

ОБЗОРЫ

УДК 632.95:543

## СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ И МЕТОДОВ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

© 2025 г. А. А. Брагин<sup>1,\*</sup>, А. Д. Базык<sup>2</sup>, Н. А. Павлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, лаборатория физико-химического анализа департамента по реализации проекта “Инновационные корма и кормовые добавки”

350044 Краснодар, ул. Калинина, 13, Россия

<sup>2</sup>Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина, кафедра биохимии, биофизики и биотехнологии факультета зоотехнии

350044 Краснодар, ул. Калинина, 13, Россия

\*E-mail: Bunss16@yandex.ru

Многие действующие вещества пестицидов являются опасными токсикантами, способными нарушать стабильность природных и агрокультурных экосистем и причинять необратимый вред здоровью человека при попадании в организм. Кроме того, ежегодно разрабатывают от нескольких единиц до нескольких десятков новых действующих веществ пестицидов и препаратов на их основе. Это определяет критическую необходимость в контроле их применения и содержания в объектах окружающей среды, особенно в сельскохозяйственной продукции. Развитие современных химических аналитических методов помогает повысить эффективность такого контроля. Совершенствование методов экстрагирования пестицидов из крайне сложных матриц почв и сельскохозяйственной продукции позволяет значительно ускорить и удешевить проведение единичного анализа, а улучшение аналитического оборудования позволяет определять пикограммовые содержания целевых пестицидов или проводить мониторинговые исследования образцов для идентификации загрязнителей.

**Ключевые слова:** пестициды, сельскохозяйственная продукция, инсектициды, гербициды, фунгициды, хлорорганические пестициды, фосфорорганические пестициды, газовая хроматография, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, QuEChERS-пробоподготовка, твердофазная экстракция, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция.

**DOI:** 10.31857/S0002188125010117, **EDN:** VBXHAL

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно ФЗ № 109 “О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами” [1], пестициды – вещества или смесь веществ, в том числе используемые в качестве регуляторов роста растений, феромонов, дефолиантов, десикантов и фумигантов, и препараты химического или биологического происхождения, предназначенные для борьбы с вредными организмами.

По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН, использование пестицидов за последние 30 лет выросло более чем в 2 раза [2]. В связи с этим актуальность проблемы определения пестицидов с каждым годом возрастает. Это подтверждается проведенным анализом литературы, представленной на платформе ScienceDirect.com: количество исследовательских статей по запросу “определение пестицидов” выросло с 739 в 2000 г. до 5861 в 2023 г. (рис. 1).

Всемирная организация здравоохранения сообщает, что пестициды потенциально токсичны для других организмов, включая человека, спустя многие десятилетия после их применения на аграрных территориях. Многие из старых и более дешевых

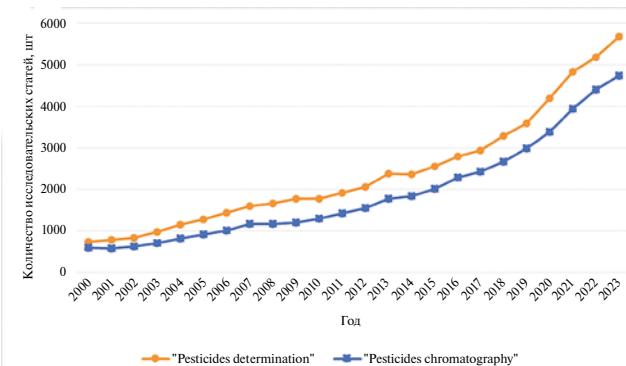


Рис. 1. График роста публикационной активности по теме определения пестицидов в период с 2000 по 2023 г.

пестицидов, таких как дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и линдан, могут годами оставаться как в почве, так и в воде [3].

Контроль за уровнем содержания пестицидов в объектах окружающей среды, включая сельскохозяйственную продукцию, развивается и ужесточается. Например, список контролируемых действующих веществ пестицидов расширялся с 571 наименования в 2013 г. до 603 – в 2018 г. и затем до 627 в 2021 г. (ГН 1.2.3111-13, ГН 1.2.35.39-18, СанПиН 1.2.3685-21 соответственно), а максимальные допустимые уровни (МДУ) многих веществ планомерно снижались.

Основным способом контроля применения пестицидных препаратов в объектах окружающей среды является количественное определение их действующих веществ. Сегодня широкое применение при определении пестицидов получили такие методы, как газовая хроматография (ГХ), высокоеффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), tandemная масс-спектрометрия (МС/МС) и ее сочетания с вышеуказанными методами. Несмотря на последние достижения в разработке высокоточных и высокочувствительных методов, определение пестицидов по-прежнему остается актуальной проблемой для многих исследователей. Большое разнообразие используемых пестицидов, постоянный рост производства все новых препаратов, сложный состав и разнообразие исследуемых матриц требует не только высокоточного оборудования, но и создания более экспрессных и эффективных подходов к решению данной проблемы [4].

Цель работы – предоставление актуальной информации о наиболее часто применяемых пестицидах в аграрной промышленности и о современных методах их количественного определения.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Использование пестицидов в сельском хозяйстве Российской Федерации растет. По данным Росстата, в 2018 г. применение пестицидов составило 154.3 т, в 2022 г. – уже 215.6 т. Увеличение спроса происходит за счет интенсификации сельского хозяйства и ввода новых земель сельскохозяйственного назначения. При этом доля гербицидов в общей массе была равна 68, fungицидов – 17, инсектицидов – 14% [5, 6].

Согласно результатам исследования [7], наибольшее распространение в отечественном сельском хозяйстве получили препараты на основе следующих действующих веществ гербицидов, fungицидов и инсектицидов. В табл. 1 представлены некоторые их представители и их предельно допустимые концентрации в сельскохозяйственной продукции (с.п.).

Основным механизмом загрязнения сельскохозяйственной продукции пестицидами является их миграция по трофическим уровням [6]. Из-за низкой эффективности методов применения пестицидных препаратов многие сельхозпредприятия используют дозировки, в разы превышающие необходимые нормы. Избыток препаратов остается в почве или мигрирует в водоемы, расположенные недалеко от полей. Основной причиной низкой эффективности использования пестицидов является плохое удержание пестицидов на целевой поверхности листьев сельскохозяйственных культур. Во-первых, более 50% капель распыляемых пестицидов демонстрируют нежелательное поведение при распылении в виде разбрызгивания и подпрыгивания на поверхности листьев, поскольку большая часть поверхности листьев растений обладает гидрофобной природой из-за их шероховатой структуры и покрытия воском [8]. Во-вторых, осевшие пестициды довольно легко удаляются с поверхности листьев в неблагоприятных погодных условиях, например, при дожде, поскольку между веществом пестицида и поверхностью листьев растений нет сильного взаимодействия [9]. Таким образом, ключевым путем для снижения пестицидной нагрузки на объекты окружающей среды является повышение эффективности их применения, что подразумевает регулирование смачивания и улучшение осаждения распыленных пестицидов на водоотталкивающую поверхность листьев растений и усиление адгезии пестицидов к поверхности листьев, увеличение их устойчивости к фотолизу, дожду или другим факторам окружающей среды [10]. Наиболее перспективные разработки в этом направлении представлены в табл. 2.

Основным направлением совершенствования применения пестицидов является разработка различных добавок к распыляемым растворам и суспензиям пестицидов. Но данный подход обладает рядом существенных недостатков, среди которых могут быть дороговизна и/или сложность производства и применения данных добавок, потенциальная токсичность для человека и окружающей среды. Поэтому наибольшее распространение на современном рынке получили модернизированные системы распыления пестицидов, например электростатическое распыление. Однако даже они не позволяют избежать необходимости применения избытка пестицидов. Большое разнообразие пестицидных препаратов, их высокая токсичность, а также ужесточение требований к безопасности сельскохозяйственной продукции требуют разработки новых эффективных аналитических методов контроля пестицидов как в продукции, так и объектах окружающей среды.

