

© Коллектив авторов, 2021

УДК 669.018:613.2

Современные методические подходы к пробоподготовке пищевых продуктов и растительного сырья для элементного анализа

Н.Е. Федорова¹, М.В. Егорова^{1,2}, А.С. Родионов¹¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, ул. Семашко, д. 2, Московская обл., г.п. Мытищи, 141014, Российская Федерация²ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Минздрава России, ул. Баррикадная, д. 2/1, стр. 1, г. Москва, 125993, Российская Федерация

Резюме

Введение. Наиболее широкое распространение в сельскохозяйственной практике в качестве средств защиты растений от болезней получили различные соединения меди. С гигиенических позиций интерес представляет информация об избыточном накоплении меди в растениях за счет применения конкретной препаративной формы медьсодержащего пестицида.

Цель работы состояла в оценке возможности повышения достоверности результатов при анализе низких уровней остаточных количеств медьсодержащего пестицида в образцах яблок пламенным атомно-абсорбционным методом при использовании спектрометра высокого разрешения и разработанных подходов к пробоподготовке растительной продукции.

Материалы и методы. В ходе работы произведен анализ 30 образцов яблок, отобранных в трех различных почвенно-климатических зонах методами атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной и электротермической атомизацией. Произведена валидация обоих методов на 10 образцах с внесением меди на уровнях 1–5 нижнего предела количественного определения. Выполнен статистический расчет на основе простого теста Стьюдента для оценки значимости различий между результатами измерений с использованием пламенной и электротермической техники. Для уточнения возможности сравнения двух выборок использована оценка однородности дисперсий с помощью критерия Фишера.

Результаты. Использование методов криоизмельчения и микроволнового разложения в микроволновом реакторе в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром высокого разрешения с источником излучения сплошного спектра показали уменьшение разброса, снижение предела обнаружения и улучшение показателя повторяемости при анализе параллельных образцов. Результаты статистических расчетов подтвердили однородность дисперсий выборок данных, полученных для электротермической и пламенной техник, что дало основание для проведения теста Стьюдента. Тест Стьюдента показал незначительные различия между результатами измерений, полученных для метода атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной и метода с электротермической атомизацией.

Заключение. Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод, что разработанный подход в сочетании с высокочувствительным оборудованием позволяет значительно снизить предел определения и разброс результатов.

Ключевые слова: медьсодержащие пестициды, растительная продукция, атомно-абсорбционная спектроскопия, микроволновая минерализация.

Для цитирования: Федорова Н.Е., Егорова М.В., Родионов А.С. Современные методические подходы к пробоподготовке пищевых продуктов и растительного сырья для элементного анализа // Здоровье населения и среда обитания. 2021. Т. 29. № 8. С. 48–54. doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2021-29-8-48-54>

Сведения об авторах:

Федорова Наталья Евгеньевна – д-р биол. наук, заведующая отделом аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; e-mail: fedorovane@fferismana.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>.

✉ **Егорова** Марина Валентиновна – канд. биол. наук, старший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; доцент кафедры гигиены ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Минздрава России; e-mail: analyt1@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7452-9885>.

Родионов Александр Сергеевич – младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; e-mail: rodionovas@fferismana.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0552-0174>.

Информация о вкладе авторов: Егорова М.В. и Федорова Н.Е. – концепция и дизайн исследования, взяли на себя ответственность за целостность всех частей рукописи и отредактировали её; Родионов А.С. – сбор, обработка и статистический анализ данных, написание рукописи, обзор литературы.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья получена: 09.08.21 / Принята к публикации: 19.08.21 / Опубликовано: 31.08.21

Modern Methodological Approaches to Sample Preparation for the Determination of Trace Elements in Food Products and Plant Raw Materials

Natalia E. Fedorova,¹ Marina V. Egorova,^{1,2} Alexander S. Rodionov¹¹F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, 2 Semashko Street, Mytishchi, Moscow Region, 141014, Russian Federation²Russian Medical Academy of Continuous Professional Education, Bldg 1, 2/1 Barrikadnaya Street, Moscow, 125993, Russian Federation

Summary

Introduction. Various copper compounds are most widely used as plant protection agents in agriculture. From a hygienic point of view, information on excessive accumulation of copper in plants related to the use of a specific formulation of copper-containing pesticides is of interest.

Our objective was to assess feasibility of increasing statistical significance of results of determining low residue levels of a copper-containing pesticide in apple samples by flame atomic absorption spectrometry using a high-resolution spectrometer in combination with developed approaches to sample preparation of plant-based foods, including homogenization with dry ice and microwave mineralization.

