

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.544.5.068.7+543.51

doi: 10.26907/2542-064X.2021.4.569-580

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЛЬТАМЕТРИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

*И.М. Фицев, Э.Р. Рахметова, А.Г. Мухамметшина,
К.Е. Буркин, О.В. Шлямина*

*Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности,
г. Казань, 420075, Россия*

Аннотация

В статье представлены результаты определения синтетического пиретроида дельтаметрина методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) в продовольственном сырье и различных пищевых продуктах. Стадии ГХ-МС-определения предшествует пробоподготовка способом QuEChERS.

Разработанный способ количественного определения дельтаметрина методом ГХ-МС с электронной ионизацией (ЭИ, 70 эВ) в пищевых продуктах с применением QuEChERS характеризуется пределом обнаружения 0.9 мкг/кг дельтаметрина и стандартным отклонением, не превышающим 5%.

ГХ-МС-количественное определение ультрамалых содержаний дельтаметрина в пищевых продуктах выполняли в режиме регистрации селективных ионов (SIM/SIR-режим), в качестве которых выбраны ионы с m/z 253 (основной ион), а также m/z 208 и 181 (подтверждающие ионы) соответственно.

Ключевые слова: токсикологический контроль пищевых продуктов, органические поллютанты, дельтаметрин, газовая хроматография – масс-спектрометрия, QuEChERS

Введение

Применяемый в современном сельскохозяйственном производстве пестицид дельтаметрин – (S)- α -циано-3-феноксibenзил-(1R,3R)-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат относится к синтетическим пиретроидам второго поколения [1]. Несмотря на то что дельтаметрин был синтезирован в 1971 г., наиболее активный из восьми его возможных изомеров *цис*-изомер на сегодняшний день активно применяется в составе водно-диспергируемых гранул и концентратов эмульсий под коммерческим наименованием «Децис».

Благодаря своей низкой устойчивости во внешней среде, но при этом высокой эффективности действия против различных насекомых-вредителей хлебных запасов, растений-медоносов, крестоцветных, корнеплодов, томатов, плодовых кустарников и деревьев, дельтаметрин широко используется в мелком и крупном агропромышленном производстве. Обладающий по сравнению с другими синтетическими пиретроидами мощным нейротоксическим действием, дельтаметрин способствует замедлению открытия и закрытия потенциал-управляемых натриевых, калиевых и кальциевых каналов [2–4]. В результате этого замедления

происходит излишнее выделение ацетилхолина при прохождении нервного импульса, приводящее к поражению двигательных центров [5, 6]. Вследствие того что дельтаметрин, благодаря своим липофильным свойствам, может накапливаться в жидкостях и тканях организма, связываться с липофильным окружением мембраны со стороны внутренней створки натриевого канала нервных клеток, требуется осуществление контроля содержания этого пестицида в продовольственном сырье и продуктах питания, являющихся его источником в трофической цепи [7]. Вместе с этим имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что в организме животных и человека дельтаметрин быстро подвергается ферментной детоксикации [8–10]. Однако острое отравление большими дозами этого инсектицида вызывает у человека спутанность сознания, беспорядочность движений, затруднение дыхания, судороги, отек, а лабораторные животные погибают от дыхательной и сердечной недостаточности [11]. Более того, иммунная система также является одной из наиболее чувствительных мишеней по отношению к токсичности дельтаметрина [12].

Для определения дельтаметрина в объектах экологического контроля применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию и газовую (ГХ) хроматографию с различными способами детектирования. При этом ГХ с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) обладает высокой чувствительностью и является селективным и надежным методом определения дельтаметрина [13]. Комбинация простоты и бюджетной доступности приборных комплексов ГХ-МС, оснащенных системами экспертных баз данных масс-спектров, делает этот способ оптимальным для определения следовых содержаний дельтаметрина в пищевых продуктах.

Цель настоящей работы состояла в применении пробоподготовки способом QuEChERS для определения дельтаметрина в пищевых продуктах методом ГХ-МС.

1. Экспериментальная часть

1.1. Аппаратура и оборудование. В работе применяли газовый хроматограф Trace 1300 GC с масс-спектрометрическим детектором DSQ II (Thermo Fisher Scientific, США) с электронной ионизацией (ЭИ, 70 эВ) в диапазоне m/z 30–550 (напряжение на электронном умножителе 1436 В). Хроматографическое разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TG-5MS (5%-фенил-, 95%-диметилполисилоксан, 30 м×0.25 мм×0.25 мкм, Thermo Fisher Scientific, США). Условия проведения ГХ-МС-анализа: температура инжектора – 280 °С, температура интерфейса – 270 °С, температура ионного источника – 250 °С, начальная температура термостата колонки – 75 °С, время начального термостатирования – 2 мин, температура колонки поднималась со скоростью – 10 °С/мин, конечная температура колонки – 280 °С, объемная скорость газаносителя (He, 99.999%) – 0.9 мл/мин – постоянный поток. Объем пробы – 1 мкл, ввод без деления потока.

Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur (Thermo Fisher Scientific, США), электронной библиотеки масс-спектров ЭИ NIST'17, NIST MS Search Program V. 2.3, NIST MS Interpreter (NIST, США).

Регрессионный анализ уравнения $y = (b \pm S_b) \cdot x + (a \pm S_a)$, где y – относительная интенсивность площади пика детектируемого иона (условные единицы), x – концентрация определяемого соединения (мкг/кг), осуществляли с использованием Origin V. 6.1 (OriginLab Corp, США) по требованиям, приведенным в нормативных документах [14, 15]. Предел обнаружения (ПРО, мкг/кг) и предел количественного определения (ПКО, мкг/кг) рассчитывали по формулам: $3S_a/b$ и $10 S_a/b$ соответственно [16].

Применяли аналитические весы A&D HR-250 AZG (A&D, Корея), механический шейкер Multi Reax (Heidolph Instruments, Германия), центрифугу Centrifuge 5430R (Eppendorf, Германия), систему очистки воды Barnstead Pacific-III (Thermo Fisher Scientific, США).

1.2. Материалы и реактивы. Использовали аналитический стандарт дельтаметрина (CAS № 52918-63-5, кат. №45423, Supelco, США). Исходный раствор дельтаметрина ($C = 100$ мкг/см³) и градуировочные растворы (получали разбавлением исходного) готовили на абсолютированном ацетоне («х.ч.»). Применяли гексан марки «для хроматографии» и следующие реактивы марки «х.ч.»: ацетонитрил, CH₃COOH, MgSO₄ (безводный), NaCl, сорбенты Florisil (синтетический MgSiO₃), PSA (сорбент, содержащий в качестве привитой группы алкиламин с двумя различными NH₂-группами) и C18 (Agilent, США).

1.3. Объекты исследования. Объектами исследований были пищевые продукты: печень свиная, печень говяжья, речная рыба, морская рыба, груша, дыня, яблоко, виноград, мандарин, томат, брокколи, кукуруза, горох, морковь, лук репчатый, предоставленные для отработки методики определения Испытательным центром ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ» (г. Казань).

1.4. Пробоподготовка. Пробоподготовку осуществляли способом QuEChERS. Для этого от представленной массы исследуемого образца методом квартования (либо конуса) отбирали представительную пробу, количество которой (в зависимости от объекта исследования) показано на рис. 1, иллюстрирующем ход пробоподготовки.

Гомогенизированный образец пробы помещали в центрифужную пробирку объемом не менее 20 см³ и экстрагировали 10 см³ раствора 1%-ной уксусной кислоты в ацетонитриле на механическом шейкере в течение 3 мин. Затем в полученный экстракт добавляли MgSO₄, NaCl и центрифугировали со скоростью 4000 об./мин в течение 5 мин. В чистую центрифужную пробирку отбирали 3 см³ супернатанта и добавляли сорбенты PSA и C18 (в соотношении 2 : 1), MgSO₄ и вновь центрифугировали. Отбирали 1 см³ супернатанта и выпаривали досуха в токе азота. Сухой остаток перерастворяли в 0.5 см³ ацетона и исследовали методом ГХ-МС.

2. Результаты и их обсуждение

В настоящее время широкое применение среди способов пробоподготовки для ГХ-МС-определения пестицидов в пищевых продуктах и объектах окружающей среды находят различные экстракционные способы, направленные на селективное извлечение определяемых компонентов из сложных по составу матриц.

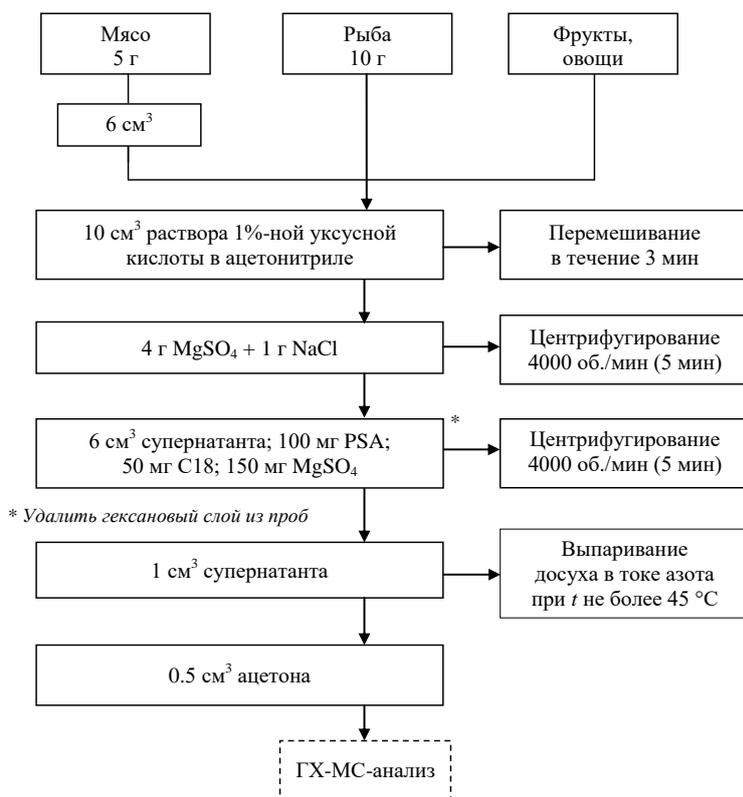


Рис. 1. Схема пробоподготовки способом QuEChERS для определения дельтаметрина методом ГХ-МС