Таблица 1. Перечень ПДК пестицидов, применяемых в России

| Наименование группы | Наименование пестицида                  | ПДК в с.п., мг/кг |
|---------------------|---|-------------------|
| Гербициды           | 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксикусная кислота) | 0.01              |
|                     | Флорасулам                              | 0.05              |
|                     | Флуметсулам                             | 1.0               |
|                     | Амидосульфурон                          | 0.1               |
|                     | Йодосульфурон-метил натрия              | 0.01              |
|                     | Мефенпир-диэтил                         | 0.01              |
|                     | Трибенурон-метил                        | 0.01              |
|                     | Феноксапроп-П-этил                      | 0.01              |
|                     | Клоквингосет-мексил                     | 0.1               |
|                     | Глифосат                                | 0.05              |
| Фунгициды           | Карбендазим                             | 0.05              |
|                     | Пропиконазол                            | 0.01              |
|                     | Беномил                                 | 0.015             |
|                     | Флутриафол                              | 0.05              |
|                     | Тебуконазол                             | 0.01              |
|                     | Пираклостробин                          | 0.02              |
|                     | Ципроконазол                            | 0.05              |
|                     | Азоксистробин                           | 0.01              |
|                     | Димоксистробин                          | 0.05              |
|                     | Боскалид                                | 0.02              |
| Инсектициды         | Циперметрин                             | 0.005             |
|                     | Цигалотрин                              | 0.01              |
|                     | Диметоат                                | 0.05              |
|                     | Имидаклоприд                            | 0.02              |
|                     | Тиаметоксам                             | 0.02              |
|                     | Ацетамиприд                             | 0.03              |
|                     | Дифеноконазол                           | 0.02              |
|                     | Хлорпирифос                             | 0.05              |
|                     | Индоксакарб                             | 0.01              |
|                     | Малатион                                | 0.01              |
|                     | Хлорантранилипирол                      | 0.01              |

### СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ В МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Определение пестицидов с использованием инструментальных аналитических методов включает в себя несколько основных этапов: гомогенизацию образца, экстракцию из матрицы, очистку экстракта и идентификацию аналита. Каждый этап обладает рядом лимитирующих стадий. Перевод аналита из матрицы в органический экстракт называется экстракцией. На данном этапе лимитирующей стадией становится извлечение анализов и получение экстракта, содержащего минимальное количество компонентов матрицы. С целью оптимизации данного этапа полученный экстракт подвергают отдельному

этапу очистки. Данный этап позволяет не только избавиться от мажорных компонентов матрицы, но и в ряде случаев сконцентрировать определяемые компоненты пробы [4].

*Экстракция и очистка экстрактов.* Жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) – перевод одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу. Для экстракции пестицидов используют различные растворители или смеси растворителей, например, гексан [11], ацетонитрил [12], дихлорметан-ацетон [13], этилацетат-циклогексан [14] и др. В работе [15] для извлечения большого количества разных пестицидов к измельченным образцам шпината (50 г), мандаринов (50 г) и риса (25 г),

Таблица 2. Различные стратегии увеличения эффективности применения пестицидов

| Способ                                      | Преимущества  | Недостатки   | Источник |
|---|---|--|----------|
| Электростатическое распыление               | Высокая точность распыления                               | Слабое взаимодействие с поверхностью листа                                   | 128      |
| Уменьшение размера капель                   | Высокая эффективность осаждения                           | Сложное техобслуживание  | 129      |
| Полимерные добавки                          | Высокая эффективность осаждения                           | Токсичность  | 130      |
| Добавки поверхностно активных веществ       | Высокая эффективность осаждения                           | Токсичность  | 131      |
| Добавки растительных масел                  | Высокая эффективность осаждения                           | Высокая стоимость, закрытие устьиц листьев                                   | 132      |
| Добавки полиэлектролитов                    | Высокая эффективность осаждения                           | Высокая сложность использования  | 133      |
| Добавки наночастиц оксида титана            | Высокая эффективность осаждения                           | Токсичность  | 134      |
| Добавка нанокапсул с кремнеземной оболочкой | Контролируемое высвобождение пестицидов                   | Слабое взаимодействие с поверхностью листа                                   | 135      |
| Добавка наночастиц авермектина              | Контролируемое высвобождение пестицидов                   | Сложный процесс производства и использования, низкая эффективность осаждения | 136      |
| Добавка наногеля                            | Высокая эффективность осаждения, устойчивость к удалению. | Токсичность  | 137      |

разбавленных водой (30 мл), добавляли 100 мл ацетонитрила и отстаивали в течение 2 ч. Затем, после гомогенизации, смесь фильтровали, а фильтрат собирали в делительную воронку. Добавляли 15 г хлорида натрия и интенсивно встряхивали. После этого отбирали 10 мл органической фазы, концентрировали на водяной бане при 40 °C и растворяли в 4 мл дихлорметана, содержащего 1% метанола. Полученный экстракт подвергали очистке при помощи ТФЭ (твердофазной экстракции) с использованием специального картриджа. Результат очистки выпаривали, перерастворяли в 5 мл ацетонитрила и подвергали анализу. Авторы [16] для повышения эффективности экстракции использовали смесь из ацетонитрила и циклогексана, т.к. ЖЖЭ применяли для извлечения широкого спектра пестицидов из различных сельскохозяйственных продуктов, таких как рис, огурцы, паприка, виноград, пшеничная мука и яблоки. В гомогенизированные образцы добавляли 200 мл ацетонитрила и 35 г хлорида натрия. Смесь гомогенизировали, добавляли 100 мл смеси этил ацетата/циклогексана (1 : 1). Смесь повторно гомогенизировали и отстаивали до разделения фаз. Полученные 200 мл органической фазы фильтровали через фильтр,

содержащий 100 г сульфата натрия, в круглодонную колбу. Фильтр четырежды промывали смесью этил ацетата/циклогексана (1 : 1) порциями по 20 мл. Фильтрат выпаривали до водянистого остатка, добавляли 7.5 мл этил ацетата до полного растворения остатка от упаривания, 5 г солевой смеси (сульфат/хлорид натрия, 1 : 1), перемешивали, добавляли 7.5 мл циклогексана, снова перемешивали. После отстаивания супернатант подвергали анализу. На сегодняшний день от использования метода ЖЖЭ все чаще отказываются ввиду его трудоемкости, дороговизны, требования большого количества потенциально опасных растворителей.

Дальнейшее развитие ЖЖЭ получила в форме дисперсионной жидкость-жидкостной микрэкстракции (ДЖЖМЭ). Метод разработан в 2006 г. В его основе лежит трехкомпонентная система растворителей, состоящая из анализируемого водного раствора, неполярного органического растворителя-экстрагента с плотностьюющей, чем у воды, и полярного органического растворителя-диспергента, смешивающегося с водой и экстрагентом. В качестве экстрагентов в этом варианте ДЖЖМЭ

чаще всего используют хлороформ (42%), дихлорэтан (18%), четыреххлористый углерод (15%), а в качестве диспергентов – ацетонитрил (56%) и метанол (28%). Другие диспергирующие растворители, например, ацетон и этанол, применяют значительно реже [17]. Инструментальное направление ДЖЖМЭ нацелено на отказ от использования диспергентов. В работах чаще всего встречаются ультразвуковое диспергирование [18], вихревое диспергирование [19], диспергирование пузырьками воздуха [20] и др. В данном случае основными параметрами, влияющими на эффективность экстракции, являются время проведения экстрагирования, используемый органический растворитель, отношение объема растворителя к объему образца, использование высаливания и применяемые для него реагенты, температура и pH пробы. Разработка и применение новых, нетипичных экстрагентов – одно из актуальных направлений развития данного метода. В классическом варианте применяют растворители с большей чем у воды плотностью (хлороформ, хлорбензол, тетрахлорметан и тетрахлорэтилен). Однако есть возможность применять и более “легкие” растворители – гексан, циклогексан, гексадекан, *m*-ксилол, ундеканол, додеканол [21]. Такие растворители обладают меньшей токсичностью и хорошо сочетаются с такими методами, как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный элеткорфорез (КЭ). Главным недостатком таких растворителей является склонность “легких” растворителей распределяться по поверхности воды в виде тончайшей пленки, что затрудняет отбор органической фазы.

Альтернативой таким растворителям являются ионные жидкости (ИЖ). В традиционном варианте берут 30–60 мкл гидрофобной ИЖ, выбранной в качестве экстрагента, смешивают с 200–500 мкл диспергента, в качестве которого чаще всего используют метанол (ацетонитрил, ацетон, этанол или гидрофильную ИЖ). Полученную смесь ИЖ и диспергента при помощи шприца быстро вводят в анализируемую пробу и перемешивают вручную в течение нескольких минут. После центрифugирования в течение 5–10 мин выделившуюся фазу экстракта, находящуюся на дне конической пробирки, отбирают при помощи микрошприца, разбавляют метанолом для снижения вязкости экстракта и используют для анализа [22]. В некоторых случаях этап центрифугирования заменяют введением в раствор деэмульгатора (чаще всего это ацетонитрил, метанол, этанол), вследствие чего происходит разрушение эмульсии [23]. Ограничением ДЖЖМЭ с ИЖ является невозможность определения сконцентрированных органических соединений методом газовой хроматографии [22].