Materials and methods: We analyzed 30 samples of apples collected in three different agro-climatic zones by flame atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. Both methods were validated on 10

samples with added copper at levels 1-5 of the lower limit of quantitation. A statistical calculation was performed based on a simple Student's test to assess the significance of differences between the results of measurements by flame and electrothermal techniques. Homogeneity of variances was estimated using the Fisher test to clarify the possibility of comparing two data sets. **Results:** The use of a technique of cryo-grinding and microwave decomposition in a microwave reactor in combination with a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry demonstrated a decrease in scattering and the limit of detection and better repeatability in the analysis of parallel samples. Results of statistical calculations confirmed the homogeneity of variances in data samples obtained for electrothermal and flame techniques, and the further Student's t-test showed insignificant differences between the results of measurements obtained by FAAS and ET-AAS.

Conclusion: Our findings prove that modern methods of sample preparation in combination with highly sensitive equipment allow a significant reduction in the limit of detection and scattering of test results.

Keywords: copper pesticides, plant-based foods, atomic absorption spectrometry, microwave mineralization.

For citation: Fedorova NE, Egorova MV, Rodionov AS. Modern methodological approaches to sample preparation for the determination of trace elements in food products and plant raw materials. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2021; 29(8):48–54. (In Russ.) doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2021-29-8-48-54>

Author information:

Natalia E. Fedorova, Dr. Sci. (Biol.), Head of the Department of Analytical Control Methods, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; e-mail: fedorovane@ferisman.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>.

✉ Marina V. Egorova, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Department of Analytical Control Methods, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; e-mail: analyt1@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7452-9885>.

Alexander S. Rodionov, Junior Researcher, Department of Analytical Control Methods, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; e-mail: rodionovas@ferisman.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0552-0174>.

Author contributions: Egorova M.V. and Fedorova N.E. developed the concept and design of the research, took responsibility for the integrity of all parts of the manuscript and edited it; Rodionov A.S. did data collection, processing, and statistical analysis, wrote the manuscript, and did a literature review.

Funding information: The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Received: August 9, 2021 / Accepted: August 19, 2021 / Published: August 31, 2021

Введение. Одним из ключевых направлений совершенствования сельского хозяйства является разработка эффективных средств защиты растений, отпугивающих или убивающих чужеродные организмы, помогая сохранить урожай [1]. Первые систематизированные исследования по разработке методов использования химических веществ в сельском хозяйстве начались еще в XIX веке с применения в защитных целях соединений мышьяка.

Первое протравливание семян с использованием ртутьорганических соединений в начале XX века в Германии способствовало росту использования веществ, содержащих тяжелые металлы, в качестве средств защиты растений [2]. Пестициды, содержащие в качестве действующего вещества тяжелые металлы, делятся на два основных подкласса: органические и неорганические.

К органическим пестицидам относят ртуть- и оловоорганические соединения. При этом использование ртутьорганических веществ строго ограничено в большинстве стран вследствие их высокой токсичности. Их применение возможно только при обработке семян от бактериальных и грибковых заболеваний. Оловоорганические пестициды позиционируются как фунгициды, бактерициды и акарициды [3], могут применяться в качестве антисептиков, однако тоже подлежат строгому контролю из-за высокой вредности. Особенным подклассом неорганических пестицидов, содержащих металлы, являются нанопестициды на основе частиц серебра, обладающие антимикробным эффектом. Однако их поведение в окружающей среде малоизучено, поэтому в настоящее время препараты этого класса не нашли широкого применения.

Наиболее часто сейчас в качестве средств защиты растений используются различные соединения меди. Они являются востребованными при борьбе с такими заболеваниями, как мучнистая роса, монолиоз, бактериоз и т. д. [4]. Пестициды, производимые на основе меди, обладают контактным действием и обычно наносятся до начала прорастания спор патогенов, так как эффективны только на поверхности растений [5]. Соединения меди вызывают денатурацию белка грибов и, соответственно, гибель микроорганизмов. Наибольшую

распространенность получили препараты на основе сульфата, гидроксида и оксихлорида меди [6, 7]. Препараты на основе меди могут обладать местным раздражающим действием, однако при этом ее сложно отнести к токсичным элементам.