К ним относятся твердофазная экстракция, жидкость-жидкостная экстракция, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция [17]. Вместе с этими способами в последнее десятилетие все большую популярность приобретает QuEChERS-технология, методология которой направлена на устранение влияния компонентов матриц, разделяемых на различные категории в зависимости, например, от количества жиров либо пигментов в исследуемой пробе. Имеющиеся литературные данные об успешном устранении влияния различных компонентов матриц, а также о быстром и эффективном извлечении дельтаметрина с помощью QuEChERS-технологии [18,19] послужили основанием для ее выбора и применения на стадии пробоподготовки при исследовании пищевых продуктов.

Для минимизации мешающего влияния компонентов матриц объектов токсикологического контроля, предварительно контаминированных дельтаметрином, был исследован стандартный набор сорбентов, применяемый в QuEChERS-технологии и включающий: Florisil, PSA и C18. При этом метасиликат магния, обладающий высокой полярностью, применяли для очистки экстрактов от высокополярных органических компонентов, PSA использовали для удаления таких полярных компонентов, как органические кислоты, углеводороды и сахара [20], а сорбентом, содержащим привитые октадецильные группы, проводили очистку от жирных кислот и липофильных соединений [21]. Эти сорбенты, каждый в отдельности, а также в различных комбинациях и соотношениях, были использованы при пробоподготовке способом QuEChERS (рис. 1).

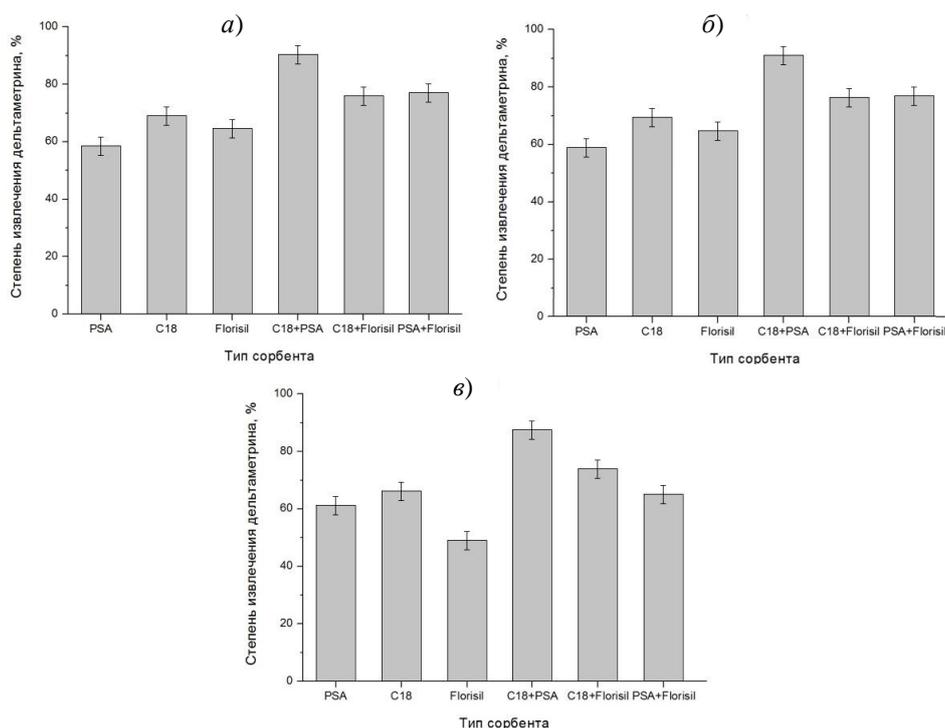


Рис. 2. Влияние сорбентов Florisil, PSA и C18 на степень извлечения дельтаметрина из образцов пищевых продуктов: а) фруктов и овощей; б) рыбы; в) мяса

Приведенные на рис. 2 данные свидетельствуют о том, что применение сорбента Florisil на стадии очистки экстракта является нецелесообразным в связи с низкой степенью извлечения дельтаметрина из проб исследуемых образцов пищевых продуктов. Однако его сочетание с другими сорбентами позволяет получать удовлетворительные значения степени извлечения дельтаметрина.