Параллельно развитию ДЖЖМЭ широкое применение получил метод однокапельной микроЭкстракции (single drop microextraction, SDME). Впервые

в современном виде данный метод был представлен в 1997 г. [24]. В качестве водной фазы использовали водные растворы 4-метилацетофенона, прогестерона, 4-нитротолуола и малатиона с известными концентрациями. Органическая фаза представляет собой *n*-октан, содержащий фиксированную концентрацию внутреннего стандарта, представляющего собой *n*-тетрадекан, *n*-октадекан или *n*-додекан. В работе [25] экстрагирование проводили следующим образом: в шприц объемом 2 мкл отбирали органическую фазу, 1 мкл которой сразу же выпускали в виде капли. Этим шприцом протыкали мембранные виалы, в которой находится водный раствор пробы, при этом капля органического растворителя в него не попадала. Выпускали из шприца оставшийся 1 мкл органического растворителя, который образовывал каплю на кончике иглы. После перемешивания в течение заданного периода времени отбирали шприцом 2 мкл, таким образом отбирая и каплю органического экстракта, и 1 мкл водного раствора. После шприц вынимали, 1 мкл водного раствора вытесняли, протирали иглу салфеткой, а органический экстракт вводили в газовый хроматограф. Часто для увеличения эффективности экстракции в таких случаях использовали водный раствор пробы со значительным содержанием полярного органического растворителя. Это связано с тем, что водные растворы проб часто представляют из себя эмульсию, что сильно осложняет процесс экстракции [25]. Добавление в образец неорганических солей, таких как хлорид натрия, снижает растворимость пестицидов ввиду повышения ионной силы раствора, что приводит к увеличению эффективности экстракции. В свою очередь это влияет на выбор растворителя для капли: он не должен растворяться в полученном растворе, иначе проведение экстракции будет невозможно. Кроме того, растворитель должен быть нелетучим и вязким для обеспечения стабильности капли при проведении экстракции. Объем капли также является важным фактором: при его увеличении растет количество экстрагируемых анализаторов, но при этом уменьшается стабильность самой капли. Температура имеет неоднозначное влияние на процесс экстрагирования. Увеличение температуры приводит к увеличению диффузии анализа как в органический растворитель, так и из него, однако при этом температура в значительной степени определяет стабильность капли и ее растворимость в водном растворе. Некоторые исследования показали положительное влияние увеличения температуры на эффективность экстракции [24], в других же говорится о его негативном влиянии [26]. Время экстрагирования и интенсивность перемешивания с увеличением температуры повышали эффективность экстракции, но снижали устойчивость капли [27, 28].

**Твердофазная экстракция (ТФЭ).** С развитием производства сорбентов широкое распространение

при анализе пестицидов из разнообразных матриц получил метод твердофазной экстракции. Ключевым этапом применения данного метода является выбор подходящего сорбента для адсорбции анализа, т.к. эффективность применения ТФЭ напрямую зависит от характера взаимодействия извлекаемых веществ и сорбента [29]. Именно в направлении разработки новых типов сорбентов и модернизации уже существующих происходит основное развитие метода твердофазной экстракции. ТФЭ с использованием многостенных нанотрубок предполагает использование специальных картриджей, в которые помещают данный сорбент. Через данный картридж пропускают раствор образца, в ходе чего происходит сорбция анализаторов на поверхности нанотрубок. После этого картридж высушивают и элюируют органическим растворителем (например, 20 мл дихлорметана), в ходе чего происходит десорбция пестицидов в органический растворитель. Элюат выпаривают, перерастворяют в 1 мл циклогексана и проводят газохроматографический анализ [30].

С развитием метода ТФЭ появилась магнитная твердофазная экстракция. Сорбент, являющийся магнитным материалом, добавляют в раствор пробы и диспергируют с помощью ультразвукового облучения. После чего сорбент удаляют с помощью сильного магнита и элюируют органическим растворителем. Снова удаляют сорбент магнитом, а элюат выпаривают и перерастворяют в органическом растворителе [31]. Ключевыми достоинствами данного метода являются экспрессность и дешевизна, однако он не может обеспечить сравнимую с другими методами экстракции степень извлечения пестицидов из проб.

Метод **МТФД** (матрично-дисперсионная твердофазная экстракция) как развитие метода ТФЭ впервые был представлен в 1989 г. Образцы готовят следующим образом: заготовки тканей животных массой 0.5 г добавляют к 2 г сорбента  $C_{18}$  (шарики диоксида кремния, покрытые октадецилсиланом). Образец осторожно перемешивают стеклянным пестиком в течение 30 с до получения полусухого однородного на вид материала. Добавляют в колонку, объемом 10 мл, содержащую фритт и 0.5 г чистого  $C_{18}$ . Затем добавляют еще 0.25 г сорбента сверху и утрамбовывают для удаления воздушных карманов. После этого через полученную смесь пропускают отдельно 4 органических растворителя: гексан, бензол, этилацетат, метанол (объемом по 8 мл). Каждую фракцию затем упаривают досуха в атмосфере азота, а потом растворяют в соответствующих органических растворителях. Перед проведением анализа каждую фракцию подвергают центрифугированию и фильтрованию супернатанта [32].

Подход с применением ТФЭ для извлечения пестицидов позволяет достаточно эффективно обединить этапы экстракции и очистки. Данный метод

использовали для извлечения гербицидов на основе фенилмочевины из кормов и кормового сырья [33] и батата [34], степень извлечения составляла от 78 до 102%. Данный метод извлечения применим и для жидких образцов – например, фосфор- и хлорорганические пестициды извлекали из проб молока [35], степень извлечения составляла 75–105%.

Метод **ТФМЭ** (твердофазная микроэкстракция) был представлен в 1990 г. [36] и имел целью преодолеть большинство ограничений, связанных с классическими методами экстракции. Волокно из сплавленного силикагеля с полиимидным покрытием активировали, выдерживая в течение 4 ч при температуре 350°C, и помещали в специальный шприц. Для проведения экстракции данное волокно помещали в раствор образца и перемешивали. После этого с помощью того же шприца волокно извлекали из образца и помещали в инжектор газового хроматографа, где происходила термическая десорбция экстрагируемых пестицидов. Это определяло основные направления развития метода – разработку новых типов и совершенствование существующих видов волокон и различные варианты модернизации их покрытий. Применение ионных жидкостей в качестве сорбента лишило возможности прямого контакта волокна с образцом, что послужило развитием метода ТФМЭ в свободном пространстве [37]. Закрытую колбу с 80 мл водного раствора образца, содержащего 5 г/л каждого извлекаемого пестицида и 30% хлорида натрия, помещали на магнитную мешалку с нагревателем. Вводили в колбу иглу и обнажали волокно для экстракции, устанавливали температуру на уровне 70°C и перемешивали в течение 50 мин. После волокно помещали в инжектор газового хроматографа и проводили анализ. В настоящее время в качестве материалов покрытия для ТФМЭ широко используют ковалентные органические каркасы [38], углеродные материалы (такие как нанотрубки или пористые материалы) [39] и металлогорганические каркасы [33].

*QuEChERS* (аббревиатура от Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe или быстрый, легкий, дешевый, эффективный, надежный и безопасный). Большое разнообразие пестицидов и необходимость их регулярного контроля стимулировало разработку методов комплексного извлечения анализаторов. *QuEChERS* – один из методов, широко используемых для одновременного извлечения пестицидов различного химического строения [40]. Данный метод был разработан с целью одновременного извлечения полярных и неполярных пестицидов. Данный подход получил настолько широкое распространение, что некоторые его модификации стали *стандартными* – их принимают международные регулирующие органы, такие как Европейский комитет и AOAC (Association of Official Agricultural Chemists). При выполнении метода *QuEChERS* существуют 3 общие

стандартные процедуры. Это оригинальный (без использования буфера) метод QuEChERS, метод AOAC QuEChERS и метод EN QuEChERS, предлагающий использование буфера (табл. 3).

Все стандартные модификации метода QuEChERS на сегодняшний день активно используют для извлечения и последующего определения содержания пестицидов в объектах окружающей среды [41–57].