Медь является необходимым элементом, входящим в состав гормонов, витаминов, ферментов, участвующим во множестве биохимических процессов. Недостаток меди может приводить к нарушениям гемоглобинообразования, угнетению сердечной деятельности, потере прочности костей, нарушениям обмена липидов. При этом повышенные концентрации меди в организме тоже несут за собой неблагоприятные последствия, в число которых входят расстройства нервной системы, ухудшение функции почек и печени, анемия и т. д. [7–9]. Медь является кофактором супероксиддисмутазы – фермента, участвующего в процессе перекисного окисления липидов [10]. Соответственно, избыток или недостаток этого микроэлемента может приводить к недостаточной или избыточной нейтрализации активных форм кислорода.

Активность накопления меди в организме зависит от различных факторов. Например, абсорбция меди усиливается при приеме животного белка. Также абсорбция ионов меди значительно интенсивнее происходит из солей (сульфатов, хлоридов и т. д.) [11].

При проведении гигиенических исследований интерес представляет информация об избыточном накоплении меди в растениях именно за счет применения конкретной препаративной формы медьсодержащего пестицида.

Традиционным методом контроля за содержанием металлов в растениях является метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) как наиболее удобный, точный и экспрессный в отношении указанных объектов [12]. При этом аналитическая задача измерения содержания меди в объектах растительного происхождения сводится в основном к переводу образца в раствор и непосредственно анализу. Следует отметить, что вывод о повышенных содержаниях аналита, обусловленных обработкой агрохимическими препаратами, делается косвенно, на основании различий в содержании элемента в опытных

и контрольных образцах. В качестве контрольных обычно выступают образцы, отобранные с участков, не подвергавшихся обработке.

Однако интерпретация полученных результатов может сильно осложняться за счет неоднородности структуры разлагаемого образца, находящей отражение в увеличении разброса при анализе параллельных проб, снижающей достоверность получаемых результатов.

Проблема гетерогенности образцов в действующих нормативно-методических документах решается за счет измельчения пробы в ступке после ее предварительного высушивания. Процедура позволяет добиться измельчения пробы, однако при попытке гомогенизации образцов с высоким содержанием влаги или при наличии других осложняющих факторов — семян в составе, плотной кожуры, необходимости увеличения массы навески и т. д. — метод может потребовать больших временных и физических усилий, при этом высокой степени гомогенности, вероятнее всего, достичь не удастся [13].

В качестве одного из способов решения указанных проблем, сравнительно недавно нашедшего применение при решении химико-аналитических задач, предлагается метод измельчения с твердым диоксидом углерода при помощи куттера. Метод криогомогенизации позволяет получить пробу высокой однородности, с размером частиц от 1 до 56 мкм всего за 5–6 минут [14], при этом масса измельчаемого образца зависит только от размера емкости используемого оборудования.

Еще большие возможности для улучшения показателя повторяемости при анализе образцов открывает применение современного оборудования при проведении разложения образцов. В настоящее время многие лаборатории переходят на использование систем микроволновой пробоподготовки, упростивших классические методы мокрого и сухого озоления [15], использовавшиеся при разложении проб. Микроволновой метод отличается простотой, экспрессностью, отсутствием перекрестной контаминации образцов и большей безопасностью для оператора. Новой ступенью в производстве микроволновых систем стали микроволновые реакторы [16]. Их неоспоримым преимуществом является возможность разложения за один цикл различных матриц разной массы. В таких системах вместо защитных кожухов используется инертный газ, нагнетаемый под высоким давлением в камеру реактора. Благодаря такому решению удается работать с более высокими давлениями и температурой.

Как было указано, для анализа образцов растительной продукции на содержание тяжелых металлов используется метод атомной абсорбции, реализующийся в двух техниках — пламенной и электротермической (ЭТА). Из-за необходимости работать с относительно низкими концентрациями веществ предпочтительнее использовать метод электротермической атомизации как наиболее чувствительный. Однако к недостаткам этого метода можно отнести его высокую стоимость и значительно большее время анализа, по сравнению с методами пламенной ААС. Теоретически сниже-

ние пределов обнаружения для пламенной техники возможно за счет использования новых методов детектирования и коррекции фона в современных атомно-абсорбционных спектрометрах высокого разрешения [17, 18]. В таких приборах используется пиксельный полупроводниковый детектор [19], обладающий более высокой чувствительностью по сравнению со стандартными фотоэлектронными умножителями. Преимуществом таких детекторов является возможность регулирования количества пикселей при детектировании: изменяя число оценочных пикселей, возможно влиять на чувствительность метода. Ставший доступным при использовании источников излучения сплошного спектра в сочетании с полупроводниковыми (CCD) детекторами метод коррекции фона по измерению интенсивности поглощения на длинах волн, располагающихся рядом с атомными линиями поглощения, также позволяет снизить пределы обнаружения.