Применение комбинации сорбентов, содержащих в качестве привитой группы алкиламин с двумя различными аминогруппами (PSA) и с привитыми C18-группами в соотношении 2 : 1, является оптимальным для обеспечения высокой и стабильной степени извлечения аналита из исследованных нами матриц (рис. 2).

На хроматограмме стандартного образца дельтаметрина в условиях ГХ-МС при регистрации полного ионного тока был получен аналитический сигнал, соответствующий масс-спектру *цис*-дельтаметрина, основные направления диссоциативной ионизации которого представлены на рис. 3.

Масс-спектр ЭИ содержит основные ионы (m/z): 505, 253, 208, 181, 172, 91, 77 (рис. 3). Пики при m/z 253, 255, 251 свидетельствуют о высвобождении $C_7H_9Br_2^+$ -иона, при этом пик с m/z 253 (100%) и окружающими его вдвое меньшими пиками m/z 255 (49%) и m/z 251 (51%) характерен для дибромсодержащих соединений и объясняется присутствием двух изотопов (^{81}Br и ^{79}Br). Пик при m/z 251 свидетельствует об образовании фрагмента, содержащего два атома ^{79}Br , соответственно, сигнал m/z 255 включает два атома ^{81}Br . Рассматриваемая группа сигналов является характерной особенностью масс-спектра данного соединения и может свидетельствовать о присутствии как самого дельтаметрина, так и продуктов

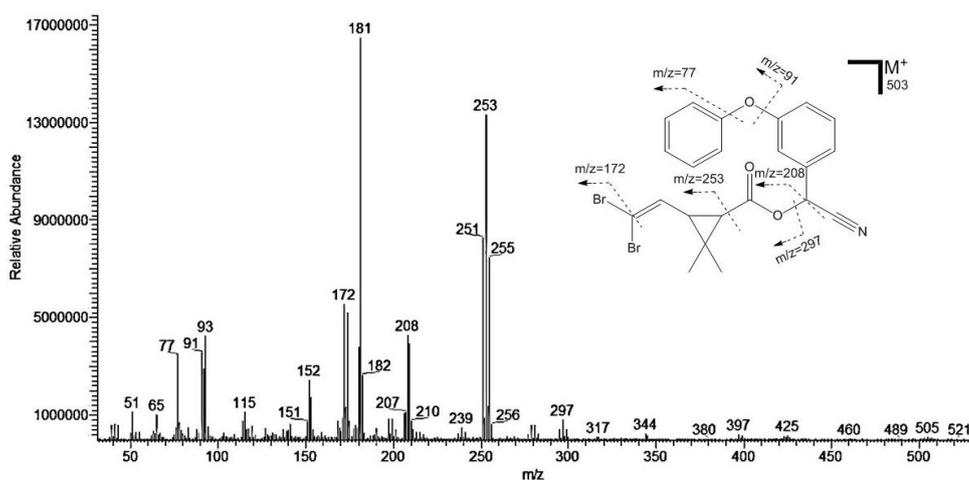


Рис. 3. Масс-спектр ЭИ (70 эВ) дельтаметрина и основные направления диссоциативной ионизации его молекулы

его превращения, содержащих два атома брома. В результате отрыва $C\equiv N$ -группы от $C_{14}H_{10}NO^+$, m/z 208 (22%), происходит образование иона $C_{13}H_9O^+$ с m/z 181 (69%). Присутствие сигнала m/z 172 (21%) подтверждает наличие фрагмента Br_2C^+ , образованного при разрыве двойной связи $-C=C-$.

Для построения градуировочной зависимости «аналитический сигнал – концентрация дельтаметрина» и последующего определения его содержания в исследуемых объектах использовали наиболее интенсивные характеристичные ионы масс-спектра ЭИ: m/z 253 (основной ион), m/z 181 и m/z 208 (подтверждающие ионы). Экспериментальное уравнение зависимости площади пика иона с m/z 253 а.е.м. от содержания дельтаметрина в диапазоне 4–200 мкг/кг имеет вид $y = (8121.23 \pm 10.12) \cdot x + (31.72 \pm 2.43)$, $r^2 = 0.998$ при $n = 10$. Вычисленный ПРО составляет 0.90 мкг/кг, а ПКО – 3.00 мкг/кг дельтаметрина.

Для оценки степени извлечения дельтаметрина из модельных образцов различных матриц с применением пробоподготовки QuEChERS и проверки сходимости и воспроизводимости полученных результатов использовали способ «введено – найдено» (табл. 1).

Экстракты матриц, полученные с применением процедуры QuEChERS, предварительно исследовали с целью обнаружения в них каких-либо пестицидов из класса синтетических пиретроидов. При их отсутствии для установления влияния матричного эффекта на определение дельтаметрина в экстракты матриц вносили аналитический стандарт различной концентрации.

Из табл. 1 видно, что полнота извлечения дельтаметрина из анализируемых матриц находится в интервале 85–92%, что отвечает требованиям нормативных документов.

