазол, тиофанат-метил, триасульфурон, трибенурон-метил, трифлуксистробин, феназахин, фенаримол, феноксапроп-П-этил, флутриафол, ципроканазол.

Исходные стандартные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных ацетонитрилом в день использования.

Использовали смесь для экстракции SupelTM QuE Citrate (EN) Tube 55227-U (SUPELCO) и смесь для очистки экстракта SupelTM QuE PSA (EN) Tube 55228-U (SUPELCO) по методу QuEChERS. Ацетонитрил ОСЧ (НПК «КРИОХРОМ»), метанол (Merck Millipore), формиат аммония (Fluka), муравьиная кислота (Sigma-Aldrich), изопропанол ОСЧ (АО Рехим).

Условия хроматографического разделения и детектирования. Использовали подвижную фазу: вода с содержанием 5мМ формиата аммония и 0,01 %-й муравьиной кислоты (фаза А), метанол с содержанием 5мМ формиата и 0,01 %-й муравьиной кислоты (фаза В). Градиент подвижной фазы представлен в табл. 1. Температура колонки 30°C, объем вводимой пробы 5 мкл.

Таблица 1

Градиент подвижной фазы

Время, мин	Скорость подвижной фазы, мл/мин	А, %
0,00	0,2	95
0,40	0,2	95
0,45	0,6	95
1,15	0,6	30
3,15	0,6	0
4,65	0,6	0
4,75	0,6	95
6,00	0,6	95

Тандемный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометрический детектор «maXis impact» был настроен на одновременное сканирование МС-спектров и МС/МС-спектров. При обработке данных выделяли хроматограммы характеристических ионов пестицидов с точностью ±5мДа. Молекулярный ион (для количественного анализа) выделяли из МС-спектров, а ионы-фрагменты (для идентификации) - из МС/МС-спектров с энергией фрагментации 25 эВ. При сканировании были установлены следующие оптимальные значения параметров: напряжение на щитке капилляра – 400 В, на капилляре – 1000 В, давление газа распылителя – 4 атм, поток газа осушителя азота– 3 л/мин, температура газа осушителя – 300°C, поток газа испарителя азота - 250 л/час, температура газа испарителя – 350°C, время трансфера ионов – 20...70 мкс, время задержки перед импульсом – 6 мкс. Времена удерживания и основные массы ионов определяемых пестицидов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Времена удерживания и измеряемые массы ионов пестицидов

Пестицид	Формула	Время удерживания t_R , мин	Масса иона, $[M+H]^+$ m/z	Δ , мДа	mSigma
Диазинон	$C_{12}H_{21}N_2O_5P_1S_1$	3.40	305.1083	1.7	40.4
Диметоат	$C_5H_{12}N_1O_2P_1S_2$	2.22	230.0069	0.2	15.2
Диметоморф	$C_{21}H_{22}C_{11}N_1O_4$	2.91/3.01	388.1310	-0.8	24.2
Дифенокназол	$C_{19}H_{17}Cl_2N_2O_2$	3.52	406.0720	0.5	36.5
Имазалил	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_1$	2.97	297.0556	1.8	36.6
Имидаклоприд	$C_9H_{10}C_{11}N_5O_2$	2.13	256.0596	-0.5	37.1
Крезоксим-метил	$C_{12}H_{19}N_1O_4$	3.32	314.1387	0	15.3
Металаксил	$C_{12}H_{21}N_1O_4$	2.73	280.1543	1.3	12.1
Метрибузин	$C_8H_{14}N_4O_1S_1$	2.60	215.0961	0.6	36.8
Метсульфурон-метил	$C_{14}H_{15}N_5O_5S_1$	2.36	382.0816	-1.3	12.5
Пириметанил	$C_{12}H_{12}N_2$	3.07	200.1182	0.8	11.7
Пиримикарб	$C_{11}H_{12}N_4O_2$	2.69	239.1503	-0.5	11.8
Пиримифос-метил	$C_{11}H_{20}N_2O_5P_1S_1$	3.51	306.1036	2.3	9.3
Пирипроксифен	$C_{20}H_{19}N_1O_2$	3.85	322.1438	2.1	30.4
Пироклостробин	$C_{19}H_{18}C_{11}N_2O_4$	3.41	388.1059	1.5	32.8
Пропаргит (NH4)	$C_{19}H_{29}N_1O_4S_1$	3.88	368.1890	-0.4	20.3
Пропиканазол	$C_{15}H_{17}Cl_2N_2O_2$	3.38	342.0771	-0.4	20.0
Прохлораз	$C_{15}H_{16}Cl_2N_2O_2$	3.46	376.0381	1.3	42.5
Спироксамин	$C_{18}H_{35}N_1O_2$	2.87	298.2741	-2.7	46.7
Тебуканазол	$C_{16}H_{27}C_{11}N_5O_1$	3.35	308.1524	-2.0	12.3
Тиабендазол	$C_{10}H_7N_2S_1$	2.43	202.0433	0.5	44.6
Тиофанат-метил	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	2.48	343.0529	1.5	12.3
Триасульфурон	$C_{14}H_{16}Cl_1N_5O_5S_1$	2.38	402.0633	-1.0	23.2
Трибенурон-метил	$C_{15}H_{17}N_5O_5S_1$	2.65	396.0972	0.8	16.6
Трифлуксистробин	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	3.49	409.1370	-1.7	29.0
Феназахин	$C_{20}H_{22}N_2O_1$	4.28	307.1805	1.9	40.9
Фенаримол	$C_{17}H_{17}Cl_2N_2O_1$	3.17	331.0399	0.9	49.5
Феноксапроп-П-этил	$C_{18}H_{16}Cl_1N_1O_5$	3.67	362.0790	-1.5	39.1
Флутриафол	$C_{16}H_{13}F_2N_2O_1$	2.67	302.1099	1.8	17.3
Ципроканазол	$C_{15}H_{19}C_{11}N_5O_1$	3.06/3.13	292.1211	0.9	34.9

