

## Анализ вещества

УДК 543.3:543.422.3

### ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

© Е. Н. Грибанов, Э. Р. Оскотская, И. В. Саунина<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2016 г.*

Описана новая универсальная методика определения фосфор- и хлорорганических пестицидов, синтетических пиретроидов и триазолов в растительных объектах — зерновых, зернобобовых и масличных культурах. Методика основана на пробоподготовке образцов по методу QuEChERS с последующей очисткой экстракта природным алюмосиликатом и определении аналитов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Правильность методики проверена методом «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05. Достоинствами предлагаемой методики являются хорошие метрологические характеристики, простота реализации, экономическая доступность и возможность замены импортных сорбционных материалов. Методика может быть использована в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности растительных объектов.

**Ключевые слова:** пестициды; химический анализ; газовая хроматография; растительные объекты; QuEChERS; масс-спектрометрическое детектирование.

Пестициды относятся к группе веществ, широко применяемых в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений. Наибольшее распространение получили фосфор- и хлорорганические пестициды, синтетические пиретроиды и триазолы [1]. Обладая такими опасными свойствами, как бластоогенность, мутагенность и тератогенность [2], эти вещества даже в следовых количествах оказывают токсическое воздействие на организм человека и животных. Необходим надежный санитарно-гигиенический контроль содержания пестицидов в растительных объектах сельскохозяйственного назначения в целях мониторинга их качества и определения безопасности для потребителя.

Для решения поставленной проблемы применяют методы хромато-масс-спектрометрии [3–5], ВЭЖХ [6–9], полярографии [10], иммуноферментного анализа [11, 12], газовой хроматографии [13, 14] и некоторые другие, основными ограничениями которых являются: невозможность определения пестицидов нескольких классов одновременно; необходимость использования больших объемов токсичных растворителей при экстракции аналитов, а также концентрированных кислот для очистки экстракта; высокая продолжительность химического анализа. Широкое распространение получил подход, основанный на одновременном определении пестицидов разных клас-

сов хроматографическими методами после пробоподготовки по методу QuEChERS [15–17]. Основным требованием для реализации данного способа является высокая чистота экстракта, обеспечиваемая путем устранения матричного эффекта, как правило, с использованием дорогостоящих импортных сорбционных материалов.

В настоящей работе рассмотрена новая методика определения фосфорорганических пестицидов (ФОП), хлорорганических пестицидов (ХОП), синтетических пиретроидов и триазолов в сельскохозяйственных растительных объектах (зерновых, зернобобовых и масличных культурах), основанная на пробоподготовке образцов по методу QuEChERS с последующей очисткой экстракта природным алюмосиликатом и определении аналитов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Все использованные в работе реактивы относятся к подгруппе чистоты хч или осч. В качестве сорбционного материала использовали природный алюмосиликат. Перед применением его истирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния. Химический и гранулометрический состав сорбента приведен в работах [18, 19]. В качестве стандартных образцов триазолов (тебуконазол, эпоксиконазол, трифлуконазол, пропиконазол), синтетических пиретроидов (бифентрин,  $\alpha$ -,  $\beta$ -циперметрин,  $\lambda$ -цигалотрин, перметрин, дельтаметрин), фосфорорганических пестицидов (фе-

<sup>1</sup> Орловский государственный университет им. И. С. Тургенева, г. Орел, Россия; e-mail: gribanovEN@gmail.com

нитроотион, хлорпирифос, диметоат, малатион, пиримифос-метил, хлорорганических пестицидов ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ГХЦГ, гексахлорбензол, ДДЕ, ДДД, ДДТ), ртутьорганических пестицидов (метилртутихлорид) использовали соответствующие ГСО.

Нами систематически изучена сорбция указанных выше пестицидов в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. В качестве растворителей выбраны системы, широко применяемые в аналитической практике для экстракции из растительных объектов: ацетон, ацетон – вода (1:1), гексан, ацетонитрил. Степени извлечения пестицидов приведены в табл. 1. Установлено, что алюмосиликат практически не сорбирует триазолы, синтетические пиретроиды, фосфорорганические и хлорорганические пестициды из ацетона и системы ацетон – вода (1:1), для пестицидов данных классов средняя степень извлечения  $\sim 5\%$ . Степень извлечения из гексана и ацетонитрила составляет в среднем 10 – 11 %, для фосфорорганических и синтетических пиретроидов достигает  $\sim 15\%$ , а для метилртутихлорида —  $\sim 95\%$ .