Результаты проведенной валидации разработанного способа определения дельтаметрина в пищевой продукции методом ГХ-МС представлены в табл. 2.

Разработанный метод ГХ-МС-определения дельтаметрина с использованием пробоподготовки способом QuEChERS применяли при анализе образцов пищевой продукции, поступавших на исследование, с целью выявления в них остаточных

Табл. 1

Результаты определения полноты извлечения дельтаметрина из модельных образцов различных матриц ($n = 7$, $P = 0.95$)

Введено, мкг/кг	Найдено, ($c \pm \delta$), мкг/кг	Среднее значение определения, %	Доверительный интервал среднего результата, %	s_r
4.00	3.51 \pm 0.15	87.9	\pm 4.34	0.04
6.00	5.37 \pm 0.25	89.8	\pm 4.61	0.04
30.00	27.10 \pm 1.50	90.5	\pm 5.61	0.05
90.00	83.10 \pm 2.10	92.4	\pm 2.54	0.02
100.00	85.00 \pm 9.00	85.1	\pm 11.53	0.05

Табл. 2

Валидационные характеристики способа определения дельтаметрина методом ГХ-МС

Характеристика методики	Добавленное количество дельтаметрина, мкг/кг			
	4.00	10.00	20.00	200.00
Среднее измеренное содержание, мкг/кг	3.81	8.30	9.10	190.00
Суммарная стандартная неопределенность измерения, мкг/кг	0.82	1.70	2.50	26.00
Относительная расширенная неопределенность измерения, % ($k = 2$)	16.4	13.6	10.1	2.5
Число измерений	8	8	8	8

Табл. 3

Результаты ГХ-МС-определения остаточных количеств дельтаметрина в пробах пищевого сырья и продовольственной продукции ($n = 6$, $P = 0.95$)

Объект исследования	Найдено, ($c \pm \delta$), мкг/кг	Максимально допустимый уровень [22], мкг/кг
Печень свиная	менее ПКО	50
Печень говяжья	менее ПКО	50
Речная рыба	7.53 \pm 0.07	–
Морская рыба	менее ПКО	–
Груша	не обнаружено	200
Дыня	33.10 \pm 0.60	200
Яблоко	менее ПКО	200
Виноград	9.30 \pm 0.30	200
Мандарин	9.14 \pm 0.03	200
Томат	84.10 \pm 0.50	300
Горох	11.30 \pm 0.90	1000
Кукуруза	4.63 \pm 0.06	10
Морковь	41.20 \pm 0.40	100
Брокколи	5.31 \pm 0.90	100
Лук репчатый	8.82 \pm 0.60	50

количеств инсектицида. Примеры проведенных исследований представлены в табл. 3. Следует отметить, что транслокация дельтаметрина в растениях ограничена, так как данный пестицид не является системным. В связи с этим фрукты и овощи перед проведением анализа очистке не подвергались.

Из данных, представленных выше, видно, что дельтаметрин был обнаружен в 67% случаев. Однако при этом его концентрация во всех исследованных образцах была ниже максимально допустимого уровня.

Таким образом, разработан способ количественного определения дельтаметрина в диапазоне 4–200 мкг/кг в пищевой продукции с применением ГХ-МС. Использование предварительной подготовки проб по технологии QuEChERS и регистрация селективных ионов масс-спектра ЭИ, в качестве которых выбраны m/z 253 (основной ион), а также m/z 181, 172 (подтверждающие ионы), позволили достичь предела обнаружения 0.90 мкг/кг дельтаметрина.

Благодарности. Авторский коллектив выражает благодарность Испытательному центру ФГБНУ «Федеральный Центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности («ФЦТРБ-ВНИВИ») за предоставленное аналитическое оборудование.