Дальнейшее развитие данный метод извлечения пестицидов получил через попытки решения проблем извлечения анализов из особо сложных матриц и извлечения пестицидов, чувствительных к величине pH. Применение метода QuEChERS к pH-чувствительным пестицидам проблематично. Такие пестициды могут быть кислотными или основными. Кислотные пестициды имеют карбоксильные группы и могут быть ковалентно связаны с компонентами матрицы, что затрудняет их извлечение при использовании методов QuEChERS [58, 59]. Некоторые кислые пестициды также образуют мезомерные структуры. Электроны, образующие двойные связи в сопряженных кислотных пестицидах, могут переходить между атомами, слегка изменяя структуру молекулы. Таким образом, молекула пестицида фактически существует в гибридном состоянии между различными структурами, образованными вариациями связей. Образование этих мезомерных структур усложняет хроматографический анализ кислотных пестицидов. Кислотные пестициды ионизируются в водной среде, эти ионные формы гидрофильны, их трудно экстрагировать с использованием органических неполярных растворителей. Таким образом, стандартные методы QuEChERS должны быть

изменены, чтобы обеспечить эффективное извлечение кислотных пестицидов.

Сорбенты ПВА являются основными и не подходят для использования при извлечении кислотных пестицидов, ввиду образования кислотно-основных связей с сорбентом. Отказ от использования сорбентов ПВА предотвращает потерю кислотных пестицидов в процессе очистки [60]. Еще одной важной модификацией стандартных методов QuEChERS при анализе кислотных пестицидов является включение стадии щелочного гидролиза. Щелочной гидролиз разрушает ковалентные связи, образующиеся между компонентами матрицы и кислотными пестицидами, тем самым освобождая пестициды во время экстракции [61].

Матрицы с высоким содержанием липидов относятся к числу проблемных матриц при использовании метода QuEChERS. Некоторые пестициды липофильны и образуют связи с липидами. Поэтому они абсорбируются и задерживаются жировым слоем, например, в тканях животных, что является причиной низкой степени извлечения пестицидов из подобных образцов [62, 63]. С другой стороны, некоторые жиры соэкстрагируются при извлечении пестицидов методом QuEChERS. Эти липиды будут являться серьезной помехой при проведении хроматографического анализа, поскольку они могут вызвать засорение аналитических колонок. Таким образом, стандартные методы QuEChERS должны быть модифицированы для работы с матрицами с высоким содержанием жира.

Соэкстрагирование липидов можно значительно сократить, включив в метод QuEChERS этап

Таблица 3. Сравнение стандартных методов QuEChERS

| Оригинальный метод  | EN QuEChERS   | AOAC QuEChERS   |
|---|---|---|
| Экстракция  |   |   |
| 10 мл ацетонитрила добавляют к 10 г гомогенизированного образца и перемешивают  | 15 мл 1%-ной уксусной кислоты в ацетонитриле добавляют к 15 г гомогенизированного образца и перемешивают  |   |
| Добавляют 4 г сульфата магния и 1 г хлорида натрия, центрифугируют смесь после перемешивания в течение 5 мин при 5000 об./мин | Добавляют 6 г сульфата магния и 1.5 г ацетата натрия, центрифугируют смесь после перемешивания в течение 1 мин при >1500 об./мин  | Добавляют 4 г сульфата магния, 1 г хлорида натрия, 0.5 г гидроцитрата натрия, 1 г цитрата натрия, центрифугируют смесь после перемешивания в течение 5 мин при 3000 об./мин     |
| Очистка   |   |   |
| 1 мл супернатанта добавляют к 150 мг сульфата магния и 50 мг ПВА, смесь перемешивают и центрифугируют 1 мин при 6000 об./мин  | 1 мл супернатанта добавляют в пробирку, содержащую сульфат магния и сорбент или смесь сорбентов (ПВА, C <sub>18</sub> , GCB), перемешивают и центрифугируют 1 мин при >1500 об./мин | 1 мл супернатанта добавляют к 150 мг сульфата магния и 25 мг ПВА (и 2.5 или 7.5 мг GCB, если образец пигментирован), смесь перемешивают и центрифугируют 5 мин при 3000 об./мин |
| Супернатант используют для анализа  |   |   |

жидкость-жидкостной экстракции гексаном [49, 58]. Кроме того, во время анализа объектов с высоким содержанием жира в матрице можно выполнить этап вымораживания в течение ночи для удаления совместно экстрагирующихся липидов, а также других компонентов, растворимых в ацетонитриле [64].

Метод QuEChERS наиболее эффективен для экстракции пестицидов из образцов с высоким содержанием воды, таких как фрукты и овощи. Для образцов с низким содержанием воды добавляют дополнительную воду для обеспечения оптимального процесса экстрагирования. Технику гидратации сухих образцов успешно использовали во время анализа образцов зерновых (молотый рис, пшеничная мука и молотая кукуруза) с использованием методологии QuEChERS [65, 66].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

За последние десятилетия было разработано множество аналитических методов детектирования и определения содержания пестицидов в образцах объектов окружающей среды и продуктов питания. Большое разнообразие анализаторов и матриц предполагает применение различных методов анализа. Чаще всего используют газовую хроматографию и высокоэффективную жидкостную хроматографию.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) применяют в качестве метода разделения и определения высокополярных нелетучих пестицидов. При проведении анализа ВЭЖХ ее часто сочетают с ультрафиолетовым детектированием (УФ) [67–71] или детектором с диодной матрицей (ДМ) [72–74]. Однако у данных методов отмечен ряд критических недостатков. Например, было проведено определение 323 пестицидов методами ВЭЖХ-УФ и ГХ-МС [67], 300 из которых определяли с помощью ГХ-МС, а 23 – ВЭЖХ-УФ. При идентичной пробоподготовке для обоих методов (авторы использовали метод QuEChERS) ВЭЖХ-УФ показала большее влияние матричных эффектов на результаты определения, а пределы обнаружения пестицидов находились в диапазоне 0.0025–0.005 для метода ГХ-МС и 0.003–0.027 мг/кг – для метода ВЭЖХ-УФ. В другой работе при определении диквата, параквата, этилвиологена и дифенцоквата [69] для минимизации матричных эффектов использовали метод МТФД. Однако для подбора оптимальных условий экстрагирования необходимо варьировать множество параметров, таких как количество используемого сорбента и элюента, тип элюента, тип подвижной фазы для проведения ВЭЖХ-УФ и время проведения экстракции, что является трудозатратным процессом. Применение масс-селективных детекторов в методе ВЭЖХ усугубляет эту проблему, т.к. наличие компонентов матрицы в анализируемых экстрактах

не только мешает проведению количественного анализа, но может также привести к быстрому износу дорогостоящего оборудования.

Однако нельзя не отметить ряд достоинств, благодаря которым методы, основанные на жидкостной хромато-масс-спектрометрии, получили широкое распространение. Применение масс-селективных детекторов позволяет идентифицировать большое количество разнообразных пестицидов и определять их на уровне десятых частей нанограмма на килограмм пробы, что делает его наилучшим выбором при проведении научно-исследовательских работ. Однако для проведения мониторингового, рутинного анализа его использование представляется нецелесообразным ввиду дороговизны.

Газовая хроматография (ГХ) лишена большинства недостатков ВЭЖХ и сохраняет преимущества масс-селективного детектирования при его использовании. Это позволило данному методу стать наиболее распространенным хроматографическим методом определения пестицидов. Газовая хроматография больше всего подходит для разделения неполярных, летучих и легко испаряющихся соединений. Существует большое разнообразие детекторов, применяемых совместно с газовой хроматографией с целью определения пестицидов. Среди них пламенно-фотометрические детекторы (ПФД) [75, 76], азотно-фосфорные детекторы (АФД) [77, 78], пламенно-ионизационные детекторы (ПИД) [79], однако наиболее популярными являются электронозахватные детекторы (ЭЗД) [80, 81] и масс-селективные детекторы (МСД) [82–86].

Главным преимуществом ЭЗД является высокая чувствительность и селективность по отношению ко многим пестицидам при сравнительной дешевизне оборудования. ГХ-ЭЗД позволяет детектировать порядка 1.7 нг хлорорганических пестицидов/л [80] и 1.4 нг фосфорорганических пестицидов/л [81]. Однако данный метод обладает существенным недостатком – ввиду невозможности полного хроматографического разделения всех анализаторов при попытках одновременного определения широкого спектра пестицидов происходит наложение времен удерживания соединений и, как следствие, проведение их идентификации становится невозможным. Также велико влияние матрицы на результаты исследования образца, вследствие чего требуется проведение дополнительной идентификации методом газовой хромато-масс-спектроскопии (ГХ-МС).

Главными преимуществами газовой хромато-масс-спектрометрии являются высокая чувствительность, возможность одновременного определения сотен действующих веществ пестицидов, низкое влияние матричных компонентов на проведение анализа и возможность использования микрообъемов проб. Кроме того, данный метод подлежит стандартизации:

большинство работ выполняют на одних и тех же колонках (кварцевая капилярная колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, реже используют колонки с длиной 50 или 15 м), в качестве газа-носителя используют высокочистый гелий, ионизацию осуществляют с помощью электронного удара при энергии 70 эВ. При этих условиях масс-спектры определяемых пестицидов обладают крайне высокой воспроизводимостью. Это позволяет накапливать большие библиотеки данных, что облегчает идентификацию пестицидов.