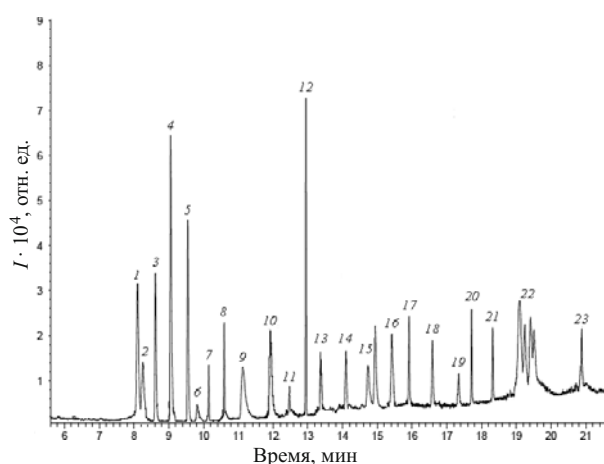
**Таблица 1.** Степень извлечения пестицидов (%) алюмосиликатом ( $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 120$  мин)

Пестицид	Растворитель			
	Ацетон – вода (1:1)	Ацетон	Гексан	Ацетонитрил
<b>Триазолы</b>				
Тебуконазол	4,61	4,60	9,00	11,60
Тритриконазол	5,00	4,03	10,40	11,62
Пропримифос	5,58	5,00	10,01	10,00
Эпоксиконазол	4,80	5,40	9,60	12,09
<b>ХОП</b>				
$\alpha$ -ГХЦГ	6,04	6,40	7,21	11,02
$\beta$ -ГХЦГ	6,38	7,67	6,86	10,49
$\gamma$ -ГХЦГ	3,60	3,60	1,60	4,60
Гексахлорбензол	3,21	2,60	0,45	4,01
ДДТ	3,63	3,42	4,02	6,00
ДДЕ	5,00	6,00	7,02	7,07
ДДД	6,00	5,34	8,07	7,60
<b>ФОП</b>				
Фенитроотион	5,00	6,03	14,86	9,62
Хлорпирифос	4,26	6,00	15,41	11,60
Диметоат	7,00	6,03	15,86	11,01
Пиримифос-метил	4,40	5,01	15,44	9,42
Малатион	3,82	6,40	14,38	10,80
<b>Ртутьорганические пестициды</b>				
Метилртутихлорид	83,21	92,34	95,12	90,25
<b>Синтетические пиретроиды</b>				
Бифентрин	4,80	5,81	8,02	12,79
Перметрин	6,03	2,63	12,23	13,80
Циперметрин	5,20	2,88	9,40	17,05
$\lambda$ -цигалотрин	4,80	3,80	7,29	14,27
Дельтаметрин	6,20	7,40	9,00	17,63
$\alpha$ -циперметрин	6,82	5,80	11,61	15,00
$\beta$ -циперметрин	5,98	7,92	12,40	16,02

В целях сокращения объема используемых органических растворителей и с учетом степени извлечения аналитов в дальнейшем для экстракции выбрали смесь ацетон:вода (1:1). Установлено, что за время контакта фаз при пробоподготовке (10 мин) средняя степень извлечения пестицидов изучаемых классов алюмосиликатом из ацетона и системы ацетон – вода (1:1) составляет 3,5 – 4,5 %.

Основными макрокомпонентами растительных объектов являются углеводы, белки, жиры и клетчатка [20]. На этапе пробоподготовки по методу QuEChERS белки удаляют путем высаливания и дальнейшего осаждения водно-ацетоновым раствором [21]. Клетчатка и растительные жиры при установленном времени экстракции системой вода – ацетон не извлекаются. Таким образом, основными макрокомпонентами растительных объектов, переходящими в экстракт и требующими удаления из него, являются углеводы, представленные крахмалом и сахарами (в основном сахарозой). Нами изучена сорбция алюмосиликатом сахарозы и крахмала из модельных растворов в системе ацетон:вода (1:1). Установлено, что степень извлечения данных веществ за 10 мин достигает 88 – 90 и 37 – 40 % соответственно.