Литература

1. Zhu Q., Yang Y., Lao Z., Zhong Y., Zhan K., Zhao S. Photodegradation kinetics, mechanism and aquatic toxicity of deltamethrin, permethrin and dihaloacetylated heterocyclic pyrethroids // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 749. – Art. 142106, P. 1–12. – doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142106.
2. Shafer T.J., Meyer D.A., Crofton K.M. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: Critical review and future research needs // *Environ. Health Perspect.* – 2004. – V. 113, No 2. – P. 123–136. – doi: 10.1289/ehp.7254.
3. Bradberry S.M., Cage S.A., Proudfoot A.T., Vale J.A. Poisoning due to pyrethroids // *Toxicol. Rev.* – 2005. – V. 24, No 2. – P. 93–106. – doi: 10.2165/00139709-200524020-00003.
4. Vijverberg H.P.M., vanden Bercken J. Neurotoxicological effects and the mode of action of pyrethroid insecticides // *Crit. Rev. Toxicol.* – 1990. – V. 21, No 2. – P.105–126. – doi: 10.3109/10408449009089875.
5. Parkin P.J., Le Quesne P.M. Effect of a synthetic pyrethroid deltamethrin on excitability changes following a nerve impulse // *J. Neurol., Neurosurg. Psychiatry.* – 1982. – V. 45, No 4. – P. 337–342. – doi: 10.1136/jnnp.45.4.337.
6. Takahashi M., Le Quesne P.M. The effects of the pyrethroids deltamethrin and cismethrin on nerve excitability in rats // *J. Neurol., Neurosurg. Psychiatry.* – 1982. – V. 45, No 11. – P. 1005–1011. – doi: 10.1136/jnnp.45.11.1005.
7. Tian D., Mao H., Lv H., Zheng Y., Peng C., Hou S. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects // *Chemosphere.* – 2018. – V. 192. – P. 362–371. – doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.001.
8. Lawrence L.J., Casida J.E. Pyrethroid toxicology: Mouse intracerebral structure-toxicity relationships // *Pestic. Biochem. Physiol.* – 1982. – V. 18, No 1. – P. 9–14. – doi: 10.1016/0048-3575(82)90082-7.
9. Marcombe S., Mathieu R.B., Pocquet N., Riaz M.-A., Poupardin R., Sélisior S., Darriet F., Reynaud S., Yébakima A., Corbel V., David J.-Ph., Chandre F. Insecticide resistance in the dengue vector *Aedes aegypti* from Martinique: Distribution, mechanisms and relations with environmental factors // *PLoS ONE.* – 2012. – V. 7, No 2. – Art. e30989, P. 1–11. – doi: 10.1371/journal.pone.0030989.

10. Müller P., Chouaïbou M., Pignatelli P., Etang J., Walker E.D., Donnelly M.J., Simard F., Ranson H. Pyrethroid tolerance is associated with elevated expression of antioxidants and agricultural practice in *Anopheles arabiensis* sampled from an area of cotton fields in Northern Cameroon // *Mol. Ecol.* – 2007. – V. 17, No 4. – P. 1145–1155. – doi: 10.1111/j.1365-294X.2007.03617.x.
11. Wolansky M.J., Harrill J.A. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review // *Neurotoxicol. Teratol.* – 2008. – V. 30, No 2. – P. 55–78. – doi: 10.1016/j.ntt.2007.10.005.
12. Chrustek A., Hołynska-Iwan I., Dziembowska I., Bogusiewicz J., Wróblewski M., Cwynar A., Olszewska-Stonina D. Current research on the safety of pyrethroids used as insecticides // *Medicina.* – 2018. – V. 54, No 4. – Art. 61, P. 1–15. – doi: 10.3390/medicina54040061.
13. Мухарлямова А.З., Фицев И.М., Рахметова Э.Р., Мухамметшина А.Г., Макаева А.Р., Шлямина О.В., Насыбуллина Ж.Р. API-мониторинг синтетических пиретроидов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием // *Бутлеровские сообщения.* – 2020. – Т. 63, Вып. 9. – С. 68–75. – doi: 10.37952/ROI-jbc-01/20-63-9-68.
14. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 23 с.
15. ГОСТ 34100.1-2017 / ISO/IEC Guide 98-1:2009. Неопределенность измерения. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 28 с.
16. Общая фармакопейная статья ОФС.1.1.0012.15. Валидация аналитических методик. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд. Т. I. – М., 2015.
17. Ferrer C., Gómez M.J., García-Reyes J.F., Ferrer I., Thurman E.M., Fernández-Alba A.R. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – V. 1069, No 2. – P. 183–194. – doi: 10.1016/j.chroma.2005.02.015.
18. Kolberg D.I., Prestes O.D., Adaime M.B., Zanella R. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC–MS // *Food Chem.* – 2011. – V. 125, No 4. – P. 1436–1442. – doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.041.
19. Фицев И.М., Шлямина О.В., Мухарлямова А.З., Мохтарова С.Л., Рахметова Э.Р., Мухамметшина А.Г., Насыбуллина Ж.Р. Хромато-масс-спектрометрический скрининг стойких органических загрязнителей в экомониторинге объектов жизнедеятельности // *Бутлеровские сообщения.* – 2020. – Т. 62, Вып. 6. – С. 89–97. – doi: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-6-89.
20. Liu H., Zhang M., Guo Y., Qiu H. Solid-phase extraction of flavonoids in honey samples using carbamate-embedded triacontyl-modified silica sorbent // *Food Chem.* – 2016. – V. 204. – P. 56–61. – doi: 10.1016/j.foodchem.2016.02.102.
21. Hrynko I., Łozowicka B., Kaczyński P. Liquid chromatographic MS/MS analysis of a large group of insecticides in honey by modified QuEChERS // *Food Anal. Methods.* – 2018. – V. 11. – P. 2307–2319. – doi: 10.1007/s12161-018-1208-z.
22. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень): ГН 1.2.3539-18. Бюллетень нормативных и методических документов Госсанэпиднадзора. – 2019. – Вып. 3 – С. 7–103.

