

**СОВРЕМЕННАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ  
ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ,  
БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ****О.И. Лаврухина, В.Г. Амелин, Л.К. Киш, А.В. Третьяков**

Ольга Игоревна Лаврухина (ORCID 0000-0001-6248-5726)\*

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Звенигородское шоссе, 5, Москва, Российская Федерация, 123022

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, Российская Федерация, 600026

E-mail: hamsster@mail.ru\*

Василий Григорьевич Амелин (ORCID 0000-0001-7477-7398), Леонид Карольевич Киш (ORCID 0000-0002-3814-7134), Алексей Викторович Третьяков (ORCID 0000-0002-4984-9502)

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Звенигородское шоссе, 5, Москва, Российская Федерация, 123022

E-mail: amelinvg@mail.ru, kanc@vgnki.ru, tret'yakov81@gmail.com

*Представлен обзор современных методов подготовки проб объектов окружающей среды (вода, почва), биологических материалов (моча, волосы, кровь, ткани животных), пищевой продукции и продовольственного сырья растительного и животного происхождения для определения в них остаточных содержаний пестицидов различных классов. Различия физико-химических свойств действующих веществ пестицидных препаратов осложняет их одновременное извлечение из анализируемых объектов и определение. Пробоподготовка при определении пестицидов включает гомогенизацию образцов (в случае твердых и неоднородных объектов исследования), извлечение аналитов и очистку экстракта. В некоторых случаях необходимо добавление воды или наоборот обезвоживание. При определении следовых количеств пестицидов в воде, биологических жидкостях и продукции животноводства может потребоваться дополнительное концентрирование экстрактов. Классическая жидкостная экстракция, исторически один из первых методов извлечения пестицидов, имеет ряд недостатков: трудоемкость и длительность, большой расход и высокая токсичность большинства органических растворителей. Более безопасны и при этом достаточно эффективны ионные жидкости, глубокие эвтектические и супрамолекулярные растворители. Для очистки экстрактов чаще всего применяют QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный), впервые представленный в 2002 г. в Риме на Европейском семинаре по остаточным содержаниям пестицидов, а также его современные модификации. Кроме того, успешно используются дисперсионная твердофазная и дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция. Сочетание дисперсионной твердофазной и жидкостно-жидкостной микроэкстракции наиболее перспективно и максимально удовлетворяет требованиям концепции «зеленой химии».*

**Ключевые слова:** пестициды, пробоподготовка, объекты окружающей среды, биологические материалы, продукты питания

## MODERN METHODOLOGY OF THE SAMPLE PREPARATION IN PESTICIDES RESIDUES DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL BODIES, BIOLOGICAL MATRICES, AND FOOD

O.I. Lavrukhina, V.G. Amelin, L.K. Kish, A.V. Tretyakov

Olga I. Lavrukhina (ORCID 0000-0001-6248-5726)\*

All-Russian State Center for Quality and Standardization of Medicines for Animals and Feed, Zvenigorodskoe Highway, 5, Moscow, 123022, Russia

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Gorky st., 87, Vladimir, 600026, Russia

E-mail: hamsster@mail.ru\*

Vasily G. Amelin (ORCID 0000-0001-7477-7398), Leonid K. Kish (ORCID 0000-0002-3814-7134), Aleksey V. Tretyakov (ORCID 0000-0002-4984-9502)

All-Russian State Center for Quality and Standardization of Medicines for Animals and Feed, Zvenigorodskoe Highway, 5, Moscow, 123022, Russia

E-mail: amelinvg@mail.ru, kanc@vgnki.ru, tretyakov81@gmail.com

*An overview of modern methods for samples preparation of environmental bodies (water, soil), biological matrices (urine, hair, blood, animal tissues), food and plant and animal food raw materials for various classes of pesticides residues determination is presented. Differences in the physico-chemical properties of the pesticide preparations active substances complicate their simultaneous extraction from the analyzed objects and determination. Sample preparation for the determination of pesticides includes homogenization (in the case of solid and heterogeneous samples), extraction of analytes and purification of the extract. In some cases, it is necessary to add water or, conversely, dehydration. In determination of pesticides trace amounts in water, biological fluids and animal products, additional concentration of extracts may be required. Classical liquid extraction, historically one of the first methods for pesticide extraction, has a variety of disadvantages: labor intensity and duration, high values and high toxicity of most organic solvents. Ionic liquids, deep eutectic and supramolecular solvents are safer and at the same time quite effective. For the purification of extracts, QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) first presented in 2002 in Rome at the European Seminar on Pesticide Residues, is most often used, as well as its modern modifications. Besides that, dispersive solid-phase and dispersive liquid-liquid microextraction are successfully used. The combination of dispersive solid-phase and liquid-liquid microextraction is the most perspective and meets the requirements of the "green chemistry" concept as much as possible.*

**Key words:** pesticides, sample preparation, environmental bodies, biological matrices, food

### Для цитирования:

Лаврухина О.И., Амелин В.Г., Киш Л.К., Третьяков А.В. Современная методология пробоподготовки при определении остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды, биологических материалах и пищевой продукции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 6–24. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6799.

### For citation:

Lavrukhina O.I., Amelin V.G., Kish L.K., Tretyakov A.V. Modern methodology of the sample preparation in pesticides residues determination in environmental bodies, biological matrices, and food. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 6–24. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6799.

### ВВЕДЕНИЕ

Пестициды, широко используемые в сельскохозяйственной отрасли, являются одними из наиболее важных антропогенных загрязнителей окружающей среды и пищевой продукции. Многие из них токсичны для биологических систем, способны к биоаккумуляции в живых организмах и биомагнификации на более высоких трофических

уровнях, а кроме того, устойчивы к химическому, физическому и биологическому разложению. Эти причины приводят к накоплению пестицидов в объектах окружающей среды и продовольственном сырье и обнаружению их остаточных количеств в продуктах растительного и животного происхождения, поверхностных и подземных водах, почве, воздухе и биологических образцах [1]. Анализ любого из перечисленных объектов возможен

лишь при использовании эффективной пробоподготовки, она на 90% обеспечивает успешность идентификации и определения пестицидов, независимо от выбранного метода анализа. Применяемые в настоящее время пестициды обладают существенно различающимися физико-химическими свойствами, что осложняет их одновременное извлечение из объектов анализа и последующее определение. Хлорорганические пестициды (ХОП) гидрофобны, а фосфорорганические (ФОП), неоникотиноиды, карбаматы, производные мочевины и пиретроиды полярны.