Идентификацию пестицидов проводили с использованием программы «TargetAnalysis-1.3». Идентификационными параметрами служили время удерживания, точность массы монокриптопного иона (m/z) и mSigma (табл. 3). Важный параметр mSigma – соответствие теоретического изотопного распределения практическому. На рис. 1 представлен сгенерированный программой «IsotopePattern» масс-спектр положительных ионов для нитенпирама. Как видно из рис. 2, характер и картина форм изотопных отношений полностью совпадают. Совпадение трех идентификационных параметров в заданных диапазонах в отчете идентификации отмечается в виде +++, что соответствует высокой степени идентификации (100 % по 3-м идентификационным признакам).

Пробоподготовка. В центрифужную пробирку емкостью 50 мл вносили навеску измельченного образца массой 10.0 г, добавляли 10 мл ацетонитрила, закрывали пробирку и энергично взбалтывали в течение одной минуты. Затем вносили следующие реактивы: 4.0 г безводного сульфата магния, 1.0 г хлорида натрия, 1.0 г - натрия лимоннокислого тризамещенного двойного гидрата и 0.5 г - натрия лимоннокислого двузамещенного полуторного

Идентификационные параметры

Параметр	Установленное значение
Время удерживания, мин (табл. 2)	±0,2
Масса моноизотопа, мДа (табл. 2)	±5
Сопоставление изотопного распределения, mSigma (рис. 1)	<50