Целью исследования являлась оценка возможности получения достоверных результатов при анализе низких уровней остаточных количеств медьсодержащего пестицида в образцах яблок пламенным атомно-абсорбционным методом при использовании спектрометра высокого разрешения и разработанных подходов к пробоподготовке растительной продукции.

В ходе исследования предполагалось провести предварительную подготовку образцов яблок, включающую гомогенизацию с сухим льдом и последующую минерализацию в микроволновом реакторе и анализ образцов методами электротермической и пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Значимость отличий между результатами анализа двумя различными техниками устанавливалась на основании простого теста Стьюдента, а также сравнения характеристик прецизионности, полученных для пламенного и электротермического методов измерения меди в образцах яблок, рассчитанных на основе валидационных тестов.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выступали образцы листьев и плодов яблок, отобранных после обработки препаратом на основе сульфата меди трехосновного. Обработка яблок проведена в период вегетации в трех различных почвенно-климатических зонах¹. Включение в исследование образцов из разных почвенно-климатических зон обусловлено необходимостью учета различий в естественных содержаниях меди в зависимости от типов почв и климатических факторов. Отбор проб осуществлен несколько раз, параллельно отбирались и контрольные образцы [20].

Гомогенизация образцов выполнена с помощью куттера Robot Coupe R10 с емкостью рабочей чаши 11,5 л и скоростью вращения до 3000 об./мин. В чашу загружали всю пробу (масса проб составляла 300 г), туда же помещали сухой лед в соотношении 2 : 1 по отношению к объему пробы и измельчали в течение 5 минут. В качестве хладагента используется сухой лед².

Микроволновая минерализация образцов выполнена при помощи системы микроволнового

¹ Методические указания по регистрационным испытаниям пестицидов в части биологической эффективности. Утв. научно-техническим советом (секция земледелия и растениеводства) Министерства сельского хозяйства Российской Федерации (протокол № 15 от 16.11.2018). М.: Минсельхоз России, 2018. URL: <https://mcs.gov.ru/upload/iblock/9a8/9a8fd716c8005c1d266df1e7908ed222.pdf>

² ГОСТ 12162–77 «Двуокись углерода твердая. Технические условия». М.: Издательство стандартов, 1995. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200018944>

разложения реакторного типа Milestone ULTRAWave ECR по стандартной программе для разложения фруктов и овощей. В качестве реагента для разложения использовали 5 см³ азотной кислоты. Для приготовления базового раствора для микроволнового реактора использовали 130 см³ деионизированной воды и 5 см³ азотной кислоты высокой степени чистоты. Для получения деионизированной воды I класса чистоты использована система очистки воды проточного типа Milli-Q Integral 5.

Условия минерализации и изменение температуры и давления в ходе процесса представлены на рисунке.

По окончании процесса разложения к образцам добавляли по 1 см³ перекиси водорода, затем штатив с пробирками для разложения помещали на ультразвуковую баню на 15 мин для ускорения процесса дегазации. Прозрачные образцы минерализата переводили в полипропиленовые пробирки на 50 см³ и доводили до метки ультразвуковой деионизированной водой.

Условия измерений. При проведении измерений концентрации меди в образцах растительной продукции использован атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения ContrAA 800 D. В качестве источника внешнего излучения использована ксеноновая короткодуговая лампа сплошного спектра.

Измерения в режиме электротермической атомизации проводились при следующих условиях. Используемая длина волны — 327,3960 нм, учет неселективного поглощения осуществлялся с помощью измерения поглощения на длине волны вблизи атомной линии поглощения. Измерения проводились при использовании 3 оценочных пикселей. Ввод пробы осуществляли автоматически в кювету, объем вводимой пробы — 20 мкл. Температурный режим ЭТА: высушивание — 20 секунд при температуре 80 °С, 20 секунд при температуре 90 °С, 10 секунд при температуре 110 °С, озоление — 20 секунд при температуре 350 °С и 10 секунд при температуре 800 °С, атомизация — 4 секунды при температуре 2150 °С, отжиг — 4 секунды при температуре 2450 °С.

Измерения в режиме пламени проводили на длине волны 324,7540 нм, учет неселективного поглощения осуществлялся с помощью измерения поглощения на длине волны вблизи атомной линии поглощения. Измерения проводились при использовании 7 оценочных пикселей. Ввод пробы осуществляли с помощью пламенного автодозатора. Для атомизации пробы использовалось пламя ацетилен-воздух, при этом объемный расход ацетилена составил 50 дм³/ч, расход окислителя — 75 дм³/ч.