Фицев Игорь Михайлович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий отделением токсикологии

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: *fitzev@mail.ru*

Рахметова Эльвира Равелевна, научный сотрудник лаборатории физико-химического и прецизионного анализа

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: *elvira_rakhmetova@mail.ru*

Мухамметшина Айгуль Габделнуровна, младший научный сотрудник лаборатории физико-химического и прецизионного анализа

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: *aika.muha@yandex.ru*

Буркин Константин Евгеньевич, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химического и прецизионного анализа

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: *konstantinburkin@yandex.ru*

Шлямина Оксана Викторовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель Испытательного центра

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: *shlyamina@mail.ru*

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2021, vol. 163, no. 4, pp. 569–580

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2021.4.569-580

Gas Chromatography–Mass Spectrometry Determination of Deltamethrin in Food

I.M. Fitsev^{*}, *E.R. Rakhmetova*^{**}, *A.G. Mukhammetshina*^{***}, *K.E. Burkin*^{****},
O.V. Shlyamina^{*****}

Federal Center for Toxicological, Radiation, and Biological Safety, Kazan, 420075 Russia

E-mail: ^{*}*fitzev@mail.ru*, ^{**}*elvira_rakhmetova@mail.ru*, ^{***}*aika.muha@yandex.ru*,
^{****}*konstantinburkin@yandex.ru*, ^{*****}*shlyamina@mail.ru*

Received June 23, 2021

Abstract

The article presents the results of the determination of the synthetic pyrethroid deltamethrin in raw food and various food products by gas chromatography with mass spectrometric detection (GC–MS). The stage of GC–MS determination is preceded by sample preparation using the QuEChERS method.

The developed method for quantitative determination of deltamethrin by GC–MS with electron ionization (EI, 70 eV) in food products using QuEChERS is characterized by a detection limit of 0.9 µg/kg deltamethrin and a standard deviation not exceeding 5%.

The GC–MS quantitative determination of ultra-low deltamethrin content in food was performed in selected ion mode (SIM/SIR mode). The selected ions were m/z 253 (main ion) and m/z 208, 181 (confirming ions), respectively.

Keywords: toxicological control of food, organic pollutants, deltamethrin, gas chromatography–mass spectrometry, QuEChERS

Acknowledgments. We are grateful to the Federal Center for Toxicological, Radiation, and Biological Safety for providing us with the analytical equipment used in this study.

Figure Captions

Fig. 1. Scheme of sample preparation using the QuEChERS method for determining deltamethrin by GC–MS.

Fig. 2. Influence of the sorbents Florisil, PSA, and C18 on the degree of extraction of deltamethrin from food samples: *a*) fruits and vegetables; *b*) fish; *c*) meat.

Fig. 3. EI mass spectrum (70 eV) of deltamethrin and main directions of dissociative ionization of its molecule.

References

1. Zhu Q., Yang Y., Lao Z., Zhong Y., Zhan K., Zhao S. Photodegradation kinetics, mechanism and aquatic toxicity of deltamethrin, permethrin and dihaloacetylated heterocyclic pyrethroids. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 749, art. 142106, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142106.
2. Shafer T.J., Meyer D.A., Crofton K.M. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: Critical review and future research needs. *Environ. Health Perspect.*, 2004, vol. 113, no. 2, pp. 123–136. doi: 10.1289/ehp.7254.
3. Bradberry S.M., Cage S.A., Proudfoot A.T., Vale J.A. Poisoning due to pyrethroids. *Toxicol. Rev.*, 2005, vol. 24, no. 2, pp. 93–106. doi: 10.2165/00139709-200524020-00003.
4. Vijverberg H.P.M., vanden Bercken J. Neurotoxicological effects and the mode of action of pyrethroid insecticides. *Crit. Rev. Toxicol.*, 1990, vol. 21, no. 2, pp. 105–126. doi: 10.3109/10408449009089875.
5. Parkin P.J., Le Quesne P.M. Effect of a synthetic pyrethroid deltamethrin on excitability changes following a nerve impulse. *J. Neurol., Neurosurg. Psychiatry*, 1982, vol. 45, no. 4, pp. 337–342. doi: 10.1136/jnnp.45.4.337.
6. Takahashi M., Le Quesne P.M. The effects of the pyrethroids deltamethrin and cismethrin on nerve excitability in rats. *J. Neurol., Neurosurg. Psychiatry*, 1982, vol. 45, no. 11, pp. 1005–1011. doi: 10.1136/jnnp.45.11.1005.
7. Tian D., Mao H., Lv H., Zheng Y., Peng C., Hou S. Novel two-tiered approach of ecological risk assessment for pesticide mixtures based on joint effects. *Chemosphere*, 2018, vol. 192, pp. 362–371. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.001.
8. Lawrence L.J., Casida J.E. Pyrethroid toxicology: Mouse intracerebral structure-toxicity relationships. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 1982, vol. 18, no. 1, pp. 9–14. doi: 10.1016/0048-3575(82)90082-7.
9. Marcombe S., Mathieu R.B., Pocquet N., Riaz M.-A., Poupardin R., Sélior S., Darriet F., Reynaud S., Yébakima A., Corbel V., David J.-Ph., Chandre F. Insecticide resistance in the dengue vector *Aedes aegypti* from Martinique: Distribution, mechanisms and relations with environmental factors. *PLoS ONE*, 2012, vol. 7, no. 2, art. e30989, pp. 1–11. doi: 10.1371/journal.pone.0030989.
10. Müller P., Chouaïbou M., Pignatelli P., Etang J., Walker E.D., Donnelly M.J., Simard F., Ranson H. Pyrethroid tolerance is associated with elevated expression of antioxidants and agricultural practice in *Anopheles arabiensis* sampled from an area of cotton fields in Northern Cameroon. *Mol. Ecol.*, 2007, vol. 17, no. 4, pp. 1145–1155. doi: 10.1111/j.1365-294X.2007.03617.x.
11. Wolansky M.J., Harrill J.A. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review. *Neurotoxicol. Teratol.*, 2008, vol. 30, no. 2, pp. 55–78. doi: 10.1016/j.ntt.2007.10.005.
12. Chrustek A., Hołynska-Iwan I., Dziembowska I., Bogusiewicz J., Wróblewski M., Cwynar A., Olszewska-Słonina D. Current research on the safety of pyrethroids used as insecticides. *Medicina*, 2018, vol. 54, no. 4, art. 61, pp. 1–15. doi: 10.3390/medicina54040061.