Температурный режим термостатирования газохроматографической колонки является одним из важнейших факторов разделения пестицидов. Программная настройка температурных режимов дает возможность одновременного определения сотен действующих веществ пестицидов: низкая скорость повышения температуры способствует более полному хроматографическому разделению веществ, однако при этом время анализа может достигать 50 мин и более, что не всегда является приемлемым. При совместном определении 300 пестицидов [67] изначальная температура печи составляла 70°C, постепенно ее повышали со скоростью 25°C/мин до 120°C, затем со скоростью 5°C/мин до 300°C. Общее время анализа составило 56.8 мин. При определении специфических, легко разделяющихся пестицидов можно сократить время анализа до 14 мин, как в работе [87]. Начальная температура печи также составляла 70°C, которую повышали до 180°C со скоростью 60°C/мин. После этого нагрев уменьшали до 40°C/мин до 300°C.

Чаще всего температурный режим термостата газохроматографической колонки представлен следующим образом: начальная температура печи составляет 50–100°C. Удержание этой температуры применяют, как правило, при использовании пробоподготовки по методу QuEChERS, и оно длится не более 5 мин. Этот этап является необходимым, т. к. экстракты, полученные с помощью данного метода, содержат большое количество солей, которые могут повредить детектор. Затем температуру быстро (со скоростью 15–50°C/мин) поднимают до промежуточного плато (200–230°C), после чего нагревание замедляют (до 5–10°C/мин), доводят температуру печи до максимальной (280–300°C) и выдерживают до завершения анализа. Подобный температурный режим представляет из себя компромисс между эффективностью хроматографического разделения пестицидов и экспрессностью проведения анализа [87–108].

В последнее время в зарубежной литературе активно набирает популярность многомерная газовая хроматография (ГХхГХ). Данный метод действительно предоставляет ряд критических преимуществ, таких как кратное увеличение чувствительности по сравнению с классическим ГХ-МС, еще большее снижение матричных эффектов, возможность одновременного разделения полярных

и неполярных пестицидов за счет использования разных колонок. При этом данный метод нацелен в первую очередь на определение следовых количеств целевых пестицидов, а не на мониторинговые исследования, предполагающие определение и идентификацию значительно большего количества анализов за единичный анализ. Кроме того, обычно ГХхГХ используют совместно с масс-спектрометрией высокого разрешения (тандемная масс-спектрометрия, времяпролетные детекторы, орбитальные ловушки), что еще сильнее увеличивает цену единичного анализа и делает рутинное применение данного метода нецелесообразным [109–118].

Отдельно стоит поговорить о газовой хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ГХ-МСВР). Масс-селективные детекторы с тройным квадрупольем, времяпролетные детекторы и детекторы с орбитальной ловушкой обладают на порядки большей чувствительностью по сравнению с масс-селективными детекторами низкого разрешения, при этом условия проведения газохроматографического разделения определяемых веществ практически никак не отличаются [119–123]. Ключевым отличием масс-селективных детекторов с высоким разрешением является принцип идентификации и детектирования веществ. Например, в случае использования масс-селективного детектора с 3-мя квадруполями идентификацию проводят не по селективным ионам, а по селективным реакциям, что и позволяет значительно увеличить чувствительность анализа [124–127]. Это определяет высокий интерес в научном сообществе, однако с прикладной точки зрения на сегодняшний день методы масс-спектрометрии высокого разрешения являются несравненно более дорогими в плане проектирования, изготовления и содержания аналитического оборудования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наиболее распространенными методами идентификации и определения содержания пестицидов являются газовая хроматография, ультравысокоэффективная и высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-селективными детекторами высокого и низкого разрешения с экспрессированием пестицидов по методу QuEChERS.

Выбор аналитического метода напрямую зависит от поставленной цели, определяемых пестицидов и объекта анализа. В частности, матричный эффект намного более выражен в методах жидкостной хроматографии, чем газовой. Кроме того, часто применение ВЭЖХ и УВЭЖХ для определения пестицидов требует проведения дериватизации, что повышает цену анализа и затрудняет внедрение принципов зеленой химии. Газовая хроматография лишена таких недостатков. При этом метод масс-спектрометрии низкого

разрешения чаще применяют для мониторинговых исследований, для идентификации большого спектра неизвестных веществ, а применение масс-спектрометрии высокого разрешения более актуально при определении целевых пестицидов с крайне низкими содержаниями определяемых веществ.

Есть основания полагать, что дальнейшее развитие методов извлечения и определения пестицидов будет фокусироваться на повышении чувствительности к отдельным действующим веществам, развитию методик совместного определения пестицидов, увеличению экспрессности анализа и внедрению принципов зеленой химии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами: Федеральный закон № 109-ФЗ (редакция от 10 июня 2023 г.) [принят Государственной думой 19 июля 1997 г. // СПС КонсультантПлюс. Режим доступа: локальный, по договору. Обновление еженедельно.
- Продовольственная и сельскохозяйственная организации Объединенных Наций [официальный сайт]. Рим. URL: <https://www.fao.org/home/ru> (дата обращения: 10.10.2023).
- Всемирная организация здравоохранения: [официальный сайт]. Женева. URL: <https://www.who.int/ru> (дата обращения: 17.11.2023).
- Andreu V., Picó Y.* Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods // TrAC Trend. Analys. Chem. 2004. V. 23. № 10–11. P. 772–789.
- Единая межведомственная информационно-статистическая система (ЕМИСС): [официальный сайт]. Москва. URL: <https://fedstat.ru/indicator/40540> (дата обращения: 23.11.2023).
- Захаренко В.А. Особенности развития рынка пестицидов в России // Защита и карантин раст. 2020. № 2. С. 34–36.
- Зинченко В.А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность. М.: КолосС, 2012. 127 с.
- Damak M., Hyder M.N., Varanasi K.K.* Enhancing droplet deposition through in-situ precipitation // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 125–130.
- Xiang Y.* Controlling pesticide loss through nanonet-works // ACS Sust. Chem. Engin. 2014. V. 2. № 4. P. 918–924.
- Su H.* Tackling pesticide overusing through foliar deposition and retention: Frontiers and challenges // Adv. Agrochem. 2023. V. 2. № 4. P. 298–305.
- Specht W., Pelz S., Gilsbach W.* Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography: 6. Communication: Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition // Fresen. J. Analyt. Chem. 1995. V. 353. P. 183–190.
- Sannino A., Bolzoni L., Bandini M.* Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables // J. Chromatogr. 2004. V. 1036. № 2. P. 161–169.
- Li Y., Yuan T.* Detection of pyrethroid pesticide residues in concentrate juice // Chin. J. Health Lab. Technol. 2008. V. 18. P. 1774–1775.
- Cabras P.* Fenhexamid residues in grapes and wine // Food Addit. Contam. 2001. V. 18. № 7. P. 625–629.
- Rezaee M.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction // J. Chromatogr. 2006. V. 1116. №. 1–2. P. 1–9.
- Min Shin J.* Comparison of QuEChERS and Liquid-Liquid extraction methods for the simultaneous analysis of pesticide residues using LC-MS/MS // Food Control. 2022. V. 141. P. 109202.
- Дмитриенко С.Г. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микротекстракция органических соединений // Журн. аналит. хим. 2020. Т. 75. № 10. С. 867–884.
- Regueiro J.* Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters // J. Chromatogr. 2008. V. 1190. № 1–2. P. 27–38.
- Seebunrueng K., Santaladchaiyakit Y., Sriraranai S.* Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples // Chemosphere. 2014. V. 103. P. 51–58.
- Zhou Q.* Ultrasound-enhanced air-assisted liquid-liquid microextraction for the UPLC determination of organophosphorus pesticides in river water // Microchem. J. 2022. V. 183. P. 108046.
- Torbati M.* Development of microwave-assisted liquid-liquid extraction combined with lighter than water in syringe dispersive liquid-liquid microextraction using deep eutectic solvents: Application in extraction of some herbicides from wheat // Microchem. J. 2019. V. 147. P. 1103–1108.
- Ya-Li W.* Benzyl functionalized ionic liquid as new extraction solvent of dispersive liquid-liquid microextraction for enrichment of organophosphorus pesticides and aromatic compounds // Chin. J. Analyt. Chem. 2016. V. 44. № 6. P. 942–949.
- Caldas S.S.* Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined

- with liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Talanta*. 2016. V. 146. P. 676–688.
24. *Jeannot M.A., Cantwell F.F.* Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle // *Analyt. Chem.* 1997. V. 69. № 2. P. 235–239.
  25. *Amvrazi E.G., Tsiropoulos N.G.* Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multiclass pesticides in vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection // *J. Chromatogr.* 2009. V. 1216. № 14. P. 2789–2797.
  26. *Tang S.* Single-drop microextraction // *TrAC Trend. Analyt. Chem.* 2018. V. 108. P. 306–313.
  27. *Zhang M.* Mixed liquids for single-drop microextraction of organochlorine pesticides in vegetables // *Talanta*. 2008. V. 74. № 4. P. 599–604.
  28. *Wu L.* Dynamic microwave-assisted extraction online coupled with single drop microextraction of organophosphorus pesticides in tea samples // *J. Chromatogr.* 2015. V. 1407. P. 42–51.
  29. *Farina Y.* Determination of pesticide residues in leafy vegetables at parts per billion levels by a chemometric study using GC-ECD in Cameron Highlands, Malaysia // *Food Chem.* 2017. V. 224. P. 55–61.
  30. *Katsumata H.* Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents // *Microchem. J.* 2008. V. 88. № 1. P. 82–86.
  31. *Liu Y.* Magnetic porous carbon derived from a bimetallic metal-organic framework for magnetic solid-phase extraction of organochlorine pesticides from drinking and environmental water samples // *J. Chromatogr.* 2017. V. 1479. P. 55–61.
  32. *Barker S.A., Long A.R., Short C.R.* Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion // *J. Chromatogr.* 1989. V. 475. № 2. P. 353–361.
  33. *Wang Y., Xiao L., Cheng M.* Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection // *J. Chromatogr.* 2011. V. 1218. № 50. P. 9115–9119.
  34. *Hu Y.* Simultaneous determination of phenylurea herbicides in yam by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection // *J. Chromatogr.* 2015. V. 986. P. 143–148.
  35. *Schenck F.J., Wagner R.* Screening procedure for organochlorine and organophosphorus pesticide residues in milk using matrix solid phase dispersion (MSPD) extraction and gas chromatographic determination // *Food Addit. Contam.* 1995. V. 12. № 4. P. 535–541.
  36. *Arthur C.L., Pawliszyn J.* Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers // *Analyt. Chem.* 1990. V. 62. № 19. P. 2145–2148.
  37. *Pang L.* Trace determination of organophosphate esters in environmental water samples with an ionogel-based nanoconfined ionic liquid fiber coating for solid-phase microextraction with gas chromatography and flame photometric detection // *J. Separat. Sci.* 2016. V. 39. № 22. P. 4415–4421.
  38. *Yang Y.* An ultrastable 2D covalent organic framework coating for headspace solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in environmental water // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 452. P. 131–148.
  39. *Valenzuela E.F.* A new carbon nanomaterial solid-phase microextraction to pre-concentrate and extract pesticides in environmental water // *Talanta*. 2020. V. 217. P. 121–131.
  40. *Anastassiades M.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce // *J. AOAC Inter.* 2003. V. 86. № 2. P. 412–431.
  41. *Han L.* Evaluation of a recent product to remove lipids and other matrix co-extractives in the analysis of pesticide residues and environmental contaminants in foods // *J. Chromatogr.* 2016. V. 1449. P. 17–29.
  42. *Tette P.A.S.* Multiclass method for pesticides quantification in honey by means of modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS // *Food Chem.* 2016. V. 211. P. 130–139.
  43. *Bernardi G.* An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE cleanup // *Talanta*. 2016. V. 161. P. 40–47.
  44. *Dankyi E.* Application of the QuEChERS procedure and LC-MS/MS for the assessment of neonicotinoid insecticide residues in cocoa beans and shells // *J. Food Composit. Anal.* 2015. V. 44. P. 149–157.
  45. *He Z.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method // *Food Chem.* 2015. V. 169. P. 372–380.
  46. *Golge O., Kolumn A., Kabak B.* Validation of a modified QuEChERS method for the determination of 167 pesticides in milk and milk products by LC-MS/MS // *Food Analyt. Method.* 2018. V. 11. № 4. P. 1122–1148.
  47. *Zheng W.* Development and validation of modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of cymiazole, fipronil, coumaphos, fluvalinate, amitraz, and its metabolite in various types of honey and royal jelly // *J. Chromatogr.* 2018. V. 1072. P. 60–69.
  48. *Herrmann S.S., Poulsen M.E.* Clean-up of cereal extracts for gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry pesticide residues analysis using primary secondary amine and C18 // *J. Chromatogr.* 2015. V. 1423. P. 47–53.

49. *Rejczak T., Tuzimski T.* A review of recent developments and trends in the QuEChERS sample preparation approach // *Open Chem.* 2015. V. 13. № 1. P. 980–1010.
50. *Vidal J.L.M.* Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods // *J. Chromatograph.* 2009. V. 1216. № 40. P. 6767–6788.
51. *Andrade G.C.R.M.* Liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and dynamic multiple reaction monitoring method for determining multiple pesticide residues in tomato // *Food Chem.* 2015. V. 175. P. 57–65.
52. *Han Y.* Simultaneous determination of 70 pesticide residues in leek, leaf lettuce and garland chrysanthemum using modified QuEChERS method with multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction materials // *J. Chromatograph.* 2015. V. 1005. P. 56–64.
53. *Sinha S.N., Vasudev K., Rao M.V.V.* Quantification of organophosphate insecticides and herbicides in vegetable samples using the “Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe” (QuEChERS) method and a high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry (LC-MS/MS) technique // *Food Chem.* 2012. V. 132. № 3. P. 1574–1584.
54. *Mello D.C.* Pesticide residues in dry herbs used for tea preparation by UHPLC-MS/MS: Method validation and analysis // *J. Food Composit. Anal.* 2024. V. 125. P. 105–117.
55. *Wu X., Ding Z.* Evaluation of matrix effects for pesticide residue analysis by QuEChERS coupled with UHPLC-MS/MS in complex herbal matrix // *Food Chem.* 2023. V. 405. P. 134–155.
56. *Morsi R.* Detection of 11 carbamate pesticide residues in raw and pasteurized camel milk samples using UHPLC-MS/MS: Method development, method validation, and health risk assessment // *J. Dairy Sci.* 2023.
57. *Dong Y.* Simultaneous detection of pesticides and pharmaceuticals in three types of bio-based fertilizers by an improved QuEChERS method coupled with UHPLC-q-ToF-MS/MS // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 458. P. 131–142.
58. *Affy A.M.R.* Multiresidue method of analysis for determination of 150 pesticides in grapes using quick and easy method (QuEChERS) and LC-MS/MS determination // *J. Food Agric. Environ.* 2010. V. 8. № 2. P. 602–606.
59. *Ghoniem I.R., Attallah E.R., Abo-Aly M.M.* Determination of acidic herbicides in fruits and vegetables using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) // *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 2017. V. 97. № 4. P. 301–312.
60. *Kostelac D., Anastassiades M.* QuEChERS validation method for acidic pesticides. Valenda, Spain: CRL Workshop, 2007. 34 p.
61. *Steinborn A.* Development of a QuEChERS-based method for the simultaneous determination of acidic pesticides, their esters, and conjugates following alkaline hydrolysis // *J. Agricult. Food Chem.* 2017. V. 65. № 6. P. 1296–1305.
62. *Vázquez P.P.* Large multiresidue analysis of pesticides in edible vegetable oils by using efficient solid-phase extraction sorbents based on quick, easy, cheap, effective, rugged and safe methodology followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry // *J. Chromatograph.* 2016. V. 1463. P. 20–31.
63. *Xu X.* Determination of methenamine residues in edible animal tissues by HPLC-MS/MS using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in actual samples // *Food Control.* 2016. V. 61. P. 99–104.
64. *Ferreira J.A.* Determination of pesticides in coconut (*Cocos nucifera* Linn.) water and pulp using modified QuEChERS and LC-MS/MS // *Food Chem.* 2016. V. 213. P. 616–624.
65. *He Z.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method // *Food Chem.* 2015. V. 169. P. 372–380.
66. *Lee Y.J.* Detection of three herbicide, and one metabolite, residues in brown rice and rice straw using various versions of the QuEChERS method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Food Chem.* 2016. V. 210. P. 442–450.
67. *Kardani F.* Determination of 323 pesticide residues in Iran’s cereal by GC-MS and HPLC-UV combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method // *J. Food Composit. Anal.* 2023. V. 124. P. 105–120.
68. *Fuke C.* Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography // *Legal Med.* 2002. V. 4. № 3. P. 156–163.
69. *Amini S.* PVA/Stevia/MIL-88A@ AuNPs composite nanofibers as a novel sorbent for simultaneous extraction of eight agricultural pesticides in food and vegetable samples followed by HPLC-UV analysis // *Food Chem.* 2022. V. 386. P. 132–144.
70. *Ran J.* Cucurbit [7] uril as a matrix solid-phase dispersion for the extraction of quaternary ammonium pesticides from vegetables and their determination using HPLC-UV // *Food Chem.* 2021. V. 350. P. 129–136.
71. *Heidari H., Razmi H.* Multi-response optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC-UV // *Talanta.* 2012. V. 99. P. 13–21.
72. *Rejczak T., Tuzimski T.* QuEChERS-based extraction with dispersive solid phase extraction clean-up using PSA and  $ZrO_2$ -based sorbents for determination of