В данном обзоре рассмотрены особенности наиболее распространенных способов пробоподготовки при определении остаточных содержаний пестицидов в объектах окружающей среды, биологических материалах, продовольственном сырье и готовой продукции.

#### МЕТОДОЛОГИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ

Подготовка проб объектов окружающей среды, биологических материалов, пищевой продукции и продовольственного сырья при определении пестицидов зависит от состояния образца и включает как правило его гомогенизацию, извлечение аналитов и очистку экстракта от нецелевых компонентов [2, 3]. В некоторых случаях необходимо добавление воды, либо напротив – обезвоживание. При определении следовых количеств пестицидов в воде, биологических жидкостях и продукции животноводства может потребоваться дополнительное концентрирование экстрактов.

##### *Методы извлечения*

*Жидкостная экстракция (ЖЭ)* является исторически одним из первых методов извлечения пестицидов из биологических материалов, объектов окружающей среды и пищевых продуктов [4, 5]. Так как большинство объектов анализа при определении пестицидов твердые, необходима их предварительная гомогенизация. Аналиты экстрагируют в жидкую фазу органическими растворителями. В зависимости от агрегатного состояния пробы различают твердофазно-жидкостную (ТЖЭ; для твердых образцов: почва, фрукты, овощи, зерновые и т.д.) и жидкостно-жидкостную (ЖЖЭ; для жидких: вода, кровь, моча) экстракцию. При выборе экстрагента необходимо учитывать совместное извлечение компонентов матрицы и возможность последующей очистки экстракта. В случае использования ЖЖЭ аналит селективно экстрагируется в одну из фаз благодаря разнице в растворимости. Для улучшения процесса разделения дополнительно возможно варьирование рН, добавление ион-парных

реагентов или высаливателей [4]. Как правило, для твердых образцов на первом этапе извлекают компоненты пробы органическим растворителем, а затем добавляют второй экстрагент для получения как минимум двух несмешивающихся фаз и проводят жидкостно-жидкостную экстракцию. Необходимо отметить, что в большинстве случаев далее проводят дополнительную очистку экстракта.

По мере развития аналитического приборостроения появилась возможность повысить эффективность извлечения пестицидов органическими растворителями из твердых проб с помощью ультразвука, микроволнового излучения и экстракции под давлением [4, 6-8]. В случае экстракции под давлением необходимо учитывать температурные условия, так как многие пестициды нестабильны при нагревании, например, неоникотиноиды.

Для ЖЭ основными недостатками, несмотря на высокую степень извлечения пестицидов и простоту выполнения, является ее трудоемкость и длительность, а кроме того, большой расход и высокая токсичность большинства органических растворителей. В связи с этим основной задачей является поиск более безопасных и при этом эффективных экстрагентов. В настоящее время для ее решения предложены ионные жидкости (ИЖ). Они представляют собой органические соли с температурой плавления от комнатной до 100 °С, состоящие из ионов [9]. По сравнению с классическими органическими растворителями они обладают рядом преимуществ, в том числе способностью менять свои физические свойства за счет длины катионной, анионной и алкильной цепи. Типичные ИЖ, используемые для извлечения пестицидов, состоят из несимметричного катиона (имидазолия, пиридиния, пирролидиния, фосфония, аммония, сульфония) и меньшего по размеру органического или неорганического аниона (гексафторфосфата, тетрафторбората, бис(трифторметилсульфонил)имида, галогенида, алкилсульфата, тозилата, метансульфоната) [9]. Благодаря низкой летучести при последующей термодесорбции и определении аналитов методом газовой хроматографии ионные жидкости не попадают в колонку и не загрязняют ее [10]. ИЖ применяются для извлечения пестицидов из воды, фруктов и меда [11-14].

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) в качестве экстрагентов при определении пестицидов признаны в настоящее время более безопасными, чем ИЖ, и соответствуют принципам «зеленой» химии [15-18]. Они состоят из двух компонентов, один – акцептор водородных связей (тетраалкиламмониевые или фосфониевые соли), другой

донор (кислоты, спирты, амины, углеводы) [4, 19]. В качестве первого компонента для экстракции пестицидов во многих работах предложен хлорид холин [20-22]. Также для извлечения фенилпирозолов, фениламинов, триазолов, алканамидов и неоникотиноидов из овощей и фруктов хорошо себя зарекомендовала комбинация пролина и пропиленгликоля [23], а для ФОП, триазинов, пиретроидов и бензилатов из крови и мочи – ментола и фенилуксусной кислоты [24].

Для извлечения широкого спектра органических загрязнителей, в том числе пестицидов, используют супрамолекулярные растворители (СПМР) [25-32]. Они представляют собой несмешивающиеся с водой жидкости, состоящие из амфифильных молекул, образованных последовательной самосборкой на молекулярном и наноструктурном уровне. Образование амфифильных агрегатов в процессе самосборки провоцируется изменениями pH, температуры, либо добавлением соли. СПМР получают в две стадии: первая – самоагрегация амфифильных молекул с образованием обратных мицелл или везикул, вторая – дальнейшая самосборка полученных наноструктурированных агрегатов с образованием фазы, не смешивающейся с водой. Эффективность экстракции пестицидов обеспечивается ионными, водородными и гидрофобными взаимодействиями с СПМР [25].

#### *Очистка экстракта*

Для очистки экстрактов чаще всего применяется *твердофазная экстракция* (ТФЭ) [8]. Избежать этого этапа для последующего определения пестицидов методами газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с различными вариантами детектирования, даже в сочетании с тандемной масс-спектрометрией, в настоящее время невозможно [6]. Необходимо отметить, что для продуктов с высоким содержанием жира долгое время применяли автоматизированную версию экстракции Сокслета [8]. Но она очень трудоемка, продолжительна и требует больших объемов органических растворителей, даже в автоматизированном варианте. Кроме того, дополнительный этап очистки экстракта все равно требуется.