Для определения пестицидов (синтетических пиретроидов, триазолов, ХОП, ФОП) навеску анализируемого объекта массой 100 – 150 г измельчают с помощью мельницы до состояния крупной муки. Далее в центрифужную пробирку объемом 50 мл вносят навеску образца массой 5,0 г, добавляют 20 мл смеси ацетон:вода (1:1) и энергично встряхивают в течение 1 – 2 мин. Затем вносят следующие соли: 4,0 г безвод-



Хроматограмма зерна с добавкой (1,0 мкг/мл) смеси пестицидов: 1 —  $\alpha$ -гексахлорциклогексан; 2 —  $\beta$ -гексахлорциклогексан; 3 — гексахлорбензол; 4 —  $\gamma$ -гексахлорциклогексан; 5 — диметоат; 6 — ДДД; 7 — ДДЕ; 8 — ДДТ; 9 — хлорпирифос; 10 — малатион; 11 — пирифос-метил; 12 —  $\lambda$ -цигалотрин; 13 — бифентрин; 14 — фенитроотион; 15 — перметрин; 16 — тритриконазол; 17 — тебуконазол; 18 — эпоксиконазол; 19 — пропримифос; 20 —  $\beta$ -циперметрин; 21 —  $\alpha$ -циперметрин; 22 — циперметрин; 23 — дельтаметрин (НР-5MS (30 м; 0,25 мм); гелий, 1 мл/мин;  $V_{\text{пробы}} = 1$  мкл; температурный режим см. по тексту)

ного сульфата натрия; 1,0 г хлорида натрия; 1,0 г дигидрата цитрата натрия; 0,5 г сесквигидрата гидроцитрата натрия. Смесь встряхивают на шейкере в течение 1 – 2 мин и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 мин<sup>-1</sup>, отбирают 4 мл верхней части экстракта и переносят в центрифужную пробирку, которая содержит алюмосиликат (0,4 г) и безводный сульфат натрия (0,5 г). Пробирку энергично встряхивают в течение

1 – 2 мин и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 мин<sup>-1</sup>.

Определяют аналиты методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. Объем пробы, вводимой автосемплером в инжектор хроматографа, — 1 мкл. По заранее построенному градуировочному графику находят концентрацию пестицидов в анализируемой пробе.

**Таблица 2.** Результаты определения пестицидов (введено 5 мкг/кг пестицида) в зерне, не содержащем аналитов ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Пестицид	Овес		Ячмень пивоваренный		Соя	
	Найдено, мкг/кг	R, %	Найдено, мкг/кг	R, %	Найдено, мкг/кг	R, %
α-циперметрин	4,96 ± 0,05	99	4,84 ± 0,05	97	4,33 ± 0,06	86
β-циперметрин	4,74 ± 0,04	95	4,21 ± 0,03	92	4,65 ± 0,06	93
λ-цигалотрин	5,04 ± 0,04	100	4,32 ± 0,04	86	4,62 ± 0,05	92
Перметрин	4,96 ± 0,04	99	4,74 ± 0,05	95	4,43 ± 0,04	89
Дельтаметрин	4,43 ± 0,04	88	3,58 ± 0,03	82	4,18 ± 0,05	84
Бифентрин	5,05 ± 0,04	100	4,53 ± 0,04	91	4,75 ± 0,04	95
Циперметрин	4,53 ± 0,06	91	3,89 ± 0,05	82	4,41 ± 0,06	88
Фенитроцион	4,84 ± 0,06	97	4,74 ± 0,05	95	4,80 ± 0,03	96
Диметоат	5,05 ± 0,04	100	4,74 ± 0,05	95	4,70 ± 0,04	94
Хлорпирифос	4,63 ± 0,05	93	4,42 ± 0,05	88	4,49 ± 0,05	90
Пиримифос-метил	4,74 ± 0,06	95	3,79 ± 0,04	90	4,61 ± 0,06	92
Малатион	4,53 ± 0,05	91	4,95 ± 0,04	95	4,92 ± 0,05	98
Тебуконазол	4,21 ± 0,04	84	4,11 ± 0,08	82	4,23 ± 0,07	84
Тритиконозол	4,00 ± 0,05	80	3,79 ± 0,05	76	4,11 ± 0,06	82
Пропиконазол	4,95 ± 0,05	99	4,95 ± 0,04	99	4,74 ± 0,06	95
Эпоксиконазол	4,11 ± 0,05	82	4,00 ± 0,03	80	4,32 ± 0,07	86
α-ГХЦГ	4,42 ± 0,05	88	4,21 ± 0,06	84	4,65 ± 0,05	93
β-ГХЦГ	4,84 ± 0,04	97	4,21 ± 0,05	94	4,71 ± 0,03	94
γ-ГХЦГ	4,74 ± 0,05	95	4,84 ± 0,05	97	4,53 ± 0,04	90
ДДЕ	4,21 ± 0,05	84	4,00 ± 0,05	80	4,12 ± 0,06	82
ДДД	4,63 ± 0,04	93	4,32 ± 0,03	89	4,58 ± 0,04	92
ДДТ	5,01 ± 0,03	100	4,74 ± 0,03	95	4,72 ± 0,06	94