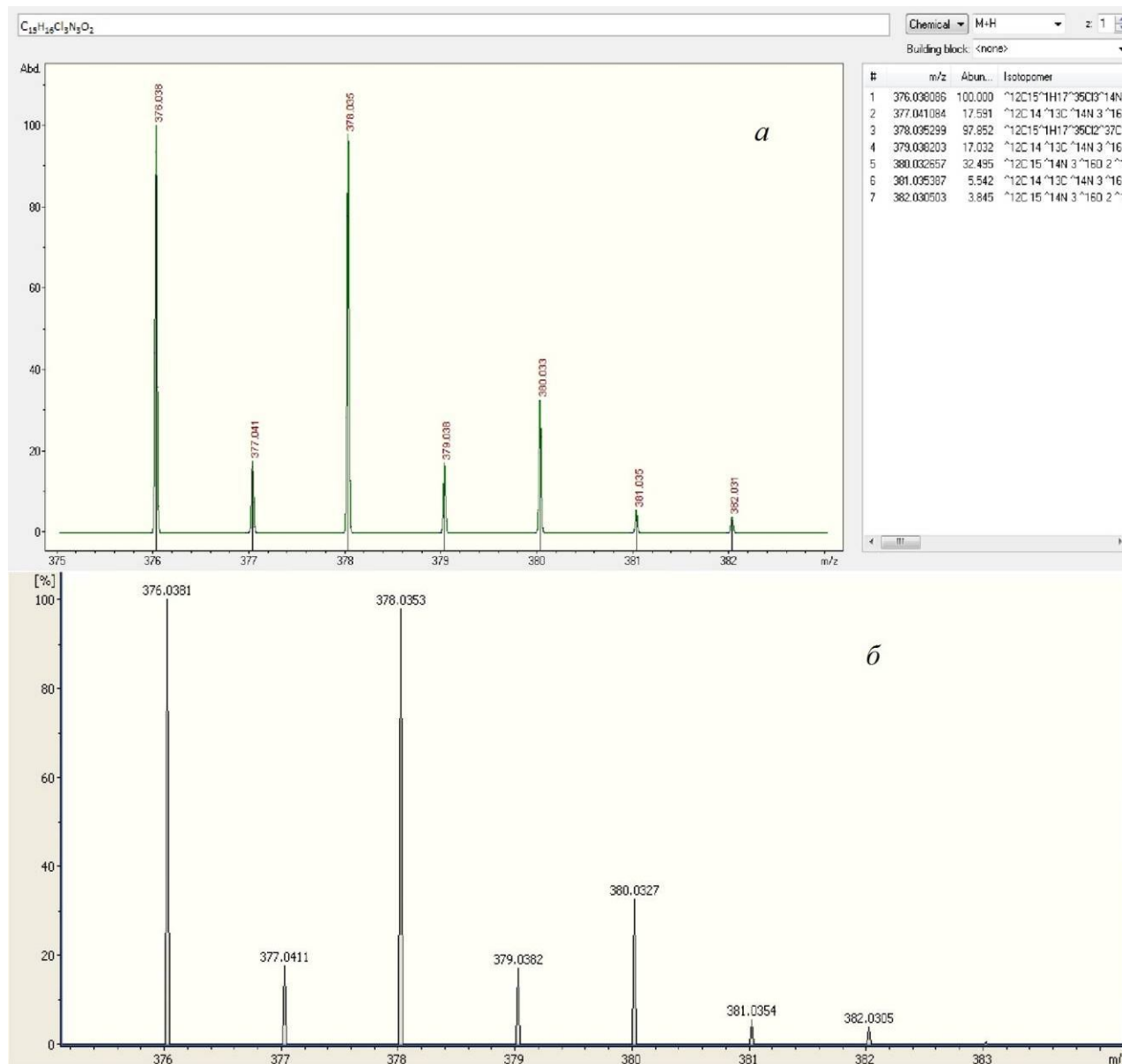


Рис.1. Масс-спектр прохлораза: а - сгенерированный программой «IsotopePattern»; б - полученный экспериментально

гидрата. После внесения реактивов взбалтывали в течение одной минуты (во избежание образования комков) и центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин, отбирали 4 мл верхней части экстракта и переносили в центрифужную пробирку емк. 15 мл, которая содержала смесь сорбента Bondesil-PSA (0.5 г) и сульфата магния (0.5 г). Содержимое пробирки энергично встряхивали в течение 30 сек и центрифугировали 5 мин при 3000 об/мин, отбирали экстракт в микрофлакон и хроматографировали

Результаты.

Матричный эффект (МЭ) рассматривали на экстрактах различных проб фруктов и овощей (айва, апельсин, виноград, грейпфрут, капуста, лук, мандарин, морковь, свекла, хур-