ТФЭ появилась в середине 1970-х гг. и используется до сих пор [33-36]. Для ее реализации используют нормально-фазовые (силикагель, аморфный силикат магния), обращенно-фазовые (ОФ) (C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub>), ионообменные (первично-вторичный амин), полимерные адсорбенты (в том числе пористые) и графитированную сажу (эффективна для молекул с плоской структурой), оксид алюминия, цеолиты,

модифицированные поверхностно-активными веществами [6, 8, 16, 37, 38]. Гидрофильно-липофильный балансный сорбент (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) на основе сополимера дивинилбензол-N-винилпирролидона, как и первично-вторичный амин (PSA), подходит для очистки образцов, содержащих полярные пестициды [8].

В последнее время для извлечения пестицидов из природных вод, фруктов и фруктовых соков, овощей, биологических образцов используют металл-органические каркасные структуры (металл-органические координационные полимеры) [39-43]. Они состоят из ионов или кластеров металлов (как правило меди, магния, цинка, алюминия, титана и циркония), связанных с органическими лигандами, и отличаются большой удельной поверхностью, возможностью регулирования размера пор и простотой модификации. В качестве лигандов чаще всего используются трикарбоновые кислоты, имидазол, имидазол-4,5-дикарбоновая и бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота. Геометрическая форма металл-органической каркасной структуры (линейная, кубическая, пирамидальная, тригонально-пирамидальная, тетраэдрическая и октаэдрическая) зависит от координационного числа центрального металла [42].

Наноматериалы в качестве сорбентов для ТФЭ внесли очень существенный вклад в ее развитие. Их применение, благодаря большой площади поверхности и высокому специфическому сродству к анализатам, позволяет экстрагировать пестициды из сложных образцов малого объема [16]. Наноматериалы все чаще применяются в связи с их высокой стабильностью, реакционной способностью и универсальностью химического состава для дальнейшей модификации [44-47]. Применяют в качестве наноматериалов в пробоподготовке при определении пестицидов, как правило, металлы и их оксиды, нанокомпозитные полимеры, кремниевые и углеродные нанотрубки, фуллерены и графен [16, 36, 44, 48-55].

Существенный вклад в развитие ТФЭ внесло появление молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), позволяющих селективно извлекать пестициды из объектов окружающей среды, биологических материалов и продуктов питания [6, 56-60], хотя сфера их применения ограничена целевым анализом конкретного анализата. Импринтирование на поверхности полимерных материалов магнитных наночастиц позволяет преодолеть подобные ограничения и эффективно извлекать пестициды разных классов при их совместном присутствии в образцах [57, 58, 60].

ТФЭ гораздо проще и быстрее, чем очистка на колонке и требует меньших объемов растворителя. Однако она трудозатратна и зачастую недостаточно эффективна для достижения необходимой степени концентрирования аналитов. Помимо этого, необходимо предварительное кондиционирование сорбентов перед процедурой экстракции, дополнительное давление при пропускании экстракта через патрон, а сами картриджи быстро забиваются компонентами матрицы [33]. Поэтому большим шагом в развитии метода ТФЭ стало внедрение дисперсионного варианта ее реализации (ДТФЭ). Наиболее современные сорбенты для *дисперсионной твердофазной экстракции* – магнитные молекулярно-импринтированные полимеры (ММИП) [58]. Их синтезируют на основе ферромагнитных элементов и их соединений. Чаще всего используются магнитные наночастицы  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  [16, 48, 50, 51, 61]. Во избежание образования кластеров их покрывают диоксидом кремния, металлическим золотом, олеиновой кислотой или углеродом. Такое покрытие препятствует агрегации и обеспечивает стабильность при низких значениях рН. Из органических покрытий применяют полиэтиленгликоль, полиакриловую кислоту, хитозан, альгинат, сульфированный стирол дивинилбензол, из неорганических – 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат [58]. Наночастицы в качестве сорбентов обладают уникальными свойствами благодаря своим размерам (1-100 нм), обуславливающим высокое соотношение сорбционной поверхности к объему [48].

Ионные жидкости и ГЭР, иммобилизованные на поверхности магнитных наночастиц, также применяют для извлечения пестицидов [23, 47, 62]. Магнитные наночастицы, покрытые липидным бислоем, предложены для извлечения ХОП из образцов речной воды [16]. Для отделения сорбентов после экстракции аналитов используется внешнее магнитное поле, а затем подходящий растворитель для десорбции [16, 33].

Предложена матричная ТФЭ (МТФЭ), в которой образец смешивается непосредственно с сорбентом, а затем элюируется небольшим количеством растворителя [8, 63]. Возможна реализация подхода с использованием магнитных наносорбентов (например, магнитного оксида графена) [64, 65], либо магнитных ИЖ [66]. В этом случае сорбент и ИЖ диспергируются непосредственно в суспензию или раствор анализируемого образца. После экстракции они собираются с помощью магнита, что позволяет обойтись без колонки, дополнительной фильтрации и центрифугирования [67, 68]. Кроме

того, магнитные сорбенты достаточно легко регенерируются. Преимущества МТФЭ заключаются в сокращении дополнительных стадий экстракции, объема используемых растворителей и повышении эффективности извлечения аналитов, а основной недостаток по сравнению с классической ТФЭ – невозможность автоматизации [3, 8, 64].

Таким образом, техника реализации твердофазной экстракции развивается (дисперсионная ТФЭ), появляются новые безопасные растворители (ИЖ, СПМР и ГЭР), не уступающие по экстракционным характеристикам классическим органическим. Синтезируют современные сорбенты на основе наноматериалов и металл-органических координационных полимеров. Все это позволило методу сохранить востребованность в подготовке проб при определении пестицидов.

В настоящее время широкое применение для очистки экстракта при определении пестицидов нашла *дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция* (ДЖЖМЭ), впервые предложенная в 2006 г. [69, 70]. Это простой и эффективный метод экстракции, позволяющий с использованием минимальных количеств растворителей достигать высоких степеней концентрирования аналитов. В результате быстрого впрыскивания в водный раствор образца смеси двух растворителей, диспергирующего и экстрагирующего, в растворе образуются мелкие капли. Благодаря увеличению площади поверхности повышается скорость массообмена и соответственно эффективность извлечения пестицидов.

