

© Попова А.Ю., Ракитский В.Н., Федорова Н.Е., Липкина Л.И., Ларькина М.В., Соболев Д.Н., Брагина И.В., Гарбузова А.А., 2018

УДК 613.6.02:543.064

ФИПРОНИЛ: ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

А.Ю. Попова¹, В.Н. Ракитский², Н.Е. Федорова², Л.И. Липкина²,
М.В. Ларькина², Д.Н. Соболев², И.В. Брагина³, А.А. Гарбузова⁴

¹ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Минздрава России, ул. Беломорская, 19/38, г. Москва, 125445, Россия

²ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, ул. Семашко, 2, г. Мытищи, 141014, Россия

³Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Вадковский пер., 18, стр. 5, 7, г. Москва, 127994, Россия

⁴ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора, Варшавское шоссе, 19А, г. Москва, 117105, Россия

Представлена аналитическая методика определения фипронила и метаболита фипронил-сульфона в яйцах, продуктах яичных сухих пищевых (меланж, яичный белок), мясе и субпродуктах птицы, основанная на применении газовой хроматографии с двумя системами детектирования: электрозахватный детектор (ГХ-ЭЗД) и масс-селективный (ГХ-МСД). Использовано два способа пробоподготовки: согласно первому – вещества экстрагируют смесью ацетон-ацетонитрил, аликвоту экстракта очищают адсорбционной хроматографией на силикагеле и флорисиле. Второй способ включает извлечение аналитов ацетонитрилом, содержащим 1 % уксусной кислоты, в присутствии $MgSO_4$ и $NaCl$, очистку дисперсионной твердофазной экстракцией с применением смеси сорбентов на основе первично-вторичного амина, октадецилсилана и графитизированной сажи. Нижний предел количественного определения: 0,002–0,005 мг/кг. Полнота извлечения – 82–104 %, СКО повторяемости – 5,9–13,0 %.

Ключевые слова: фипронил; пищевые продукты; остаточные количества; газовая хроматография.

A.Yu. Popova, V.N. Rakitskiy N.E. Fedorova, L.I. Lipkina, M.V. Lar'kina, D.N. Sobolev, I.V. Bragina, A.A. Garbuzova □ **FIPRONIL: CHEMICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF FOOD PRODUCTS SAFETY** □ Russian Medical Academy of Continuing Professional Education of the Ministry of Healthcare of Russia, 19/38, Belomorskaja str., Moscow, 125445, Russia; Federal Scientific Center of Hygiene named after F. Erisman of Rospotrebnadzor, 2, Semashko str., Mytishchi, 141014, Russia; Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, 18/5 and 7, Vadkovskiy per., Moscow, 127994, Russia; Federal Center of Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 19A, Varshavskoe shosse, Moscow, 117105, Russia.

This work describes the development of the analytical methodology for determining fipronil and metabolite of a fipronil-sulfone residues in eggs, products egg dry food (eggs powder), meat, offal of a poultry by gas chromatography with two detecting systems: electron-capture detection (GC-ECD) and mass spectrometry (GC-MS). Two approaches of sample preparation are presented: it agrees to the first - substances extract mix acetone acetonitrile, clear an aliquot of extract the adsorptive chromatography on silica gel and the florisil. The second approach includes extraction of analytes the acetonitrile containing 1% of acetic acid in the presence of $MgSO_4$ and $NaCl$, cleaning with dispersive solid-phase extraction with use of mix of sorbents (C18, PSA, GCB). LOQ: 0,002–0,005 mg/kg, recovery – 82–104 %, RSD repeatability – 5,9–13,0 %.

Key words: fipronil; foodstuffs; residues; GC.

Фипронил, 5-амино-1-(2,6-дихлор- α,α,α -трифтор-*n*-толил)-4-трифтометил-сульфинил-пирозол-3-карбонитрил – высокоактивный инсектицид широкого спектра действия из группы фенилпиразолов. Действующее вещество блокирует рецепторы насекомых и членистоногих, нарушает передачу нервных импульсов, что приводит к параличу и гибели паразитов. Препараты на его основе применяются как для защиты растений (в посевах пшеницы, ячменя и посадках картофеля и т. д.), так и для обработки животных от блох, клещей и других паразитов. Фипронил согласно гигиенической классификации пестицидов по степени опасности СанПиН 1.2.2584–10 [2] относится к высоко опасным соединениям по острой пероральной, дермаль-

ной и ингаляционной токсичности (2-й класс опасности). Допустимая суточная доза вещества составляет 0,0002 мг/кг массы тела [1].