Все необходимые расчеты и статистический анализ проведены с использованием стандартной программы Excel в среде Windows 10 Professional.

Результаты. Итоги оценки значимости различий между результатами измерений концентрации меди сульфата трехосновного в образцах растительной продукции представлены в табл. 1.

Результаты, полученные при валидации пламенного и электротермического методов атомно-абсорбционного определения меди в образцах яблок, представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов. Анализируя полученные в процессе статистических расчетов результаты, можно сделать вывод, что значение эмпирически рассчитанного критерия Стьюдента во всех трех почвенно-климатических зонах ниже табличных значений при уровне доверительной вероятности 95 %, что свидетельствует о незначимости различий между результатами измерений, полученных методами пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Обращает на себя внимание значительный разброс результатов, обусловленный естественной разницей для различных районов произрастания и различных климатических зон. Однако результат проведения теста однородности дисперсией с помощью критерия Фишера показал, что результаты можно сравнивать (эмпирическое значение критерия Фишера для I почвенно-климатической зоны составило 1,160; II почвенно-климатической зоны — 1,099; III почвенно-климатической зоны — 1,562; табличное значение критерия Фишера при (n-1) = 9; p = 0,95 составляет 3,1).

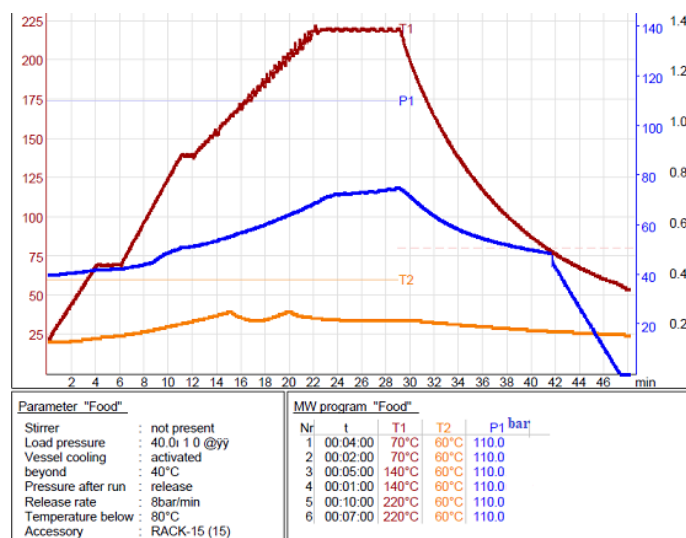


Рисунок. Условия минерализации (ось Y — температура, °С; ось X — время, мин.) T1 — температура в сосуде для минерализации; T2 — температура стенки реактора; P1 — давление в сосуде для минерализации

Figure. Sample mineralization conditions (Y — axis — temperature, °C; X — axis — time, min.). T1 is the temperature in the mineralization vessel; T2 is the temperature of the reactor wall; P1 is the pressure in the mineralization vessel

Таблица 1. Результаты оценки значимости различий между результатами измерений концентрации меди сульфата трехосновного в образцах растительной продукции**Table 1.** Results of assessing statistical significance of differences between the results of measuring the concentration of tribasic copper sulfate in samples of plant-based foods

Среднее значение, мкг/л / Mean, µg/L (n = 30)		Среднеквадратичное отклонение, мкг/л / Standard deviation, µg/L (n = 30)		Дисперсия / Dispersion		Критерий Стьюдента эмпирический / Student's t-test, empirical	Критерий Стьюдента табличный / Student's criterion, tabular (n = 10, p = 0,95)
AAC-пламя / FAAS	AAC-ЭТА / ET-AAS	AAC-пламя / FAAS	AAC-ЭТА / ET-AAS	AAC-пламя / FAAS	AAC-ЭТА / ET-AAS		
I почвенно-климатическая зона / Agro-climatic zone I							1,813
38,2	41,8	82,1	88,6	6741,8	7844,1	0,93	
II почвенно-климатическая зона / Agro-climatic zone II							
43,9	40,5	79,7	75,6	6350,9	5775,1	0,923	
III почвенно-климатическая зона / Agro-climatic zone III							
165.8	192.8	349.0	435,7	121506.5	189803,7	0.88	

Таблица 2. Сравнение данных по валидации пламенного и электротермического атомно-абсорбционного методов определения меди в образцах растительной продукции после микроволновой минерализации**Table 2.** Comparison of data on the validation of the electrothermal atomization atomic absorption spectrometry and flame atomic absorption spectrometry techniques of determining copper in samples of plant products following microwave mineralization