В развитии техники ДЖЖМЭ перспективным является применение в качестве экстрагентов ИЖ и ГЭР, впервые предложенных для этих целей в 2008 и 2016 г. [69, 71]. Они обладают схожими физико-химическими свойствами и в основном неопасны для окружающей среды. В качестве экстрагентов в пробоподготовке пестицидов методом ДЖЖМЭ эффективны и нашли более широкое применение имидазолиевые ионные жидкости: гексафторфосфаты 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4MIM][PF_6]$ ), 1-гексил-3-метилимидазолия ( $[C_6MIM][PF_6]$ ), 3-метил-1-октилимидазолия ( $[C_8MIM][PF_6]$ ) и 1,3-дибутилимидазолия ( $[BBIM][PF_6]$ ) [3, 11-14, 71]. Диспергирующие растворители: ацетонитрил, метанол, ацетон. Растворимость ИЖ в воде при их использовании в ДЖЖМЭ варьируется охлаждением или нагреванием образца [9]. Более «зеленой» альтернативой ионным жидкостям в ДЖЖМЭ являются глубокие эвтектические растворители [4, 19]. Супрамолекулярные растворители СПМР также

предложены для реализации данной техники в анализе пестицидов [26-32, 72]. СПМР-ЖЖМЭ отличается простотой, высокими коэффициентами концентрирования, быстротой, точностью, низкой стоимостью, меньшим расходом растворителей и экологичностью [25].

#### QUECHERS И ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Начало 2000-х гг. стало переломным моментом в развитии техники подготовки проб при определении пестицидов. В 2002 г. в Риме на Европейском семинаре по остаточным содержаниям пестицидов впервые был представлен метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный), опубликованный в 2003 г. [73]. Суть его состоит в диспергировании различных солей для повышения эффективности извлечения аналитов благодаря эффекту высаливания и последующей очистке экстракта сорбентами. Преимущества метода заключаются в его простоте, высокой производительности и необходимости гораздо меньших объемов растворителя на этапе экстракции [6, 73, 74].

Оригинальная версия QuEChERS была разработана для извлечения пестицидов с существенно различающейся полярностью из фруктов и овощей [75]. В качестве экстрагента использован ацетонитрил, высаливатели – безводный  $MgSO_4$  и  $NaCl$ , сорбент – первично-вторичный амин (PSA) для удаления полярных пигментов и органических кислот, жирных кислот и небольших количеств сахаров, с добавлением  $MgSO_4$  (уменьшает содержание воды в экстракте) [74]. В основе очистки с использованием PSA лежит ионообменный механизм взаимодействия сорбента и мешающих компонентов матрицы. Оригинальный метод в дальнейшем был использован в анализе какао-бобов, меда и табака [76-78]. Процедура QuEChERS получила международное признание и стала основой подготовки проб для ГХ–МС и ВЭЖХ–МС/МС-определения пестицидов методами АОАС 2007.01 (экстракция 1% уксусной кислотой в ацетонитриле) и EN 15662 (добавление цитратного буфера) [74]. Метод АОАС применен для определения пестицидов в кукурузе, пшенице, рисе, меде, молоке, сыре и сливках, а EN 15662 – в коричневом рисе, меде, овсе и пшенице.

Базовая процедура QuEChERS не подходит для анализа образцов с низким содержанием воды и высоким содержанием жиров, а также для определения пестицидов, чувствительных к рН [74]. Пестициды с кислотными свойствами, содержащие в своей структуре карбоксильные группы, могут

быть ковалентно связаны с компонентами матрицы, что существенно снижает их извлечение. Молекулы некоторых пестицидов мезомерны и в зависимости от прототропных процессов в растворе и смещения равновесия представляют собой различные по строению структуры. Это осложняет их разделение. Кроме того, пестициды с кислотными свойствами способны к ионизации в водной среде, в результате их гидрофильные формы не извлекаются органическими неполярными растворителями.

Дальнейшее интенсивное развитие метода QuEChERS было направлено на оптимизацию параметров извлечения и очистки. Для улучшения очистки возможно использование сорбента  $C_{18}$  (удаляет стерин и другие неполярные соединения), графитированной сажи (уменьшает содержание хлорофилла и каротиноидов),  $ZrO_2$ , модифицированного силикагелем [6, 74], хитина [79], хитозана и  $Al_2O_3$  [80] (удаляют липиды). Фторированный сорбент, полученный иммобилизацией силоксановых полимеров на кремнеземных носителях, снижает совместную экстракцию неполярных соединений [81], магнитные наночастицы удаляют сахара, органические кислоты, пигменты [50, 51, 58]. Восстановленный оксид графена применяется для очистки от катехинов и кофеина [52], поливинилполипирролидон – для удаления полифенольных соединений [82], углеродные волокна на основе фенольных смол представляют собой более дешевую альтернативу PSA и углеродным нанотрубкам [53], диатомит доступен и не уступает по характеристикам сорбенту  $C_{18}$  [80]. Для предотвращения разложения некоторых пестицидов предложены буферы: цитратный, ацетатный и фосфатный [73]. В качестве солей на этапе буферизации предложены трехосновный дигидрат цитрата натрия и двухосновный сесквигидрат цитрата натрия [73, 79]. Повышение эффективности извлечения пестицидов возможно модификацией экстрагента: ацетонитрил с добавлением муравьиной или уксусной кислоты, либо его смесь с этилацетатом, метанолом и дихлорметаном [34, 62, 79, 83, 84]. Для сухих образцов необходима предварительная гидратация, а стадия щелочного гидролиза в дополнение к стандартной процедуре QuEChERS позволяет разрушить ковалентные связи матрицы с пестицидами, обладающими кислотными свойствами [74].

Для липофильных пестицидов проблемой является их извлечение из матриц с высоким содержанием липидов. Кроме того, их совместная экстракция приводит к загрязнению колонок. Ис-

пользование гексана позволяет существенно снизить совместную экстракцию липидных компонентов [74]. Для этой цели также подходит стадия вымораживания.

Несмотря на все преимущества, метод QuEChERS не всегда универсален. Его классическая версия не подходит для высокополярных пестицидов [85]. Однако он остается одним из наиболее широко используемых подходов подготовки образцов в анализе пестицидов благодаря своей надежности, высокой точности и экономичности [2, 86].