- pesticides in bovine milk samples by HPLC-DAD // *Food Chem.* 2017. V. 217. P. 225–233.
73. *Yetim N.K.* Preparation of AChE immobilized microspheres containing thiophene and furan for the determination of pesticides by the HPLC-DAD method // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1222. P. 128–131.
74. *Watanabe E.* Aqueous acetonitrile extraction for pesticide residue analysis in agricultural products with HPLC-DAD // *Food Chem.* 2014. V. 154. P. 7–12.
75. *Xiao Z.* Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples // *Talanta.* 2016. V. 156. P. 126–133.
76. *Blankson G.K.* Contamination levels of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in vegetables marketed in Accra, Ghana // *Food Control.* 2016. V. 68. P. 174–180.
77. *Salemi A.* Ultrasonic assisted headspace single drop micro-extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil // *Analyst. Chim. Acta.* 2013. V. 769. P. 121–126.
78. *Mahpishanian S., Sereshti H., Baghdadi M.* Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples // *J. Chromatogr.* 2015. V. 1406. P. 48–58.
79. *Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A.* Acid-base reaction-based dispersive liquid-liquid microextraction method for extraction of three classes of pesticides from fruit juice samples // *J. Chromatogr.* 2016. V. 1431. P. 8–16.
80. *Moawed E.A., Radwan A.M.* Application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater // *J. Chromatogr.* 2017. V. 1044. P. 95–102.
81. *Nodeh H.R.* New magnetic graphene-based inorganic-organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction // *Chemosphere.* 2017. V. 166. P. 21–30.
82. *Shamsipur M., Yazdanfar N., Ghambarian M.* Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice // *Food Chem.* 2016. V. 204. P. 289–297.
83. *Liu J.* Comparison of two extraction methods for the determination of 135 pesticides in *Corydalis rhizoma*, *Chuanxiong rhizoma* and *Angelicae sinensis radix* by liquid chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry. Application to the roots and rhizomes of Chinese herbal medicines // *J. Chromatogr.* 2016. V. 1017. P. 233–240.
84. *Montory M.* First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley, Chile // *Chemosphere.* 2017. V. 174. P. 148–156.
85. *Zhang J.*  $\beta$ -cyclodextrin functionalized meso-/macroporous magnetic titanium dioxide adsorbent as extraction material combined with gas chromatography-mass spectrometry for the detection of chlorobenzenes in soil samples // *J. Chromatogr.* 2015. V. 1401. P. 24–32.
86. *Lu Y., Zhu Y.* Determination of chlorobenzenes in textiles by pressurized hot water extraction followed by vortex-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr.* 2013. V. 1319. P. 27–34.
87. *Bulgurcuoglu A.E.* Development of a switchable solvent liquid phase extraction method for the determination of chlorthiamid, ethyl parathion, penconazole and fludioxonil pesticides in well, tap and lake water samples by gas chromatography mass spectrometry // *Microchem. J.* 2021. V. 168. P. 106–112.
88. *Kaur R.* Rapid monitoring of organochlorine pesticide residues in various fruit juices and water samples using fabric phase sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry // *Molecules.* 2019. V. 24. № 6. P. 10–13.
89. *Wondimu K.T., Geletu A.K.* Residue analysis of selected organophosphorus and organochlorine pesticides in commercial tomato fruits by gas chromatography mass spectrometry // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 3. P. 43–49.
90. *Yasien S.* Quantification of multi-class pesticides in stomach contents and milk by gas chromatography-mass spectrometry with liquid extraction method // *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. № 7. P. 103937.
91. *Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В.* Хромато-масс-спектрометрическое определение пестицидов различных классов в растительных объектах // Завод. лаб. Диагностика мат-лов. 2017. Т. 83. № 5. С. 5–8.
92. *Тремасова М., Борисова Т.* Определение пестицидов: решения Shimadzu // Аналитика. 2016. № 2. С. 38–53.
93. *Фицев И.М., Шлямина О.В., Сайфутдинов А.М., Макаева А.Р.* Пробоподготовка способом QuEChERS при определении пестицидов методом хромато-масс-спектрометрии // Фундаментальные научные исследования как фактор обеспечения конкурентоспособности общества и государства: сб. научн. тр. по мат-лам Международ. научн.-практ. конф., Белгород, 10 апреля 2020 г. Белгород: ООО “Агентство перспективных научных исследований”, 2020. С. 6–9.
94. *Амелин В.Г., Никешина Т.Б., Третьяков А.В.* Идентификация и определение пестицидов и полициклических ароматических углеводородов в воде и пищевых

- продуктах методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. хим. 2011. Т. 66. № 10. С. 1036–1041.
95. Андрияшина Т.В., Саратовских Е.А., Чепегин И.В., Чижова М.А. Исследование содержания техногенных загрязняющих веществ в почвах Орловской области // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 4. С. 67–72.
96. Горшкова М.П., Андреева М.А., Киселева Е.М. Мониторинг пестицидов в продукции растительного происхождения // Санитарно-эпидемиологическое благополучие населения и защита прав потребителей: региональные аспекты. Мат-лы Всерос. научн.-практ. конф., посвящ. 100-летию со дня образ-я гос. сан.-эпид. службы России, Иркутск, 23 сентября 2022 г. Иркутск: ООО Типография "ИРКУТ", 2022. Р. 49–54.
97. Мухамметшина А.Г., Рахметова Э.Р., Мухарлямова А.З. Мониторинг остаточных количеств пестицидов и микотоксинов в зерновых культурах // Наука, технологии, кадры – основы достижений прорывных результатов в АПК: Сб. научн.-практ. мат-лов Международ. научн.-практ. конф., Казань, 26–27 мая 2021 г. Вып. XV. Ч. 2. Казань: Татар. ин-т переподготовки кадров агробизнеса, 2021. Р. 77–85.
98. Селихова Н.Ю., Кургачев Д.А., Понарин Н.В. Пат. № 2806370 С1 РФ, МПК G01N 33/483, G01N 30/04. Способ одновременного количественного определения стойких хлорорганических пестицидов в шерсти животных методом газовой хромато-масс-спектрометрии: № 2022133128. Заявл. 16.12.2022: опубл. 31.10.2023.
99. Кущ И.В., Удавлиев Д.И., Баиров А.Л. Пестициды в пчелином меде и продуктах пчеловодства // Вет. врач. 2023. № 2. С. 17–22.
100. Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Саунина И.В. Очистка экстрактов проб зерновых культур алюмосиликатом при определении пестицидов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием // Журн. аналит. хим. 2017. Т. 72. № 2. С. 170–176.
101. Губин А.Р., Суханов П.Т., Кушнир А.А. Применение магнитных молекулярно импринтированных полимеров для онлайн динамического концентрирования 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты и ее последующего определения в почве // Хим. безопасность. 2023. Т. 7. № 1. С. 128–147.
102. ПНД Ф 16.1:2.2:23.3.61-09 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием: природоохранный нормативный документ федеративный: изд. офиц.: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздей-ствия от 20 октября 2015 г. Дата введения 2015-11-13. М., 2015. 32 с.
103. СТБ EN 15662-2017. Продукция пищевая растительного происхождения. Определение остатков пестицидов с применением ГХ-МС и/или ЖХ-МС/МС после экстракции/разделения ацетонитрилом и очистки с применением дисперсионной ТФЭ. Метод QuEChERS. М., 2017. 94 с.
104. ПНД Ф 14.1:2.4.212-05 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты (2,4-Д) газохроматографическим методом в пробах питьевых, природных и сточных водах: природоохранный нормативный документ федеративный: ФБУ "ФЦАО" от 1 августа 2014 г. Дата введения 2018-04-18. М., 2014. 35 с.
105. *del Castillo M.L.R.* Evaluation of pesticide residue contents in fruit juice by solid-phase microextraction and multidimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry // Talanta. 2012. V. 89. P. 77–83.
106. *Nguyen T.D., Lee M.H., Lee G.H.* Rapid determination of 95 pesticides in soybean oil using liquid-liquid extraction followed by centrifugation, freezing and dispersive solid phase extraction as cleanup steps and gas chromatography with mass spectrometric detection // Microchem. J. 2010. V. 95. № 1. P. 113–119.
107. *Hassan J.* Rapid and simple low density miniaturized homogeneous liquid-liquid extraction and gas chromatography/mass spectrometric determination of pesticide residues in sediment // J. Hazard. Mater. 2010. V. 184. № 1–3. P. 869–871.
108. *Machado I.* Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC-MS and LC-MS/MS using the same QuEChERS procedure // Food Chem. 2017. V. 227. P. 227–236.
109. *Silva M.G.D.* Simultaneous determination of eight pesticide residues in coconut using MSPD and GC/MS // Talanta. 2008. V. 76. № 3. P. 680–684.
110. *Pico Y., Alfarhan A.H., Barcelo D.* How recent innovations in gas chromatography-mass spectrometry have improved pesticide residue determination: An alternative technique to be in your radar // TrAC Trend. Analyt. Chem. 2020. V. 122. P. 115–120.
111. *Castanheiro A.* Leaf-deposited semi-volatile organic compounds (SVOCs): An exploratory study using GCxGC-TOFMS on leaf washing solutions // Chemosphere. 2019. V. 214. P. 103–110.
112. *Dunkle M.N.* Quantification of the composition of liquid hydrocarbon streams: Comparing the GC-VUV to DHA and GCxGC // J. Chromatogr. 2019. V. 1587. P. 239–246.
113. *Deore P.* Non-target impact of imidacloprid residues on wine aroma characteristics assessed by GCxGC-TOF/MS analysis and its residual transformation in vinification by UHPLC-Orbitrap-MS analysis // Microchem. J. 2024. V. 197. P. 109–134.