№	Уровень внесения, мг/кг / Added copper, mg/kg	Полнота извлече- ния / Recovery, %	Число определе- ний / Number of measurements n	Средняя полнота извлечения / Mean recovery %	Среднее квадратичное (стандартное) отклонение / Standard deviation %	Диапазон полноты извлечения / Recovery range %
<i>Яблоки – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией / Apples – Electrothermal atomization atomic absorption spectrometry</i>						
1	1,0	106,45 83,55 85,7 104,0 103,35	5	96,6	11,0	83–106
2	5,0	90,83 100,9 100,8 110,2 112,0	5	102,9	8,5	90–112
Среднее / Mean			10	99,8	9,8	83–112
<i>Яблоки – атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией / Apples – Flame atomic absorption spectrometry</i>						
1	1,0	83,0 72,6 91,0 93,6 78,4	5	83,7	8,7	72–94
2	5,0	92,7 94,6 94,0 90,6 92,5	5	92,9	1,6	90–95
Среднее / Mean			10	88,3	5,2	72–95

В процессе валидации получены удовлетворительные значения открываемости и среднеквадратичного отклонения при использовании обоих методов измерений ($n = 10$).

Установленные результаты позволяют сделать вывод о том, что благодаря применению комбинаций современных методов пробоподготовки и аналитического оборудования метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии удастся приблизить по метрологическим характеристикам к электротермической атомной абсорбции. Метод криоизмельчения позволяет достичь высокой степени гомогенности растительной пробы любой сложности. Минерализация в микроволновом реакторе позволяет проводить разложение больших навесок, что увеличивает

представительность пробы. Относительно недавно популяризированные полупроводниковые детекторы в сочетании с мощным аппаратом коррекции фона в современных атомно-абсорбционных спектрометрах позволяют значительно повысить чувствительность измерений.

Обработка медьсодержащими препаратами может приводить не только к накоплению, как ожидается, в первые дни после обработки, но и к снижению содержания меди к концу вегетационного периода в обработанных растениях по сравнению с необработанными. Подобная ситуация неоднократно наблюдалась при изучении динамики разложения и накопления пестицидов на основе меди в пищевых продуктах различных районов произрастания³ [21].

³ EPA Guidelines for Responsible Pesticide Use. URL: https://www.epa.sa.gov.au/files/477372_guide_pesticides.pdf (дата обращения 21.04.2021).

Данные, полученные в натурных условиях, показывают, что уровни естественного содержания меди в растительных объектах значительно разнятся и зависят от множества факторов – района произрастания, сорта растений, погодных условий в период вегетации, что отражается в накоплении микроэлементов, и других.

Данный фактор имеет особое значение и требует высокой точности определения при оценке накопления внесенных количеств действующих веществ на основе меди на фоне естественного содержания анализируемого элемента в объекте исследования.

Заключение. Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод, что применение комбинации современных методов пробоподготовки в сочетании с высокочувствительным оборудованием с новыми методами коррекции фонового поглощения и современным детектированием позволяет значительно снизить предел обнаружения и разброс даже при использовании менее чувствительной, однако более доступной техники пламенного атомно-абсорбционного анализа.

Криоизмельчение сокращает временные затраты на гомогенизацию одной пробы с нескольких суток до нескольких минут. Микроволновые реакторы позволяют разлагать до 20 проб одновременно, при этом нет необходимости разделять циклы разложения проб с различными матрицами. Пламенная техника атомизации позволяет понизить стоимость анализа и значительно увеличить производительность.

Повышение достоверности химико-аналитического определения медьсодержащих пестицидов имеет значительный интерес при гигиенических исследованиях, в частности при заключении о присутствии элемента, обусловленном обработкой препаратом, а также при разработке эффективных процедур защиты растений.