В августе 2017 года в средствах массовой информации появились сообщения об обнаружении остаточных количеств фипронила в ряде партий куриных яиц в странах Евросоюза [7]. По информации Федерального института оценки риска Германии (BFR), максимальные концентрации фипронила в яйцах по разным странам Евросоюза варьировали от 0,45 до 1,2 мг/кг [8]. Выполненные в дальнейшем мониторинговые исследования выявили инсектицид в яичном порошке и других продуктах, содержащих яйцо, а также в курятине.

Остановившись на метаболизме фипронила в организме животных, следует отметить, что

он включает 3 направления: восстановление до сульфида, окисление до сульфона и гидролиз до амида (рис. 1).

Исследования на крысах показали, что большая часть оральной дозы фипронила (45–75 %) выводится с калом, в то время как экскреция с мочой составляет 4–25 %. После получения однократной оральной дозы наиболее высокие концентрации фипронила обнаружены в пищеводе, желудочно-кишечном тракте, жировой ткани и надпочечниках, средние – в мышцах, сердце, головном мозге, крови из сердца. Радиоактивные остатки выводятся относительно медленно. Показано, что после перорального введения меченного ¹⁴C фипронила наибольшее содержание радиоактивных остатков в тканях (преимущественно в жировой) отмечается через 7 дней. Остатки представлены в основном действующим веществом и метаболитом фипронил-сульфоном. Остаточные количества действующего вещества/метаболитов выявлены в молоке и тканях животных. При этом продукт окисления фипронил-сульфон является главным и часто единственным метаболитом в тканях птицы и яйцах [9].

Аналитические методы определения остаточных количеств фипронила достаточно широко представлены в научной литературе, они преимущественно касаются объектов окружающей среды (вода, почва), фруктов, овощей, меда и т. д. Анализ фипронила выполняют главным образом с применением газовой хроматографии с селективным, в частности электронозахватным, детектором [11, 15, 17] и масс-спектрометрическим детектором [11, 12, 14, 16], представлена и жидкостная хроматография [10], в том числе тандемная жидкостная масс-спектрометрия [13]. Существующие официальные методы контроля фипронила (с учетом метаболитов), относящиеся к определению веществ в

воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, картофеле, пастбищных травах, семенах подсолнечника и сои, зерне кукурузы, растительных маслах, основаны на применении газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором [3–5].

Цель исследования – разработка газохроматографического метода определения остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в продуктах яичных сухих пищевых (меланж, белок), яйцах, мясе и субпродуктах птицы.

Материалы и методы. *Объекты исследования.* В качестве объектов исследования использовали случайно выбранные образцы яиц, яичного порошка (меланж, пастеризованный яичный белок), мяса и некоторых видов субпродуктов птицы (печень, почки), сухих смесей для изготовления бисквитов и хлебобулочных изделий, приобретенных на потребительском рынке.

Реактивы и материалы. Использованы аналитические стандартные образцы фипронила (содержание основного компонента 99,6 %) и фипронил-сульфона (содержание основного компонента 98,9 %) фирмы Sigma-Aldrich (номера по каталогу соответственно 46451 и 32333), вода, уксусная кислота, ацетон, ацетонитрил квалификации для ВЭЖХ фирмы Panreac (Испания). При пробоподготовке применяли оригинальную смесь солей для экстракции (Agilent Bond Elut., кат. № 5982-5550), смесь сорбентов для дисперсионной твердофазной экстракции в полипропиленовой пробирке на 2 см³ (кат. № 5982-5421), а также силикагель 60 нейтральный для колоночной хроматографии (размер частиц 63–200 меш), флорисил активный для колоночной хроматографии (размер частиц 60–100 меш) фирмы Panreac (Испания).

Основные растворы аналитических стандартов (100 мкг/см³), а также рабочие калибровочные растворы смеси фипронила и фипронил-сульфона приготовлены в ацетоне, диапазон концентраций растворов для калибровки 0,005; 0,01; 0,02; 0,025 и 0,05 мкг/см³ (при использовании ДЭЗ) и 0,002; 0,005; 0,01; 0,02 и 0,05 мкг/см³ (при использовании МСД).