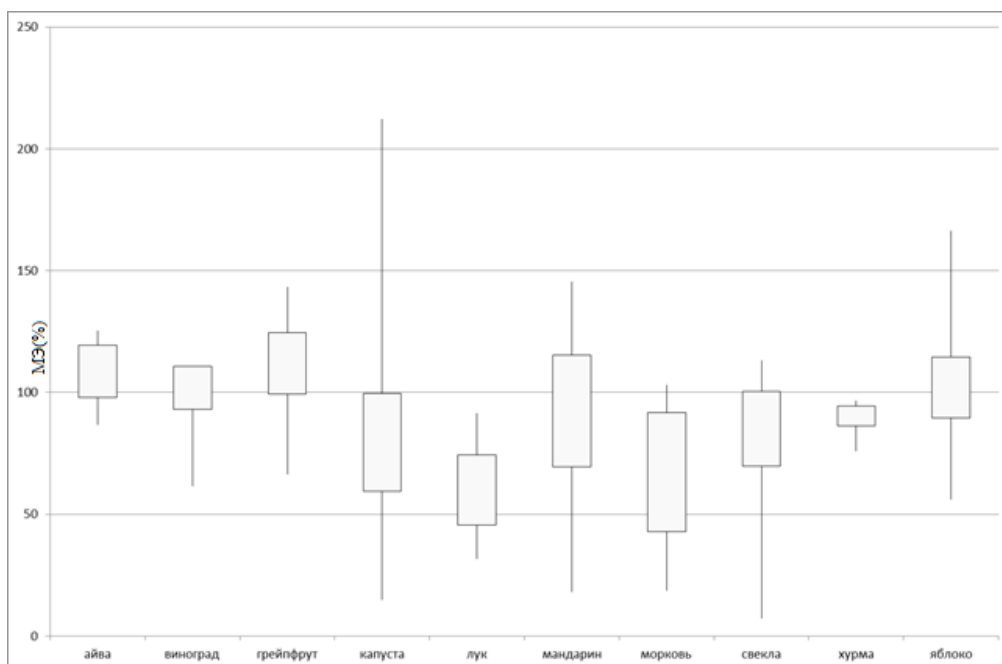


Рис. 2. Матричный эффект по различным типам матриц

ма, яблоко). Матричный эффект представлен на рис. 2 в виде графика отрезков, где осью отмечен полный диапазон всех полученных значений, а телом охвачен диапазон $MЭ_{\text{среднее}} \pm SKOMЭ$.

Матричный эффект МЭ, %, рассчитывали по формуле [17]:

$$MЭ = \frac{A_m}{A_{cm}} \times 100,$$

где A_m – площадь пика пестицида при внесении стандартного раствора в экстракт пробы в микрофлакон перед проведение хроматографического определения; A_{cm} – площадь пика пестицида в стандартном растворе той же концентрации, приготовленном на чистом растворителе.

Среднее матричное отклонение СМО, %, было рассчитано как среднее значение абсолютного отклонения от 100% для каждого пестицида из $n=30$ значений в данной матрице:

$$СМО = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} |MЭ_i - 100|.$$

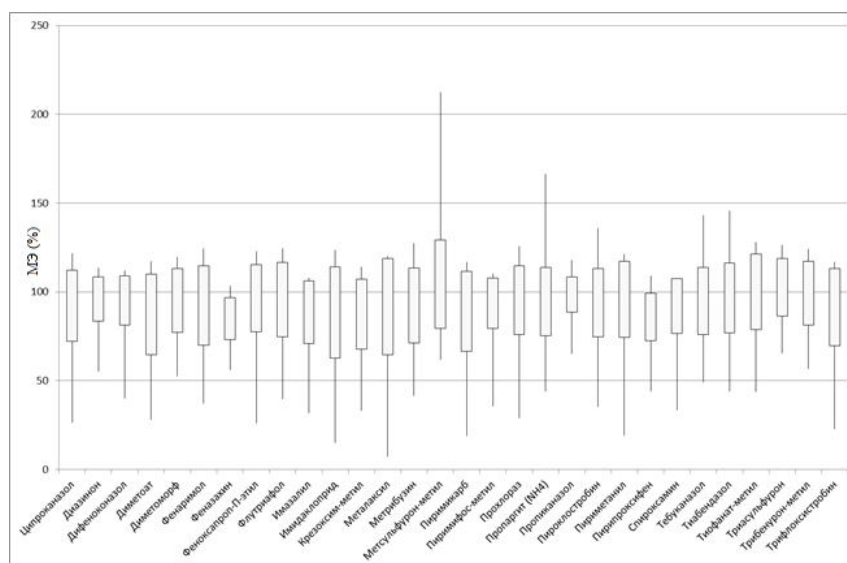


Рис. 3. Матричный эффект по каждому пестициду (распределение по всем типам матриц)

Было сделано предположение о том, что если к экстрактам добавить раствор с большим содержанием ионов, это позволит за счет общего подавления ионизации снизить матричный эффект. В экстракты было добавлено различное количество концентрированного формиатного буфера (2,5 М формиата аммония и 10% муравьиной кислоты). В качестве экстрактов брали смесь всех доступных матриц.