13. Mukharlyamova A.Z., Fitsev I.M., Rakhmetova E.R., Mukhammetshina A.G., Makaeva A.R., Shlyamina O.V., Nasybullina Zh.R. API monitoring of synthetic pyrethroids by gas chromatography with mass spectrometric detection. *Butlerovskie Soobshch.*, 2020, vol. 63, no. 9, pp. 68–75. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/20-63-9-68. (In Russian)
14. State Standard 8.736-2011. State system for ensuring the uniformity of measurements (SSM). Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. Moscow, Standartinform, 2013. 23 p. (In Russian)
15. State Standard 34100.1-2017 / ISO/IEC Guide 98-1:2009. Uncertainty of measurement. Part 1. Introduction to guides on the expression of uncertainty in measurement: Interstate standard. Moscow, Standartinform, 2018. 28 p. (In Russian)
16. General Pharmacopoeia Monograph OFS.1.1.0012.15. Validation of analytical methods. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIII Ed. Vol. I. Moscow, 2015. (In Russian)
17. Ferrer C., Gómez M.J., García-Reyes J.F., Ferrer I., Thurman E.M., Fernández-Alba A.R. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2005, vol. 1069, no. 2, pp. 183–194. doi: 10.1016/j.chroma.2005.02.015.
18. Kolberg D.I., Prestes O.D., Adaime M.B., Zanella R. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC–MS. *Food Chem.*, 2011, vol. 125, no. 4, pp. 1436–1442. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.041.
19. Fitsev I.M., Shlyamina O.V., Mukharlyamova A.Z., Mokhtarova S.L., Rakhmetova E.R., Mukhammetshina A.G., Nasybullina Zh.R. Gas chromatography–mass spectrometry screening of persistent organic pollutants in environmental monitoring of vital activity objects. *Butlerovskie Soobshch.*, 2020, vol. 62, no. 6, pp. 89–97. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-6-89. (In Russian)
20. Liu H., Zhang M., Guo Y., Qiu H. Solid-phase extraction of flavonoids in honey samples using carbamate-embedded triacontyl-modified silica sorbent. *Food Chem.*, 2016, vol. 204, pp. 56–61. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.02.102.
21. Hrynko I., Łozowicka B., Kaczyński P. Liquid chromatographic MS/MS analysis of a large group of insecticides in honey by modified QuEChERS. *Food Anal. Methods*, 2018, vol. 11, pp. 2307–2319. doi: 10.1007/s12161-018-1208-z.
22. Hygienic Standard 1.2.3539-18. Hygienic standards for the content of pesticides in natural environments (a list). *Byull. Normativnykh Metod. Dok. Gossanepidnadzora*, 2019, no. 3, pp. 7–103. (In Russian)

Для цитирования: Фицев И.М., Рахметова Э.Р., Мухамметшина А.Г., Буркин К.Е., Шлямина О.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение дельтаметрина в пищевых продуктах // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2021. – Т. 163, кн. 4. – С. 569–580. – doi: 10.26907/2542-064X.2021.4.569-580.

For citation: Fitsev I.M., Rakhmetova E.R., Mukhammetshina A.G., Burkin K.E., Shlyamina O.V. Gas chromatography–mass spectrometry determination of deltamethrin in food. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 4, pp. 569–580. doi: 10.26907/2542-064X.2021.4.569-580. (In Russian)