Для приготовления модельных проб с внесением вещества использован раствор в ацетоне, содержащий смесь фипронила и фипронил-сульфона в концентрации 1,0 мкг/см³.

Пробоподготовка образцов. **Способ 1.** Образец продуктов яичных сухих пищевых, взбитых яиц, измельченного мяса или субпродуктов птицы массой 25 г экстрагировали 100 см³ 30 % раствора ацетона в ацетонитриле (перемешивание вручную 1 мин, выдерживание на ультразвуковой бане 15 с, встряхивание на механическом встряхивателе 15 мин).

Яйца, мясо и субпродукты были предварительно заморожены. Затем пробу помещали на 1 ч в морозильную камеру (температура –12...–18 °С). Рас-

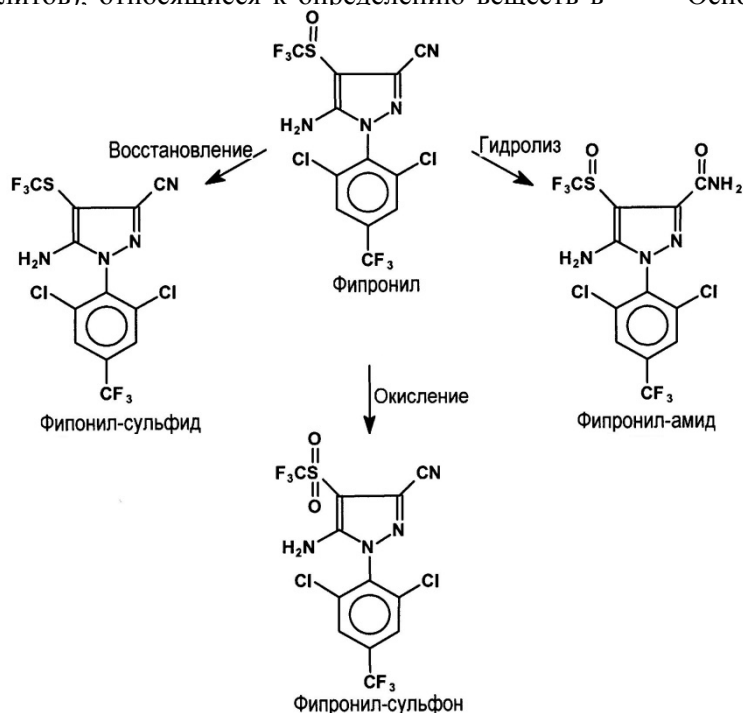


Рис. 1. Метаболизм фипронила в организме животных

твор фильтровали через двойной фильтр средней плотности, промывая осадок на фильтре дополнительно 30 см³ 30 % раствора ацетона в ацетонитриле. Доводили объем объединенного экстракта до 150 см³ ацетонитрилом. Аликвоту экстракта объемом 6 см³ наносили на стеклянную колонку (25 см*12 мм) для препаративной хроматографии, содержащую 2 г флорисила, 2 г силикагеля и 6 г безводного сульфата натрия, предварительно промытую ацетоном, затем ацетонитрилом (порциями по 25 см³). Элюирование веществ с колонки выполняли 75 см³ ацетонитрила, после упаривания пробы сухой остаток растворяли в 1,0 см³ ацетона.

Способ 2. Образец продуктов яичных сухих пищевых, взбитых яиц, измельченного мяса или субпродуктов птицы массой 10 г помещали в центрифужную полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см³, пробы яиц, мяса и субпродуктов предварительно замораживали, помещая на 10–15 мин в морозильную камеру при температуре –12...–18 °С. Добавляли в 10 см³ раствора уксусной кислоты (0,1 %) в ацетонитриле, в пробу меланжа вносили 10 см³ бидистиллированной воды, в пробу порошка яичного белка – 15 см³ бидистиллированной воды, экстрагировали в присутствии смеси солей для экстракции (4 г MgSO₄, 1 г NaCl), интенсивно встряхивая в течение 1 мин. Затем пробу помещали на 10–15 мин в морозильную камеру, центрифугировали в течение 5 мин (4 000 оборотов/мин), аликвоту надосадочной жидкости (1,5–1,8 см³) очищали с применением дисперсионной твердофазной экстракции с помощью набора сорбентов, содержащего первичный-вторичный амин, октадецилсилан и графитизированную сажу, помещенных в пробирку на 2 см³. После интенсивного встряхивания и последующего центрифугирования (4 000 оборотов/мин) отбирали аликвоту для анализа.