Список литературы

- Pandya IY. Pesticides and their applications in agriculture. *Asian J Appl Sci Technol*. 2018;2(2):894–900. Accessed April 21, 2021. <http://ajast.net/data/uploads/5023.pdf>
- Мацкевич М.Н., Жовнер М.А., Пашукевич Н.А., Чумакова Д.В., Леончикова Е.В. Что такое пестициды и какая существует альтернатива им. Приложение 1. История, классификация и виды современных пестицидов. 2015. Ссылка активна на 21 апреля 2021. Доступно по: http://www.greencross.by/sites/default/files/files-for-download/2019/prilozhnie_1_istoriya_klassifikaciya_i_vidy_sovremennyh_pestitsidov.pdf
- Ширяев В.И. Оловоорганические соединения как инсектоакарициды // *Агрохимия*. 2010. № 3. С. 83–94.
- Kn C, Peddi D, Chakravarthi M, Manivannan S. Biological control of plant diseases. In: Singh VK, Singh Y, Singh A, eds. *Eco-friendly Innovative Approaches in Plant Disease Management*. New Delhi: International Book Distributors Publ., 2012:147–166. Accessed April 21, 2021. https://www.researchgate.net/publication/232957601_Biological_Control_of_Plant_Disease
- Printz B, Lutts S, Hausman JF, Sergeant K. Copper trafficking in plants and its implication on cell wall dynamics. *Front Plant Sci*. 2016;7:601. doi: 10.3389/fpls.2016.00601
- Willis BE, Bishop WM. Understanding fate and effects of copper pesticides in aquatic systems. *J Geosci Environ Prot*. 2016;4(5):37–42. doi: 10.4236/gep.2016.45004
- Alkolaly AM, El-Nahas SE, Abdel-Rahman TA. Residual effect of certain copper fungicides used in controlling downy mildew of lettuce. *Egypt J Agric Res*. 2017;95(1):65–71. doi: 10.21608/ejar.2017.146265
- Попов Д.А. Влияние меди на организм человека // Бюллетень медицинских интернет-конференций. Саратов: Наука и инновации. 2017. Т. 7. № 6. С. 1068.
- Сульдина Т.И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание. Пищевые добавки и биостимуляторы. 2016. № 1. С. 136–140.
- Gupta A. Impact of pesticides on human and ecosystem health: Scientific, ethical and policy issues. In: *Proceedings of National Seminar on Toxicity of Chemicals and Their Hazards with Special Reference to Heavy Metals*. 2008:61–72.
- Gosangi A. Effect of copper on lipid peroxidation and enzymatic antioxidants in sorghum bicolor. *Int J Adv Res*. 2017;5(9):424–430. doi: 10.21474/IJAR01/5346
- Husak V. Copper and copper-containing pesticides: metabolism, toxicity and oxidative stress. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2015;2(1):38–50. doi: 10.15330/jpnu.2.1.38-50
- Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера. 2009. 784 с.
- Юдина Ю.В. Изучение влияния способа измельчения растительного сырья на технологические свойства порошков // Вестник Казахского Национального медицинского университета. 2014. № 5. С. 126–127.
- Усов Г.А., Палицына А.А., Еллиев Д.К., Герасименко А.С., Пильников Н.А. Лабораторные исследования измельчаемости при отрицательных температурах растительного сырья, совместно с диоксидом углерода («сухой лед») в измельчительных аппаратах центробежного типа. Уральская горная школа – регионам. Сборник докладов Международной научно-практической конференции. Екатеринбург: Уральский государственный горный университет, 2017. С. 122–123.
- Saleh MI, Murray RS, Chin CN. Ashing techniques in the determination of iron and copper in palm oil. *J Am Oil Chem Soc*. 1988;65(11):1767–1770. doi: 10.1007/BF02542378
- Башилов А.В. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу – вчера, сегодня, завтра // Аналитика. 2011. № 1 (1). С. 6–15.
- Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3–4. С. 64–92.
- Welz B, Vale M, Pereira E, Castilho I, Dessuy M. Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects – a critical review. *J Braz Chem Soc*. 2014;25(5):799–821. doi: 10.5935/0103-5053.20140053
- Galbán J, de Marcos S, Sanz I, Ubide C, Zuriarrain J. CCD detectors for molecular absorption spectrophotometry. A theoretical and experimental study on characteristics and performance. *Analyst*. 2010;135(3):564–569. doi: 10.1039/b919480k
- Федорова Н.Е., Егорова М.В., Родионов А.С., Гречина М.С. Контроль остаточных количеств медьсодержащих пестицидов в растительной продукции // Овощи России. 2020. № 3. С. 57–62. doi: 10.18619/2072-9146-2020-3-57-62

References

- Pandya IY. Pesticides and their applications in agriculture. *Asian J Appl Sci Technol*. 2018;2(2):894–900. Accessed April 21, 2021. <http://ajast.net/data/uploads/5023.pdf>
- Matskevich MN, Zhovner MA, Pashukevich NA, Chumakova DV, Leonchikova EV. What are pesti-