На рис. 4 показана зависимость среднего матричного отклонения от количества добавленного формиатного буфера к экстракту. Как видно, СМО минимально при 50% содержании, то есть при разведении экстракта буфером 1:1. При проведении подобных экспериментов с использованием деионизованной воды наблюдалась схожая картина, что связано, скорее всего, с тем, что при разведении водными растворами ацетонитрильных экстрактов некоторые компоненты матрицы выпадали в осадок, что можно было наблюдать не вооруженным взглядом. После выпадения осадка экстракты фильтровали через шприцевые мембранные фильтры с размером пор 0,2 мкм.

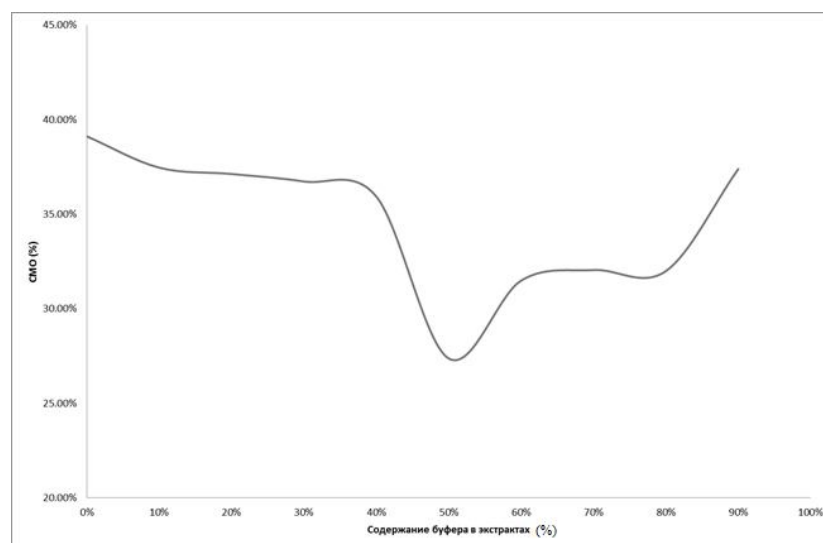


Рис. 4. Изменение среднего матричного отклонения от содержания буфера в экстракте

При более сильном разведении проб водой матричный эффект увеличивается, но также для разведения 1:1 остается значение СМО минимальным. Как видно из рис. 5, разведение водой одинаково влияет на различные типы матриц.

Устранить матричный эффект полностью или значительно снизить его влияние на количественное определение остаточных количеств пестицидов весьма непростая задача. В дальнейшем необходимо рассмотреть другие варианты пробоподготовки. Оптимизация настроек самого масс-спектрометра с целью снижения матричного влияния результатов не дала.

Список литературы:

1. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbaher D., Schenck F. J.. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce // J. AOAC Int. 86 2003. P. 412-416.
2. Lehotay S.J., Son K.A., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables // J. Chromatogr. A 2010. V. 1217. P. 2548-2560.
3. Lesueur C., Knittl P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method // Food Contr. 2008. V. 19. P. 906–914.
4. Wilkowska A., Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology // Food Chem. 2011. V. 125. P. 803–812.