Сочетание в пробоподготовке ДТФЭ и ДЖЖМЭ, в том числе с использованием ГЭР и СПМР, представляет особый интерес, так как максимально удовлетворяет на данный момент требованиям концепции «зеленой химии» [20, 33, 45, 49, 87].

#### ПОДГОТОВКА ПРОБ В АНАЛИЗЕ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

В рамках экологического мониторинга, оценки безопасности продовольственного сырья и продуктов питания, а также при оценке безопасности пестицидов для живых организмов, важно оценивать остаточные содержания исходных соединений и их потенциальных метаболитов [88]. Здесь пробоподготовка играет особенно важную роль, так как, во-первых, продукты трансформации обладают физико-химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств исходных соединений, соответственно на стадии экстракции и очистки необходимо предотвратить их количественные потери. Во-вторых, их содержания, как правило крайне малы, соответственно требуется достаточное концентрирование аналитов. В-третьих, сама матрица может содержать мешающие компоненты, совместно извлекаемые с целевыми веществами, либо метаболиты могут быть прочно с ними связаны, и в зависимости от конкретного анализируемого объекта нужны дополнительные процедуры для селективного извлечения и снижения матричного эффекта. В данном разделе рассмотрены современные модификации различных вариантов подготовки проб воды, почвы, биологических материалов, растительной и животноводческой продукции для дальнейшего анализа пестицидов методами ГХ и ВЭЖХ с различными вариантами детектирования.

##### *Вода и почва*

Водные объекты являются при определении пестицидов самыми простыми образцами среди всех анализируемых матриц. Здесь как пра-

вило, не возникает необходимости удаления мешающих компонентов, и основная задача сводится к эффективному концентрированию аналитов. Это возможно как классическими ТФЭ и ЖЖЭ, так и их современными модификациями, в том числе дисперсионной микроэкстракцией [89].

Выбор сорбентов по большей части обусловлен свойствами самих пестицидов, а именно их полярностью. Ковалентная модификация позволяет иммобилизовать на поверхности различных носителей группы, селективно взаимодействующие с пестицидами. Например, сорбенты, синтезированные на основе винилового ковалентного каркаса с привитыми аминогруппами, эффективны для извлечения пестицидов группы арилоксиалканкарбоновых кислот – степень извлечения составила 89,6-102,4% [90]. При этом аминогруппы взаимодействуют с анионными группами пестицидов, а большая площадь гидрофильной поверхности полимера усиливает их концентрирование из водных сред.

Полимерный гидрогель на основе магнитного ГЭР использован в качестве сорбента для экстракции 16 пестицидов различных классов (ХОП, ФОП, триазолов, бензилатов, пиретроидов, дифенилов) из образцов морской, речной, родниковой, а также воды сельскохозяйственного назначения и подземных источников [61]. Степень извлечения аналитов составила 61,0-120,0%. Высокая эффективность сорбции обусловлена большой площадью поверхности гидрогеля (за счет сшитой пористой структуры) и его селективностью по отношению к пестицидам (благодаря  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям и водородным связям). Магнитные свойства ГЭР на основе равномерно распределенных во всем объеме полимера наночастиц  $Fe_3O_4$  дают возможность существенно облегчить процесс пробоподготовки на стадии экстракции.

Имидазолиевые ионные жидкости предложены для ДЖЖМЭ извлечения из водных объектов комбинированных препаратов пестицидов разных классов с существенно различающейся гидрофобностью ( $\log P$ ): имидаклоприда (0,57), бифентрина (6,6), циперметрина (5,3), карбофоса (2,75), фозалона (4,01) и диазинона (3,69) [69]. Установлено, что изменение рН от 2 до 7 не влияет на распределение аналитов, что свидетельствует о распределительном механизме экстракции.

Подготовка проб почвы и донных отложений сложнее, чем водных образцов. Пестициды могут быть прочно связанными с поверхностью твердых частиц. Для извлечения триазинов предложены МТФЭ с использованием в качестве сорбента

графитированной сажи [63] и УЗ-ЖЖЭ с последующей двухступенчатой очисткой [91]. Степень извлечения пестицидов достаточно высокая: 96,1-101,4 и 70-100% соответственно. Однако оба варианта трудоемки и продолжительны, несмотря на хорошее извлечение аналитов. Согласно критериям приемлемости значений степени извлечения в соответствии с актуальной версией международного документа, регламентирующего аналитический контроль качества и валидации методов анализа остаточных содержаний пестицидов в пищевых продуктах и кормах SANTE/11312/2021 «Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed», введенного в действие 01.01.2022, допустимый ее диапазон составляет 70-120%. Значение степени извлечения более 100% может быть связано как с загрязнением пробы и влиянием матрицы, так и с погрешностью измерения и особенностями ее экспериментального определения и расчета. В случае использования метода добавок

извлечение аналитов для небольших концентраций, как правило, занижено, а для более высоких уровней содержаний напротив – завышено.

Более экспрессным, но при этом не менее эффективным методом извлечения пестицидов из почвы является твердофазная микроэкстракция. Эпоксиконазол, метрибузин, оксифлуорфен извлекали с помощью волокон с иммобилизованной на них ионной жидкостью, полученной при смешивании 1-винилбензил-3-гексадецилимидазолия бис[(трифторметил)-сульфонил]имида и 1,12-ди(3-винилбензил имидазолий) додекан бис[(трифтор-метил)сульфонил]имида [92].

МИП-ТФЭ используется в пробоподготовке при определении фосфорорганических пестицидов в водных средах, почве, биологических жидкостях и растительной продукции [56, 59]. Это позволяет использовать методы менее селективные и чувствительные, чем ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием (табл. 1).