Условия хроматографирования. Количественную идентификацию фипронила и фипронил-сульфона выполняли с применением газовых хроматографов «Кристалл 2000М» с электрозахватным детектором (ЭЗД) и «Agilent 7890В» с масс-селективным детектором 5977А (МСД). Использованы капиллярные колонки DB-1701 (30 м*0,25 мм*0,25 мкм), температура детектора (ДЭЗ) – 280 °С, испарителя – 260 °С. Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 180 °С (3 мин), нагрев по 10 градусов в минуту до 250 °С (6 мин), нагрев по 25 градусов в минуту до 270 °С (2 мин), хроматографируемый объем 2 мм³, ориентировочное время удерживания: фипронила – 10,59 мин, фипронил-сульфона – 12,31 мин; а также HP-5MS UI (30 м*0,25 мм*0,25 мкм). Температура детектора (МСД) – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С, испарителя – 270 °С. Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 100 °С (1 мин), нагрев по 15 градусов в минуту до 220 °С (5 мин), нагрев по 20 градусов в минуту до 270 °С (3 мин), хроматографируемый объем – 1 мм³; ориентировочное время удерживания: фипронила – 11,35 мин, фипронил-сульфона – 13,12 мин.

Для МСД-идентификации был использован режим регистрации индивидуальных ионов (SIM), ионы (отношение масса/заряд): фипронил – 367 (количественный расчет), 255, 213;

фипронил-сульфон – 383 (количественный расчет), 255, 452.

Линейный диапазон детектирования: 0,01–0,1 нг (ДЭЗ), 0,002–0,05 нг (МСД).

Обработка результатов анализа. Содержание фипронила с учетом его метаболита фипронил-сульфона (в эквиваленте фипронила) в пробе (X , мг/кг) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(A + B \cdot K) \cdot V \cdot C}{m}, \text{ где} \quad (1)$$

A – концентрация фипронила, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³.

B – концентрация фипронил-сульфона, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³.

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³; $V = 1,0$ см³ (способ 1) и $V = 10$ см³ (способ 2).

m – масса анализируемого образца, г.

C – коэффициент пересчета, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятой для анализа, $C = 25$ (способ 1), $C = 1$ (способ 2).

K – коэффициент пересчета содержания фипронил-сульфона на эквивалент фипронила по соотношению молекулярных масс ($K = 0,96$).

Результаты исследования. Разработанная методика определения остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона включает 2 альтернативных способа пробоподготовки: традиционную классическую схему (способ 1), основанную на экстракции образцов смесью органических растворителей с последующей очисткой аликвоты экстракта с применением препаративной адсорбционной хроматографии на колонке, заполненной смесью сорбентов (силикагеля и флорисила), концентрировании элюата. Способ 2 базируется на современной технологии пробоподготовки QuEChERS (Quick – быстро, Easy – просто, Cheap – дешево, Effective – эффективно, Rugged – надежно, Safe – безопасно) [6]. Способ лишен таких недостатков традиционных методов пробоподготовки, как длительность процедуры извлечения, использование опасных растворителей, и радикально упрощает анализ остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах. Включение в процедуру пробоподготовки, предусмотренную QuEChERS, 2-этапного вымораживания образца позволило освободиться от мешающего влияния коэкстрактивных веществ.

Сочетание альтернативных методов детектирования позволяет доказать, что наблюдаемые на хроматограмме сигналы обусловлены именно исследуемыми анализами, что способствует получению надежных результатов. Иногда положительные находки при электрозахватном детектировании связаны с присутствием посторонних ингредиентов матричной основы образцов, растворителей, материалов, используемых в исследовании. В этой связи в разработанную методику измерений для обеспечения достоверности результатов включен масс-селективный детектор (метод подтверждения).