114. *Özel M., Göğüş F., Lewis A.C.* Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill. using GCxGC-TOF/MS // *Analyst. Chim. Acta.* 2006. V. 566. № 2. P. 172–177.
115. *Patel D.* Headspace analysis of E-cigarette fluids using comprehensive two dimensional GCxGC-TOF-MS reveals the presence of volatile and toxic compounds // *J. Pharma. Biomed. Anal.* 2021. V. 196. P. 113–130.
116. *Deore P.* Non-target impact of imidacloprid residues on wine aroma characteristics assessed by GCxGC-TOF/MS analysis and its residual transformation in vinification by UHPLC-Orbitrap-MS analysis // *Microchem. J.* 2023. P. 109–134.
117. *Dunkle M.N.* Quantification of the composition of liquid hydrocarbon streams: Comparing the GC-VUV to DHA and GCxGC // *J. Chromatogr.* 2019. V. 1587. P. 239–246.
118. *Castanheiro A.* Leaf-deposited semi-volatile organic compounds (SVOCs): An exploratory study using GCxGC-TOFMS on leaf washing solutions // *Chemosphere.* 2019. V. 214. P. 103–110.
119. *Уколов А.И., Сорохоумов П.Н., Уколова Е.Р.* Определение дихлофоса, диметоата, хлорпирифоса, фозалона, диазиона и метилпаратиона в крови и моче методом газовой хроматографии с tandemным масс-селективным детектированием // *Аналит. и контроль.* 2014. Т. 18. № 3. С. 280–286.
120. *Li Y.F.* Determination of multiple pesticides in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method with magnetic nanoparticles and gas chromatography tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr.* 2014. V. 1361. P. 77–87.
121. *Chou Y.C.* High-efficient screening of pesticide residues in vegetables using gas chromatography/quadrupole time-of-flight (GC/Q-TOF) // *J. Food Composit. Anal.* 2023. P. 105914.
122. *Pang X.* Wide-scope multi-residue analysis of pesticides in beef by gas chromatography coupled with quadrupole Orbitrap mass spectrometry // *Food Chem.* 2023. V. 407. P. 135–171.
123. *Belarbi S.* Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices // *Food Chem.* 2021. V. 359. P. 129–132.
124. *Ракитский В.Н., Федорова Н.Е.* Безопасность пищевой продукции: современные приемы много-компонентного определения пестицидов // *Здравоохранение РФ.* 2021. Т. 65. № 4. С. 388–393.
125. *Плешак Е.М., Полянских Е.И., Бельшева Л.Л., Батурович А.И.* Валидация способа определения хлорорганических пестицидов в зерне и муке методом хромато-масс-спектрометрии с использованием пробоподготовки QuEChERS // *Хим. безопасность.* 2022. Т. 6. № 2. С. 243–257.
126. *Донец М.М., Цыганков В.Ю., Боярова М.Д.* Хлорорганические соединения в камбалах рода *Hippoglossoides gottschae*, 1835 из дальневосточных морей России // *Морск. биол. журн.* 2020. Т. 5. № 1. С. 29–42.
127. *Амелин В.Г., Никешина Т.Б., Третьяков А.В.* Идентификация стойких органических загрязнителей в поверхностной, грунтовой и питьевой воде методом хромато-масс-спектрометрии // *Вода: хим. и экол.* 2012. № 2(44). С. 68–75.
128. *Maski D., Durairaj D.* Effects of charging voltage, application speed, target height, and orientation upon charged spray deposition on leaf abaxial and adaxial surfaces // *Crop Protect.* 2010. V. 29. № 2. P. 134–141.
129. *Soto D.* Droplet fragmentation using a mesh // *Physic. Rev. Fluids.* 2018. V. 3. № 8. P. 63–82.
130. *Bergeron V.* Controlling droplet deposition with polymer additives // *Nature.* 2000. V. 405. № 6788. P. 772–775.
131. *Song M.* Controlling liquid splash on superhydrophobic surfaces by a vesicle surfactant // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. № 3. P. e1602188.
132. *Yuan W.* Natural green-peel orange essential oil enhanced the deposition, absorption and permeation of prochloraz in cucumber // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 35. P. 20395–20401.
133. *Damak M., Hyder M.N., Varanasi K.K.* Enhancing droplet deposition through *in situ* precipitation // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. № 1. P. 12560.
134. *Li Y.* Whole contact line pinning for droplets impacting on a hydrophobic surface due to hydrophilic TiO<sub>2</sub> nanoparticle addition // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 22. P. 6673–6680.
135. *Wibowo D.* Sustained release of fipronil insecticide in vitro and *in vivo* from biocompatible silica nanocapsules // *J. Agricult. Food Chem.* 2014. V. 62. № 52. P. 12504–12511.
136. *Zhu H.* Avermectin loaded carboxymethyl cellulose nanoparticles with stimuli-responsive and controlled release properties // *Industr. Crops Prod.* 2020. V. 152. P. 112–117.
137. *Luo J.* Self-assembled degradable nanogels provide foiliar affinity and pinning for pesticide delivery by flexibility and adhesiveness adjustment // *ACS nano.* 2021. V. 15. № 9. P. 14598–14609.

## Modern Trends in the Use of Pesticides and Methods for Their Determination in Agricultural Products

А. А. Bragin<sup>a, #</sup>, А. Д. Bazyk<sup>b</sup>, Н. А. Pavlova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratory of Physico-chemical Analysis, Department for the Implementation of the Project "Innovative feed and feed additives", Kalinina 13, Krasnodar 350044, Russia*

<sup>b</sup>*Department of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Faculty of Animal Science, Kuban State Agrarian University named after I. T. Trubilin, ul. Kalinina 13, Krasnodar 350044, Russia*  
<sup>#</sup>*E-mail: Bunss16@yandex.ru*

Many active substances of pesticides are dangerous toxicants that can disrupt the stability of natural and agricultural ecosystems and cause irreversible harm to human health when ingested. In addition, from several units to several dozens of new active substances of pesticides and products based on them are developed annually. This determines the critical need to control their use and content in environmental objects, especially in agricultural products. The development of modern chemical analytical methods helps to increase the effectiveness of such control. Improving the methods of extracting pesticides from extremely complex matrices of soils and agricultural products can significantly speed up and reduce the cost of conducting a single analysis, and improving analytical equipment allows to determine the picogram contents of target pesticides or conduct monitoring studies of samples to identify pollutants.

**Keywords:** pesticides, agricultural products, insecticides, herbicides, fungicides, organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, gas chromatography, liquid chromatography, mass spectrometry, QuEChERS sample preparation, solid-phase extraction, dispersive liquid-liquid microextraction.