- des and what is an alternative. Appendix 1: History, classification and types of modern pesticides. Green Cross Belarus Publ., 2015. (In Russ.) Accessed April 21, 2021. http://www.greencross.by/sites/default/files/files-for-download/2019/prilozhnie_1_istoriya_klassifikatsiya_i_vidy_sovremennyh_pestitsidov.pdf
3. Shiryayev VI. [Organotin compounds as insectoacaricides.] *Agrokimiya*. 2010;(3):83–94. (In Russ.)
 4. Kn C, Peddi D, Chakravarthi M, Manivannan S. Biological control of plant diseases. In: Singh VK, Singh Y, Singh A, eds. *Eco-friendly Innovative Approaches in Plant Disease Management*. New Delhi: International Book Distributors Publ., 2012:147–166. Accessed April 21, 2021. https://www.researchgate.net/publication/232957601_Biological_Control_of_Plant_Disease
 5. Printz B, Lutts S, Hausman JF, Sergeant K. Copper trafficking in plants and its implication on cell wall dynamics. *Front Plant Sci*. 2016;7:601. doi: 10.3389/fpls.2016.00601
 6. Willis BE, Bishop WM. Understanding fate and effects of copper pesticides in aquatic systems. *J Geosci Environ Prot*. 2016;4(5):37–42. doi: 10.4236/gep.2016.45004
 7. Alkolaly AM, El-Nahas SE, Abdel-Rahman TA. Residual effect of certain copper fungicides used in controlling downy mildew of lettuce. *Egypt J Agric Res*. 2017;95(1):65–71. doi: 10.21608/ejar.2017.146265
 8. Popov DA. [Effects of copper on the human organism.] *Byulleten' Meditsinskikh Internet-Konferentsiy*. 2017;7(6):1068. (In Russ.)
 9. Sul'dina TI. The content of heavy metals in food and their effect on the body. *Ratsional'noe Pitanie. Pishchevye Dobavki i Biostimulyatory*. 2016;(1):136–140. (In Russ.)
 10. Gupta A. Impact of pesticides on human and ecosystem health: Scientific, ethical and policy issues. In: *Proceedings of National Seminar on Toxicity of Chemicals and Their Hazards with Special Reference to Heavy Metals*. 2008:61–72.
 11. Gosangi A. Effect of copper on lipid peroxidation and enzymatic antioxidants in sorghum bicolor. *Int J Adv Res*. 2017;5(9):424–430. doi: 10.21474/IJAR01/5346
 12. Husak V. Copper and copper-containing pesticides: metabolism, toxicity and oxidative stress. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2015;2(1):38–50. doi: 10.15330/jpnu.2.1.38-50
 13. Pupyshev AA. [Atomic absorption spectral analysis.] Moscow: Tekhnosfera Publ., 2009. (In Russ.)
 14. Yudina YuV. Study of effect of method of raw materials grinding on technological properties of powders. *Vestnik Kazakhskogo Natsional'nogo Meditsinskogo Universiteta*. 2014;(5):126–127. (In Russ.)
 15. Usov GA, Palitsyna AA, Elliev DK, Gerasimenko AS, Pilnikov NA. Laboratory studies of grinding at negative temperatures of plant raw materials with carbon dioxide (“dry ice”) in grinding machines of centrifugal type. In: *Ural Mining School – to Regions: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference*. Yekaterinburg: Ural State Mining University Publ., 2017:122–123. (In Russ.)
 16. Saleh MI, Murray RS, Chin CN. Ashing techniques in the determination of iron and copper in palm oil. *J Am Oil Chem Soc*. 1988;65(11):1767–1770. doi: 10.1007/BF02542378
 17. Bashilov AV. Micro-wave preparation of samples for elemental analysis – yesterday, today, tomorrow. *Analitika*. 2011;(1(1)):6–15. (In Russ.)
 18. Pupyshev AA. The high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers. *Analitika i Kontrol'*. 2008;12(3–4):64–92. (in Russ.)
 19. Welz B, Vale M, Pereira E, Castilho I, Dessuy M. Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects – a critical review. *J Braz Chem Soc*. 2014;25(5):799–821. doi: 10.5935/0103-5053.20140053
 20. Galbán J, de Marcos S, Sanz I, Ubide C, Zuriarrain J. CCD detectors for molecular absorption spectrophotometry. A theoretical and experimental study on characteristics and performance. *Analyst*. 2010;135(3):564–569. doi: 10.1039/b919480k
 21. Fedorova NE, Egorova MV, Rodionov AS, Grechina MS. Control of residual amounts of copper-containing pesticides in plant products. *Ovoshchi Rossii*. 2020;(3):57–62. (In Russ.) doi: 10.18619/2072-9146-2020-3-57-62