При использовании для идентификации детектора электронного захвата зависимость интенсивности сигнала от содержания веществ

в растворе линейна в диапазоне концентраций 0,005–0,05 мкг/см³ (коэффициент корреляции более 0,999), что соответствует диапазону определяемых содержаний в яйцах, продуктах яичных сухих пищевых, мясе и субпродуктах птицы – 0,005–0,05 мг/кг. Среднее квадратичное отклонение повтрянности варьирует от 5,9 до 7,7 %, полнота извлечения – 82–91 %.

При масс-спектрометрическом детектировании зависимость интенсивности сигнала от содержания веществ в растворе линейна в диапазоне концентраций 0,002–0,05 мкг/см³ (коэффициент корреляции более 0,9987), что соответствует диапазону определяемых содержаний в яйцах, продуктах яичных сухих пищевых, мясе и субпродуктах птицы 0,002–0,05 мг/кг. Среднее квадратичное отклонение повтрянности варьирует от 8,0 до 13,0 %, полнота извлечения – 87–104 %.

Показатели качества методики (в виде характеристики погрешности и ее составляющих) оценены на основе статистической обработки экспериментальных данных, полученных по результатам исследования модельных проб продуктов с внесением фипронила и фипронил-сульфона на 4 уровнях: 0,005, 0,01, 0,02 и 0,05 мг/кг (ДЭЗ) и 0,002, 0,004, 0,01 и 0,02 мг/кг (МСД). На рис. 2 представлена репрезентативная ГХ-МС хроматограмма образца меланжа с внесением 0,01 мг/кг фипронила и фипронил-сульфона.

С применением разработанной методики были исследованы 35 образцов яиц, меланжа, порошка яичного белка, сухих смесей для изготовления бисквитов и хлебулочных изделий,

мяса, печени и почек птицы, приобретенных на потребительском рынке, из них 18 проб импортируемой продукции. Установленные в образцах уровни фипронила, составляющие диапазон величин от менее 0,002 мг/кг до 0,057 мг/кг, обусловлены присутствием метаболита фипронил-сульфона, содержание которого выражено в эквиваленте действующего вещества.

Выводы:

1. Разработана методика определения фипронила и его основного метаболита фипронил-сульфона, основанная на капиллярной газожидкостной хроматографии с электронозахватным и масс-спектрометрическим детектированием, включающая традиционную классическую схему пробоподготовки, а также процедуру QuEChERS, обеспечивающая нижний предел измерения 0,002–0,005 мг/кг.

2. Альтернативные способы пробоподготовки и газохроматографического измерения расширяют аналитические возможности контроля инсектицида в сложных матрицах, делают доступным определение остаточных количеств действующего вещества и его метаболита широкому кругу аналитических лабораторий.

3. Методические указания «Определение остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в продуктах яичных сухих пищевых, яйцах, мясе и субпродуктах птицы методом капиллярной газожидкостной хроматографии» утверждены в установленном порядке 05.10.2017 (МУК 4.1.3489/1–17), имеют Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № РОСС RU.0001.310430/0026.09.17.