**Таблица 3.** Результаты определения действующих веществ пестицидов в некоторых видах зернопродукции ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Наименование продукта	Определяемый пестицид	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	$s_r$
Рапс, сорт «Таврион»	Дельтаметрин	0,00	1,98 ± 0,11	0,05
		5,00	6,88 ± 0,22	0,03
Ячмень пивоваренный, сорт «Скарлет»	λ-цигалотрин	0,00	—	—
		5,00	4,85 ± 0,10	0,02
		10,00	19,27 ± 0,25	0,02
Кукуруза, сорт «Воронежская 76»	Пропиконазол	0,00	8,00 ± 0,25	0,02
		10,00	19,10 ± 0,20	0,01
	Тебуконазол	0,00	5,01 ± 0,10	0,02
		5,00	9,10 ± 0,20	0,02
	Диметоат	0,00	—	—
		2,00	2,60 ± 0,08	0,02
Перметрин	0,00	6,00 ± 0,18	0,02	
	5,00	10,10 ± 0,30	0,02	
Соя, сорт «Свапа»	Пиримифос-метил	0,00	—	—
		5,00	4,58 ± 0,32	0,05
	λ-цигалотрин	0,00	6,06 ± 0,22	0,03
		10,00	15,20 ± 0,37	0,02
α-циперметрин	0,00	—	—	
	5,00	4,88 ± 0,23	0,04	

В работе использовали газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975C, устройство для введения образца Agilent 7683B с микрошприцем Agilent G08-C6195 10 µl, капиллярную хроматографическую колонку HP-5MS (30 м; 0,25 мм). Условия хроматографирования: газ-носитель — гелий, скорость потока — 1 мл/мин; температурный режим: температура испарителя — 110 °С, нагревание от 110 до 150 °С со скоростью 15 °С/мин и далее до 295 °С со скоростью 10 °С/мин; способ ионизации — электронный удар; режим работы детектора — полное сканирование ионов (по полному ионному току) от 50 до 550 а.е.м.

На рисунке приведена типичная хроматограмма зерна с добавкой смеси пестицидов, полученная на последней стадии предлагаемого способа.

Правильность разработанной методики определения пестицидов различных классов из одной навески проверена методом «введено — найдено» с использованием образцов зерновых и масличных культур. В табл. 2 приведены результаты определения пестицидов в модельных образцах с заранее известным «нулевым» содержанием аналитов (по данным методики [22]) с добавкой 5 мкг/кг соответствующего пестицида.

В табл. 3 представлены результаты определения остаточных количеств пестицидов различных классов в некоторых видах зерновых культур.

Согласно результатам скрининга сельскохозяйственной продукции содержание в ней пестицидов не превышает установленных норм [23].

Для предлагаемой методики предел определения пестицидов исследуемых классов в среднем составляет ~0,005 мг/кг, а  $s_r$  не превышает 0,05. Таким образом, ее метрологические характеристики не уступают или превосходят, например, приведенные в работах [15, 17].

Предлагаемый способ определения пестицидов в растительных объектах, основанный на пробоподготовке образцов по методу QuEChERS с последующей очисткой экстракта природным алюмосиликатом и определении аналитов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, отличается достаточной простотой реализации, экспрессностью и хорошими метрологическими характеристиками, не требует применения дорогостоящих реактивов и импортных сорбционных материалов. Он может быть использован в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности сельскохозяйственной продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. — М.: Химия, 1987. — 712 с.
2. Федоров Л. А., Яблоков А. В. Пестициды — токсический удар по биосфере и человеку. — М.: Наука, 1999. — 462 с.