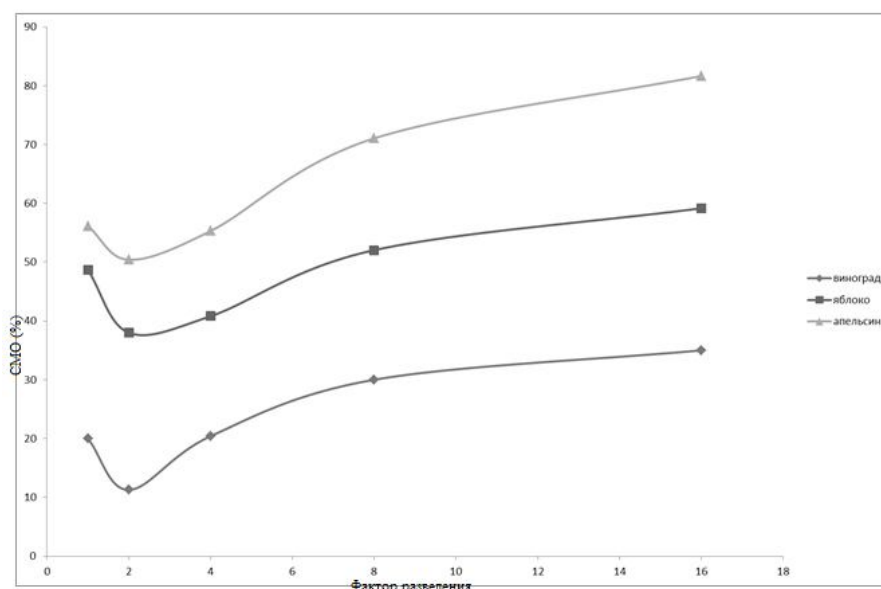


Рис. 5. Изменение среднего матричного отклонения от степени разбавления водой

5. Nguyen T.D., Yu J.E., Lee D.M., Lee G.H. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry // *Food Chem.* 2008. V.110. P. 207–213.

6. Koesukwiwat U., Sanguankaew K., Leepipatpiboon N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta* 2008. V. 626. P. 10–20.

7. Koesukwiwat U., Lehotaya S. J., Miao S., Leepipatpiboon N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A* 2010. V.1217. P. 6692–6703.

8. Koesukwiwat U., Lehotay S.J., Mastovska K., Dorweiler K.J., Leepipatpiboon N. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanuts, and doughs // *J. Agric. Food Chem.* 2010. V.58. P. 5950–5958.

9. Amadeo R. Fernandez-Alba, Juan F. Garcia-Reyes Large-scale multi-residue methods for pesticides and their degradation products in food by advanced LC-MS // *Tr. Anal. Chem.* 2008. т V. 27. P. 973-990.

10. Soler C., Pico Y. Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food // *Tr. Anal. Chem.* 2007. V. 26. P.103-115.

11. Thurman E. M., Ferrer I., Fernandez-Alba A. R. Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching: example of unknown pesticides on tomato skins // *J. Chromatogr. A.* 2005. V.1067. P.127–134.

12. Mezcua M., Malato O., Garcia-Reyes J. F., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A. R. Accurate-Mass Databases for Comprehensive Screening of Pesticide Residues in Food by Fast Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2009. V.81. P.913–929.

13. Ferrer I., Thurman E. M., Fernandez-Alba A. R. Quantitation and Accurate Mass Analysis of Pesticides in Vegetables by LC/TOF-MS // *Anal. Chem.* 2005. V.77. P. 818-2825.

14. Lacina O., Urbanova J., Poustka J., Hajslova J. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 648–659.

15. Ferrer I., Garcia-Reyes J. F., Fernandez-Alba A. Identification and quantitation of pesticides in vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 2005. V.24. P. 671-682.

16. ФР.1.31.2010.07610 «Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии». Россельхознадзор, утвержд. 12.07.2010.

17. B. K. Matuszewski, M. L. Constanzer, and C. M. Chavez-Eng Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC-MS/MS // *Anal. Chem.* 2003, V.75, P. 3019-3030.

Об авторах

Андоралов Александр Михайлович - аспирант Владимирского государственного университета имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, главный специалист-заместитель начальника Испытательной лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения «Брянская межобластная ветеринарная лаборатория», *andoralov@gmail.com*.

Кузнецов Сергей Викторович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», *passivoxid@mail.ru*.

Афонин Михаил Борисович – магистрант по направлению «Химия» ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», *ggg-gik@mail.ru*.

MATRIX EFFECT IN ANALYSIS OF PESTICIDE RESIDUES IN FRUITS AND VEGETABLES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH QUADRUPOLE - TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY

Andoralov¹ A.M., Kuznetsov² S.V., Afonin² M.B.