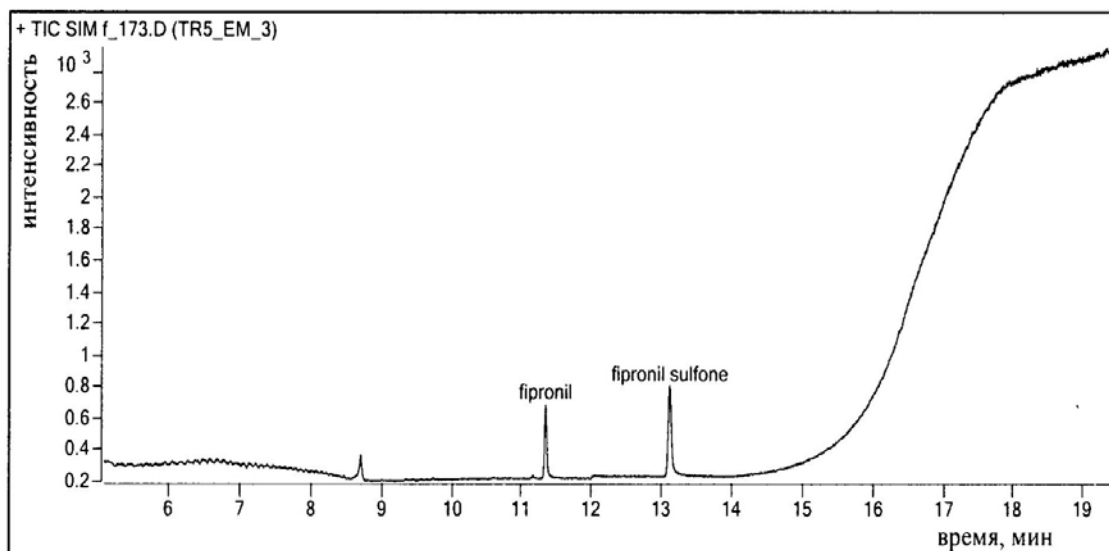


Рис. 2. ГХ-МС хроматограмма образца меланжа с внесением 0,01 мг/кг фипронила и фипронил-сульфона

ЛИТЕРАТУРА
(п. 6–17 см. References)

1. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень): ГН 1.2.3111–13. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014. 131 с.
2. Гигиенические требования к безопасности процессов испытаний, хранения, перевозки, реализации, применения, обезвреживания и утилизации пестицидов и агрохимикатов: СанПиН 1.2.2584–10 (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 2 марта 2010 года № 17). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 71 с.

3. Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1970–05 (утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 21.04.2005) // Определение остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции: Сборник методических указаний. 196 с. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. 9 с.
4. Определение остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в воде, почве, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК

- 4.1.1400–03 (утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 24.06.2003) // Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. 56 с. Вып. 3. Ч. 4. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 11 с.
5. Определение остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, бобах сои, зерне кукурузы, семенах подсолнечника и растительном масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3409–16 (утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 29.12.2016). М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017. 18 с.