Таблица 1

**Пробоподготовка водных объектов и почвы при определении пестицидов**  
**Table 1. Sample preparation of water and soil in the pesticides analysis**

Объект анализа/ Пестициды	Пробоподготовка и относительная степень извлечения, %	Метод определения, литература
1	2	3
<i>Водные объекты</i>		
Вода речная, ирригационных каналов и болотная / ФОП	ИЖ-ДЖЖМЭ / [C <sub>4</sub> MIM][NTF <sub>2</sub> ] – Термодесорбция (242 °C); 97-113	ГХ–МС, [10]
Природные воды/ ХОП, хлорацетамиды, ФОП, триазолы, бензилаты, пиретроиды, дифенилы	ГЭР-ДЖЖМЭ / ГЭР (полиэтиленгликоль + тимол, 2:1); 60,5-105,0	ГХ–ЭЗД, [19]
Природная и питьевая вода/ ФОП	СПМР-ЖЖМЭ / ТГФ (1 мл) + ундеканол (200 мкл) + NaCl (0,8 г); 81,3-105,9	УВЭЖХ–МС-ВР, Orbitrap, [28]
Природные и искусственные водоемы/ Карбендазим, фипронил и пикоксистробин	СПМР-ЖЖМЭ / 1-деканол (50 мкл) + ТГФ (500 мкл); 90-110	ВЭЖХ–ДМД, [29]
Природные воды/ Диурон, гексазинон, аметрин и тебутиурон	СПМР-ЖЖМЭ / 1-деканол (50 мкл) + ТГФ (100 мкл); 95-111	ВЭЖХ–ДМД, [32]
Природные воды/ Гетеро-циклические пестициды	ДТФЭ / NH <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> на Zn-МОК; 80,20-108,33	ВЭЖХ–ДМД, [39]
Водопроводная, речная и родниковая вода/ Цианазин, симазин, прометон и пропазин	СПМР-ЖЖМЭ + ДТФЭ / Декановая кислота (0,2 г) + H <sub>2</sub> O (30 мл) - Магнитные наночастицы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; 90,3-105,0	ВЭЖХ–УФ, [49]
Природные воды/ ФОП и карбаматы	ИЖ-ДТФЭ / Полимерные ИЖ на магнитных наночастицах; 82,5-109,3	ВЭЖХ–УФ, [62]
Модельные растворы/ Неоникоти-ноиды, пиретроиды, ФОП	ИЖ-ДЖЖМЭ / [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] (0,2 г) – АЦН (0,3 мл) + NaCl (0,08 г), вымораж.; 86-98	ВЭЖХ–МС/МС, [69]
Природная и питьевая вода/ ФОП	СПМР-ЖЖМЭ / Ундеканол (200 мкл) – ТГФ (1,0 мл) + 10% NaCl; 81,3-105,9	УВЭЖХ–МС-ВР, Orbitrap, [72]

1	2	2
Колодезная, водопроводная и озерная вода/ Хлортиамид, паратион-этил, пенконазол, флудиоксонил	ЖЖЭ / Растворитель с переменной полярностью (N,N-диметилбензиламин + NaOH); 90-105	ГХ-МС, [93]
Природные воды/ ФОП пиретроиды, стробилурины, ХОП, триазолы, тиокарбаматы, имидазолы и триазины	ДТФЭ / Устройство для ДТФЭ, C <sub>18</sub> + Флорисил® + Хромосорб G-AW-DCMS® (1:1:1); 74,2-123	ГХ-МС, [94]
<i>Почва</i>		
Морские донные отложения/ Триазины	МТФЭ / Графитированная сажа; 96,1-101,4	ВЭЖХ-ДМД, [63]
Почва, донные отложения/ Триазины	УЗ-ЖЖЭ (ДХМ и метанол, 1:1) + ТФЭ, экстракция Сокслета (100 мл метанола, 24 ч при 85 °С) + ТФЭ; 70-100	ВЭЖХ-ФДД, [91]
Почва/ Эпоксиконазол, метрибузин, оксифлуорфен	ИЖ-ТФМЭ / Волокна с ИЖ*-Термодесорбция; 83-114	ГХ-МС, [92]

Примечание: АЦН – ацетонитрил; ГЭР – глубокий эвтектический растворитель; ДМД – диодноматричный детектор; ДХМ – дихлорметан; ИЖ – ионная жидкость; МОК – металл-органический каркас; МС – масс-спектрометрический детектор; МС-ВР – масс-спектрометрия высокого разрешения; ТГФ – тетрагидрофуран; ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция; УФ – ультрафиолетовый детектор; ФДД – фото-диодный детектор; ЭЗД – электронозахватный детектор; [C<sub>4</sub>MIM][NTF<sub>2</sub>] – 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметил)-сульфонилимид; [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] – 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат; \* – (1-винилбензил-3-гексадецилимидазолия бис(трифторметил)сульфонил)имид + 1,12-ди(3-винилбензил имидазолий) додекан бис[(трифтор-метил)сульфонил]имид

Note: Note: ACN – acetonitrile; GER – deep eutectic solvent; DMD – diode matrix detector; DCM – di-chloromethane; IL – ionic liquid; MOF – metal-organic framework; MS – mass spectrometric detector; HRMS – high resolution mass spectrometry; THF – tetrahydrofuran; SPME – solid phase microextraction; UV – ultraviolet detector; PDD – photo-diode detector; ECD – electron capture detector; [C<sub>4</sub>MIM][NTF<sub>2</sub>] – 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)-sulfonylimide; [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] – 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; \* – (1-vinylbenzyl-3-hexadecylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide + 1,12-di(3-vinylbenzyl imidazolium) dodecane bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

### Биологические материалы

Пробоподготовка биологических матриц требует отдельного внимания. В клиническом хроматографическом анализе с масс-спектрометрическим детектированием для повышения его производительности за последнее десятилетие отмечена тенденция упрощения пробоподготовки, которая сводится к простому разбавлению для мочи и осаждению белков в случае цельной крови или сыворотки [5, 95].

Осаждение белков является простым и доступным способом подготовки образцов биологических материалов, но матричный эффект при этом полностью не устраняется, так как сохраняются эндогенные компоненты (липиды, фосфолипиды, жирные кислоты и т.д.) [96]. ТФЭ в этом случае демонстрирует высокую эффективность. Частицы кремнезема, покрытые диоксидом циркония, связываются с фосфатной частью фосфолипидов как кислота Льюиса с основанием [5].