3. Navalon A., Gonzalez-Casado A., El-Khattabi R., Vilchez J. L. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry / *Analyst*. 1997. Vol. 122. N 6. P. 579 – 581.
4. Петрова Т. М., Смирнова И. М., Волгарев С. А. Определение инсектицида тиаметоксама в растительном материале и почве / *Агрохимия*. 2006. № 4. С. 84.
5. Баринаева Е. С., Бродский Е. С., Коверзанова Е. В., Усачев С. В. Определение остаточных количеств хлорсодержащих пестицидов в картофеле с помощью хромато-масс-спектрометрии / *Журн. аналит. химии*. 1995. Т. 50. № 3. С. 323.
6. Коверзанова Е. В., Баринаева Е. С., Бродский Е. С. Определение остаточного количества дельта в картофеле с помощью хромато-масс-спектрометрии / *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51. № 4. С. 431.
7. Guand-Guo Y., Rai S. K. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection / *J. Environ. Sci. Health. B*. 2004. Vol. 39. P. 737.
8. Мандич А. И., Лазич С. Д., Окреш Ш. Н., Гаал Ф. Ф. Определение инсектицида имидаклоприда в картофеле (*Solanum tuberosum* L.) и луке (*Allium cepa*) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 12. С. 1273 – 1278.
9. Rancan M., Sabatini A. G., Achilli G., Galletti G. C. Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor / *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555. P. 20 – 24.
10. Navalon A., El-Khattabi R., Gonzalez-Casado A. Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations / *Microchim. Acta*. 1999. Vol. 130. P. 261.
11. Wanatabe S., Ito S., Kamata Y., et al. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid / *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 427. P. 211 – 219.
12. Eiki W., Heesoo E., Koji B., et al. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA / *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 521. P. 45 – 51.
13. Niewiadowska A., Kiljanek T., Semeniuk S., Zmudzki J. Determination of pyrethroid residues in meat by gas chromatography with electron capture detection / *Bull. Vet. Inst. Pulawy*. 2010. Vol. 54. P. 595.
14. You J., Weston D. P., Lydy M. J. A sonication extraction method for the analysis of pyrethroid, organophosphate, and organochlorine pesticides from sediment by gas chromatography with electron-capture detection / *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2004. Vol. 47. P. 141.
15. Амелин В. Г., Лаврухин Д. К., Третьяков А. В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция при определении гербицидов производных мочевины в природных водах методом ВЭЖХ / *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 9. С. 908 – 916.
16. Большаков Д. С., Амелин В. Г., Третьяков А. В. Определение полярных пестицидов в почве методом мицеллярной электрокинетической хроматографии с использованием пробоподготовки QuEChERS / *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 1. С. 94 – 103.
17. Anastassiades M., Lehota S. J., Stajnbaher D., Schenk F. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/portioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticides residues in produce / *J. AOAC Internat.* 2003. Vol. 86. P. 412 – 431.
18. Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Свенский С. И. Определение гранулометрического состава цеолита седиментационным методом / *Уч. зап. Орловского гос. ун-та. Сер. Естеств., техн. и мед. науки*. 2013. № 3(53). С. 121.
19. Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р. Элементный состав цеолита хотынецкого месторождения по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии / *Уч. зап. Орловского гос. ун-та. Сер.: Естеств., техн. и мед. науки*. 2012. № 6(50). С. 90.
20. Посыпанов Г. С., Долгодворов В. Е., Жеруков Б. Х. и др. Растениеводство. — М.: КолосС, 2007. — 612 с.
21. Скоупс Р. Методы очистки белков: пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 358 с.
22. ФР.1.31.2010.07610. Количественный химический анализ продукции растительного происхождения и почв. Методика измерений остаточных количеств пестицидов в пробах овощей, фруктов, зерна и почв методом хромато-масс-спектрометрии.
23. Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна».