REFERENCES

- Gigienicheskie normativy sodержaniya pesticidov v objektah okružhajushchej sredy (perechen'): GN 1.2.3111–13 [Hygienic standards for pesticide content in environmental facilities (list): GN 1.2.3111–13]. Moscow: Federal'nyj centr gigeny i epidemiologii Rospotrebnadzora Publ., 2014, 131 p. (In Russ.)
- Gigienicheskie trebovaniya k bezopasnosti processov ispytaniy, khraneniya, perevozki, realizacii, primeneniya, obezvrezhivaniya i utilizacii pesticidov i agrohimikatov: SanPiN 1.2.2584–10 (utv. postanovleniem Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha Rossijskoj Federacii ot 2 marta 2010 goda № 17) [Hygienic requirements to safety of testing, storage, transportation, realization, application, neutralization and utilization of pesticides and agrochemicals. SanPiN 1.2.2584–10 (approved by resolution of the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation of 2 March 2010, no. 17)]. Moscow: Federal'nyj centr gigeny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2010, 71 p. (In Russ.)
- Opređenje ostatochnykh količestv fipronila i ego metabolitov (MB 46513, MB 45950, MB 46136) v zelenoj masse pastbishchnykh trav metodom gazozhidkostnoj hromatografii: MUK 4.1.1970–05 (utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom Rossijskoj Federacii 21.04.2005) [Determination of residues of fipronil and its metabolites (MB 46513, MB 45950, MB 46136) in green material of pasturable herbs by gas-liquid chromatography. MUK 4.1.1970–05 (approved by the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation 21.04.2005)]. Opređenje ostatochnykh količestv himicheskikh veshchestv v objektakh okružhajushchej sredy, atmosfernom vozdukh, vozdukh rabochej zony i sel'skokhozjajstvennoj produkcii: Sbornik metodicheskikh ukazaniy, 196 p. Moscow: Federal'nyj centr gigeny i epidemiologii Rospotrebnadzora Publ., 2007, 9 p. (In Russ.)
- Opređenje ostatochnykh količestv fipronila i ego metabolita fipronil-sul'fona v vode, pochve, klubnjakh kartofelja, zerne i solome zernovykh kolosovykh kul'tur metodom gazozhidkostnoj hromatografii: MUK 4.1.1400–03 (utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom Rossijskoj Federatsii 24.06.2003) [Determination of residual amounts of fipronil and its metabolite fipronil-sulfone in water, soil, potato tubers, grain and straw of cereal crops by gas-liquid chromatography: MUK 4.1.1400–03 (approved by the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation 24.06.2003)]. Opređenje ostatochnykh količestv pesticidov v pishchevykh produktakh, sel'skokhozjajstvennom syr'e i objektakh okružhajushchej sredy: Sbornik metodicheskikh ukazaniy, 56 p., issue 3, part 4. Moscow: Federal'nyj centr gigeny i epidemiologii Rospotrebnadzora Publ., 2006, 11 p. (In Russ.)
- Opređenje ostatochnykh količestv fipronila i ego metabolita fipronil-sul'fona v zelenoj masse, bobakh soi, zerne kukuruzy, semenakh podsolnechnika i rastitel'nom masle metodom gazozhidkostnoj hromatografii: MUK 4.1.3409–16 (utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom Rossijskoj Federatsii 29.12.2016) [Determination of residual amounts of fipronil and its metabolite fipronil-sulfone in the green mass, soybeans, corn, sunflower seeds and vegetable oil by gas-liquid chromatography: MUK 4.1.3409–16 (approved by the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation 29.12.2016)]. Moscow: Federal'naja sluzhba po nadzoru v sfere zashchity prav potrebitel'j i blagopoluchija cheloveka, 2017, 18 p. (In Russ.)
- Anastassiades M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and «dispersive solid-phase extraction» for the determination of pesticide residues in produce / M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher [et al.] // *J. AOAC Int.* 2003. Vol. 86. P. 412–431.
- Fipronil egg scandal: What we know. Available at: <http://www.bbc.com/news/world-europe-40878381>. Accessed 07.03.2018.
- Fipronil. Environmental Fate and Ecological Effects Assessment and Characterization for Section 18 Registration of In-Furrow Applications to Rutabaga and Turnips. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY WASHINGTON. August 31, 2005. Available at: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129121_31-Aug-05_a.pdf. Accessed 07.03.2018.
- Fipronil in foods containing eggs: Estimations of maximum tolerable daily consumption. BfR Communication no. 019/2017 of 10 August 2017. Available at: <http://www.bfr.bund.de/cm/349/fipronil-in-foods-containing-eggs-estimations-of-maximum-tolerable-daily-consumption.pdf>. Accessed 07.03.2018.
- Hadjmohammadi M.R. et al. Determination of Fipronil Residue in Soil and Water in the Rice Fields in North of Iran by RP-HPLC Method / M.R. Hadjmohammadi, S.M. Nikou, K. Kamel // *Acta Chim. Slov.* 2006. Vol. 53. P. 517–520.
- Jiménez J.J. et al. Comparative study of sample preparation procedures to determine fipronil in pollen by gas chromatography with mass spectrometric and electron capture detection / J.J. Jiménez, J.L. Bernal, M.J. del nozal [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1146. P. 8–16.
- Kaur R. et al. Analytical method for determination of fipronil and its metabolites in vegetables using the QuEChERS method and gas chromatography/mass spectrometry / R. Kaur, K. Mandal, R. Kumar, B. Singh // *J. AOAC Int.* 2015. Vol. 98 (2). P. 464–471.
- Li M. et al. Determination and Dissipation of Fipronil and Its Metabolites in Peanut and Soil / M. Li, P. Li, L. Wang [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2015. Vol. 63 (18). P. 4435–4443.
- Morzycka B. Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography / *J. Chromatogr. A.* 2002. Vol. 982. P. 267–273.
- Pei Z. et al. Dynamics of fipronil residue in vegetable-field ecosystem / Z. Pei, L. Yitong, L. Baofeng [et al.] // *Chemosphere.* 2004. Vol. 57. P. 1691–1696.
- Vilchez J.L. et al. Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / J.L. Vilchez, A. Prieto, L. Araujo [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2001. Vol. 919 (1). P. 215–221.
- Zhou Y. et al. Determination of fipronil and its metabolites in tea by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry / Y. Zhou, D. Xu, D. Chen [et al.] // *Chinese Journal of Chromatography.* 2011. Vol. 29. no. 7. P. 656–661.

Контактная информация:

Федорова Наталия Евгеньевна, доктор биологических наук, заведующий отделом аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора тел.: +7 (495) 586-12-76, e-mail: analyt1@yandex.ru

Contact information:

Fedorova Natalia, Doctor of Biological Sciences, Head of Analytical Control Methods Department of the Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of Rospotrebnadzor phone: +7 (495) 586-12-76, e-mail: analyt1@yandex.ru