ЖЖЭ позволяет получить чистые экстракты, но степень извлечения полярных соединений мала [96]. ДЖЖМЭ с использованием ГЭР позволяет преодолеть это ограничение [24]. Но, несмотря на все преимущества ГЭР-ДЖЖМЭ, может

потребоваться предварительная обработка образца перед микроэкстракцией, например, гидролиз с помощью β-глюкуронидазы или осаждение белка трихлоруксусной кислотой, и подход пока не нашел широкого применения в анализе биологических материалов [70].

Предложены различные способы подготовки образцов биологических материалов, но в настоящее время наиболее востребована ДТФЭ (табл. 2).

Полимеры из пластиковой посуды для приготовления и хранения образцов, а также антикоагулянты также могут усиливать матричный эффект [96]. Разбавление образцов водой является альтернативой для уменьшения большинства матричных эффектов, но в этом случае повышаются требования к чувствительности метода дальнейшего определения [70, 98, 101].

### Растительная и животноводческая продукция

Согласно данным Европейского управления по безопасности пищевых продуктов (European Food Safety Authority, EFSA) пестициды чаще всего обнаруживают в овощах и фруктах [7]. Для извлечения пестицидов из образцов фруктов, овощей,

зерновых продуктов и растений предложено множество подходов. ЖЖЭ и ТФЭ эффективны, но недостаточно универсальны, малопроизводительны и требуют больших временных и материальных затрат.

При определении пестицидов в чае методами ВЭЖХ–МС/МС и ВЭЖХ–МС–ВР эффект матрицы вызван высоким содержанием в образцах полифенолов, хлорофилла, лютеина, а также уникальных чайных пигментов, таких как теафлавины и теарубигины, совместно увлекающихся с целе-

выми пестицидами [67, 102]. Для удаления мешающих компонентов предложены углеродные нанотрубки, адсорбирующие органические молекулы за счет  $\pi$ - $\pi$  и электростатических взаимодействий, не возникающих, как показано в работе [102], с молекулами ФОП. Для извлечения щелочных пестицидов (аметрин, атразин, тетраконазол и др.) эффективен полимерный катионообменный сорбент РСХ, не сорбирующий полифенолы, аминокислоты и пигменты [67].

Таблица 2

**Пробоподготовка биологических материалов в анализе пестицидов**  
**Table 2. Sample preparation of biological materials in the pesticides analysis**

Объект анализа/ Пестициды	Пробоподготовка и относительная степень извлечения, %	Метод определения, литература
Моча, плазма крови/ ФОП, триазины, пиретроиды, бензилаты	ГЭР-ДЖЖМЭ / Ментол (4,68 г) + + фенилуксусная кислота (1,36 г); 79-97	ГХ–МС, [24]
Плазма крови, грудное молоко/ ФОП	ЖЖЭ + ТФЭ-очистка / Ацетон – Вымораж. – ДХМ – NH <sub>2</sub> -картридж; 59,4- 94,0	ГХ–ПФД, [35]
Волосы, моча/ ФОП	ДТФЭ / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> на МОК; 74,9-94,5	ГХ–ПФД, [43]
Моча/ Пиретроиды флуметрин, бифентрин, силлафлуофен	ИЖ-ДЖЖМЭ / [N <sub>4,4,4,4</sub> ][N(CN) <sub>2</sub> ] на Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; 88,0-101,1	ВЭЖХ–УФ, [46]
Плазма крови/ Пиретроиды фенпропатрин, фенвалерат, цифлутрин, дельтаметрин, трансфлутрин, силафлуофен и этофенпрокс	ММИП-ДТФЭ / Отпечаток 3-фенок- сибензойной кислоты на магнитном полимере с Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ; 90,0-100,1	ГХ–МС, [60]
Мышечная ткань летучих мышей/ ХОП, ФОП, пиретроиды	QuEChERS / АЦН + Гексан – – Замораживание (-20 °С, 30 мин) – MgSO <sub>4</sub> + PSA + C <sub>18</sub> ; 35.3-97.6	ГХ–МС, [97]
Печень кролика/ Бромацион, бродифакум, дифенакум, хлорфасинон, дифацинон, кумахлор, варфарин и их метаболиты	ЖЖЭ + ДТФЭ / Вода – АЦН + 1% МК – PSA; 60-120	УВЭЖХ–МС–ВР, [98]
Волосы/ 300 пестицидов разных классов	ЖЖЭ + ДТФЭ / АЦН + 0,1% МК – PSA; 48,8-131,1 и 81,1-108,5	ВЭЖХ– и ГХ– МС/МС, [99]
Кровь и моча/ ФОП, карбаматы, пиретроиды	QuEChERS / АЦН + буфер (pH = 9,2) + + NaCl – MgSO <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> COONa (4:1) – – Липидный сорбент; >96	ГХ–МС, [100]

Примечание: ММИП – магнитные молекулярно-импринтированные полимеры; МК – муравьиная кислота; ПФД – пламенно-фотометрический детектор

Note: MMIP – magnetic molecular imprinted polymers; МК – formic acid; FPD – flame photometric detector

Предложен подход извлечения пестицидов различных классов методом ДЖЖМЭ из фруктовых соков с выпариванием, после добавления в изопропаноловый экстракт 1,2-дибромэтана, избытка растворителя из осажденной органической фазы током азота [103]. Экспериментальная установка для волоконной (дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан) ТФМЭ полярных и слабополярных пестицидов из образцов риса показала достаточно высокую эффективность: степень извлечения 76-109%, в качестве растворителя использована вода [104].

Разработан подход, сочетающий ДТФЭ и ДЖЖМЭ, причем в отличие от подобных процедур, представленных в табл. 3, сорбент образуется непосредственно в водной фазе [105]. Поликарбонат, растворенный в N,N-диметилформамиде, вводят в жидкий образец, содержащий пестициды. Аналиты, адсорбированные на частицах полимера, элюируют ацетоном и добавляют диспергирующий растворитель – 1,1,1-трихлорэтан. Относительная степень извлечения пенконазола, хлорпирифоса, аметрина, тебуконазола, оксадиазона, кло-

динафоп-пропаргила и диниконазола из фруктовых соков составила 86-107%.

Эффективна мицеллярная микроэкстракция смесью 1-нониламина и пиваловой кислоты для извлечения пестицидов из растительной продукции. Степень извлечения диазинона, триадимефона, триадименола и бифентрина составила 97-108%, экстракция занимает 7 мин и не требуется дополнительная очистка и перерастворение для последующего ГХ-МС-определения [106].