## REFERENCES

1. **Melnikov N. N.** Pesticides. Chemistry, technology and application. — Moscow: Khimiya, 1987. — 712 p. [in Russian].
2. **Fedorov L. A., Yablokov A. V.** Pesticides — toxic attack on the biosphere and man. — Moscow: Nauka, 1999. — 462 p. [in Russian].
3. **Navalon A., Gonzalez-Casado A., El-Khattabi R., Vilchez J. L.** Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry / *Analyst*. 1997. Vol. 122. N 6. P. 579 – 581.
4. **Petrova T. M., Smirnova I. M., Volgarev S. A.** Determination of insecticide thiamethoxam in plant material and soil / *Agrokhimiya*. 2006. N 4. P. 84 [in Russian].
5. **Barinova E. S., Brodskii E. S., Koverzanova E. V., Usachev S. V.** Determination of residual amounts of chlorine-containing pesticides in potatoes by chromatography-mass spectrometry / *Zh. Analit. Khimii*. 1995. Vol. 50. N 3. P. 323 [in Russian].
6. **Koverzanova E. V., Barinova E. S., Brodskii E. S.** Determination of the residual amount of decis in potatoes by chromatography-mass spectrometry / *Zh. Analit. Khimii*. 1996. Vol. 51. N 4. P. 431 [in Russian].
7. **Guand-Guo Y., Rai S. K.** Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection / *J. Environ. Sci. Health B*. 2004. Vol. 39. P. 737.
8. **Mandich A. I., Lazich S. D., Okresh Sh. N., Gaal F. F.** Determination of the insecticide imidacloprid in potato (*Solanum + uberosum* L.) and onion (*Allium cepa*) by high-performance liquid chromatography with diode-array detection / *Zh. Analit. Khimii*. 2005. Vol. 60. N 12. P. 1273 – 1278 [in Russian].
9. **Rancan M., Sabatini A. G., Achilli G., Galletti G. C.** Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor / *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555. P. 20 – 24.
10. **Navalon A., El-Khattabi R., Gonzalez-Casado A.** Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations / *Microchim. Acta*. 1999. Vol. 130. P. 261.
11. **Wanatabe S., Ito S., Kamata Y., et al.** Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid / *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 427. P. 211 – 219.
12. **Eiki W., Heesoo E., Koji B., et al.** Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA / *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 521. P. 45 – 51.
13. **Niewiadowska A., Kiljanek T., Semeniuk S., Zmudzki J.** Determination of pyrethroid residues in meat by gas chromatography with electron capture detection / *Bull. Vet. Inst. Pulawy*. 2010. Vol. 54. P. 595.
14. **You J., Weston D. P., Lydy M. J.** A sonication extraction method for the analysis of pyrethroid, organophosphate, and organochlorine pesticides from sediment by gas chromatography with electron-capture detection / *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2004. Vol. 47. P. 141.
15. **Amelin V. G., Lavrukhin D. K., Tretyakov A. V.** Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of herbicides of urea derivatives family in natural waters by HPLC / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 9. P. 822 – 830.
16. **Bolshakov D. S., Amelin V. G., Tretyakov A. V.** Determination of polar pesticides in soil by micellar electrokinetic chromatography using QuEChERS sample preparation / *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69. N 1. P. 89 – 97.
17. **Anastassiades M., Lehota S. J., Stajnbaher D., Schenk F.** Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/portioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticides residues in produce / *J. AOAC Internat.* 2003. Vol. 86. P. 412 – 431.
18. **Gribanov E. N., Oskotskaya É. R., Svenskii S. I.** Determination of the granulometric composition of zeolite by sedimentation method / *Uch. Zap. Orlov. Gos. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Med. Nauki*. 2013. N 3(53). P. 121 [in Russian].
19. **Gribanov E. N., Oskotskaya É. R.** Elemental composition of the Khotynets deposit zeolite according to energy dispersive X-ray spectroscopy / *Uch. Zap. Orlov. Gos. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Med. Nauki*. 2012. N 6(50). P. 90.
20. **Posypanov G. S., Dolgodvorov V. E., Zherukov B. Kh., et al.** Crop. — Moscow: KolosS, 2007. — 612 p. [in Russian].
21. **Scopes R.** Protein purification methods. — Moscow: Mir, 1985. — 358 p. [Russian translation].
22. FR.1.31.2010.07610. Quantitative chemical analysis of plant products and soil. Methods of measurement of pesticide residues in samples of vegetables, fruits, grains and soil by gas chromatography-mass spectrometry [in Russian].
23. Technical Regulations of the Customs Union TR CU 015/2011. “On grain security” [in Russian].