¹ - Vladimir State University

² - Academician I.G. Petrovskii Bryansk State University

For modern food safety control are using techniques that allow to determinate a large number of components. So for determination of pesticide residues in fruits and vegetables commonly used methods of gas and liquid chromatography with time-of-flight mass-spectrometric detection. This system allows to carry out quantitative determination several hundreds of pesticides and their identification by the characteristic fragments of the mass spectrum. The main problem when using mass spectrometric detection is a matrix effect, which is caused by the influence of matrix components extracted with pesticides from the sample. In this work, attempts have been made to reduce the influence of the matrix in the analysis of pesticide residues by high performance liquid chromatography with time of flight mass spectrometry (HPLC / TOFMS).

Keywords: *liquid chromatography, mass spectrometry, time-of-flight, pesticides, matrix effect, residues, fruits, vegetables, ESI.*

DOI: 10.22281/2413-9920-2017-03-01-09-17

References

1. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbaher D., Schenck F. J.. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. // *J. AOAC Int.* 86 2003. P. 412-416.

2. Lehotay S.J., Son K.A., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatiboon N. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables // *J. Chromatogr. A* 2010. V. 1217. P. 2548-2560.

3. Lesueur C., Knittl P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method // *Food Contr.* 2008. V. 19. P. 906–914.

4. Wilkowska A., Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology // *Food Chem.* 2011. V. 125. P. 803–812.

5. Nguyen T.D., Yu J.E., Lee D.M., Lee G.H. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry // *Food Chem.* 2008. V.110. P. 207–213.
6. Koesukwiwat U, Sanguankaew K, Leepipatpiboon N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta* 2008. V. 626. P. 10–20.
7. Koesukwiwat U., Lehotaya S. J., Miao S., Leepipatpiboon N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A* 2010. V.1217. P. 6692–6703.
8. Koesukwiwat U., Lehotay S.J., Mastovska K., Dorweiler K.J., Leepipatpiboon N. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanuts, and doughs // *J. Agric. Food Chem.* 2010. V.58. P. 5950–5958.
9. Amadeo R. Fernandez-Alba, Juan F. Garcia-Reyes Large-scale multi-residue methods for pesticides and their degradation products in food by advanced LC-MS // *Tr. Anal. Chem.* 2008.т V. 27. P. 973-990.
10. Soler C., Pico Y. Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food // *Tr. Anal. Chem.* 2007. V. 26. P.103-115.
11. Thurman E. M., Ferrer I., Fernandez-Alba A. R. Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching: example of unknown pesticides on tomato skins // *J. Chromatogr. A.* 2005. V.1067. P.127–134.
12. Mezcuca M., Malato O., Garcia-Reyes J. F., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A. R. Accurate-Mass Databases for Comprehensive Screening of Pesticide Residues in Food by Fast Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2009. V.81. P.913–929.
13. Ferrer I., Thurman E. M., Fernandez-Alba A. R. Quantitation and Accurate Mass Analysis of Pesticides in Vegetables by LC/TOF-MS // *Anal. Chem.* 2005. V.77. P. 818-2825.
14. Lacina O., Urbanova J., Poustka J., Hajslova J. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 648–659.
15. Ferrer I., Garcia-Reyes J. F., Fernandez-Alba A. Identification and quantitation of pesticides in vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 2005. V.24. P. 671-682.
16. FR.1.31.2010.07610 “Methods determination of pesticides residues in samples of vegetables, fruits, grain and soils by HPLC-MS/MS” Federal Service for Veterinary and Phytosanitary Surveillance, approved by vice president FGBU “Grain Quality Assessment Center” P. E. Puzyr’kov 12.07.2010.
17. Matuszewski B.K., Constanzer M.L., Chavez-Eng C.M. Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC-MS/MS // *Anal. Chem.* 2003, V.75, P. 3019-3030.

Authors' information

Alexander M. Andoralov – graduate student at Vladimir State University, Deputy chief at Bryansk Interregional Veterinary Laboratory, *andoralov@gmail.com*.

Sergey V. Kuznetsov - Candidate of Chemical Sciences, head of the Department at Academician I.G. Petrovskii Bryansk State University, *passivoxid@mail.ru*.

Mikhail B. Afonin - undergraduate at Academician I.G. Petrovskii Bryansk State University, *ggggik@mail.ru*.

Дата публикации
(Date of publication):
25.03.2017