В качестве альтернативы методу QuEChERS предложено сочетание ДТФЭ и газожидкостной микроэкстракции для предварительной обработки образцов [107]. Однако несмотря на определенные преимущества данного подхода (одна стадия, применимость для разных матриц, хорошее извлечение аналитов) необходимо дополнительное техническое оснащение.

Таблица 3

**Пробоподготовка пищевой продукции при определении пестицидов**  
**Table 3. Sample preparation of food in the pesticides analysis**

Объект анализа/ Пестициды	Пробоподготовка и относительная степень извлечения, %	Метод определения, литература
<i>Растительная продукция</i>		
Бананы/ Бензимидазолы, карбаматы, триазолы, имидазолы, дифениловые эфиры, триазолидины	ЖЖЭ + ИЖ-ДЖЖМЭ / АЦН + буферизирующие соли – [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]; 69-97 (кроме метил-тиофаната и карбофурана)	ВЭЖХ-ДМД, [11]
Растительные масла/ ФОП	ДТФЭ + ГЭР-ДЖЖМЭ / Гидролиз – PSA – Ацетон – Хлорид холина (1,39 г) + ДММК (1,16 г) + ТМК (1,02 г) – Ледяная баня; 84-99	ГХ-АФД, [20]
Фрукты и овощи/ Триазолы, ФОП, арилоксифеноксипропионаты, арилоксиалканкарбоновые кислоты	ГЭР-ДЖЖМЭ / Холин хлорид + 4-хлорфенол (1:2) – диспергирование воздухом; 86-107	ГХ-ПИД, [22]
Овощные соки/ Металаксил, галоксифоп-р-метил, клодинафоп-пропаргил, диклофоп-метил, бромпропилат	ДТФЭ (в стеклянной трубке) + ДЖЖМЭ / C <sub>8</sub> + изопропанол – 1,2-дибромэтан (20 мкл) + АЦН; 80-101	ГХ-ПИД, [33]
Фрукты/ Имидаклоприд и тиаметоксам	ДТФЭ / МОК на основе Zr(IV); 94,52 и 93,57	ВЭЖХ-МС/МС, [40]
Зерновые культуры/ 50 пестицидов разных классов и 8 метаболитов	ДТФЭ / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , модифиц. 3-(N,N-диэтиламино)-пропилтриметоксисиланом; 82,2-125	ВЭЖХ-МС/МС, [50]
Клубника/ ФОП	ДТФЭ / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> модифиц. тетраэтилортосиликатом и 3-(триметоксисилил)-пропилметакрилатом; 72-115	ГХ-МС; ГХ-ПФД, [51]
Чай/ 33 пестицида разных классов	QuEChERS / Оксид графена; 72,1-120,5	ГХ- и УВЭЖХ-МС/МС, [52]
Овощи, фрукты, зерновые/ 26 пестицидов разных классов	QuEChERS / Углеродные волокна; 70-120	ГХ-МС, [53]
Зерновые культуры/ Производные сульфонилмочевины	QuEChERS (цитратный метод) / 1% МК в АЦН – хитин; 70-120	ВЭЖХ-МС/МС, [79]
Рис/ 21 пестицид разных классов	QuEChERS (ацетатный метод) / C <sub>18</sub> и хитозан; 71-126	ВЭЖХ-МС/МС, [80]
Томаты, сладкий перец/ 21 пестицид разных классов	QuEChERS (ацетатный метод) / Фторированный сорбент; 70-120	УВЭЖХ-МС/МС, [81]
Чай, яблоки, брокколи, лук-шалот/ 20 пестицидов разных классов	QuEChERS / ПВПП; 73-106	УВЭЖХ-МС/МС, [82]
Фруктовые соки/ Диазинон, металаксил	СПМР-ДТФЭ / Супрамолекулярная феррожидкость, иммобилизованная на наночастицах; 85,0-96,6	ГХ-ПИД, [87]
Огурцы и овощное пюре для детского питания/ Диазинон, триадимефон, триадименол и бифентрин	ЖЖМЭ / Мицеллярный экстрагент 1-нониламин + пиваловая кислота (3:2); 97-108	ГХ-МС, [106]

<i>Продукция животного происхождения</i>		
Мед/ Этофенпрокс, тетраметрин, меперфлутрин, $\alpha$ -циперметрин	ИЖ-ДЖЖМЭ / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] (55 мкл) + NaCl (0,2 г) – УЗ; 101,2-103,0	ВЭЖХ–ДМД, [13]
Мёд/ Триазины	ИЖ-ДЖЖМЭ / [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] (175 мкл) + 10% Triton X 114 (50 мкл) + NaCl (0,6 г); 60,1-133,0	ВЭЖХ–ДМД, [14]
Молоко/ Карбаматы, карбоксамиды, хлорацетамиды, имидазолы, оксазолы, циклогексадионы, хиназолины	ГЭР-ДЖЖМЭ / Хлорид холина (1,04 г) + этиленгликоль (0,94 г), УЗ – декановая кислота + метанол – Ледяная ванна – Перерастворение в АЦН; 64-89	ГХ–ПИД, [21]
Мед/ Неоникотиноиды	ТФЭ (для темных сортов мёда) / ФА, АЦН + ЭА (80:20) QuEChERS (для светлых сортов мёда) / H <sub>2</sub> O, АЦН + ЭА (80:20) + ЦБ, без очистки; 70-120	УВЭЖХ–МС/МС, [34]
Яйца/ Фипронил, амитраз, циперметрин и их метаболиты	ДТФЭ + ГЭР-ДЖЖМЭ / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> шипучие таблетки – ГЭР (триалкиламмоний + карвакрол); 86,2-105,8	ГХ–МС, [45]
Молоко/ Пиретроиды	ИЖ-ДТФЭ / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , покрытые [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], в форме шипучих таблеток; 78-102	ГХ–ЭЗД, [47]
Курица, свинина, говядина, яйца, молоко/ Эндрин и его метаболит	QuEChERS + ТФЭ / АЦН + MgSO <sub>4</sub> + ацетат натрия – ТФЭ-очистка; 75,63-117,92	ГХ–ЭЗД, [83]
<i>Разные объекты анализа</i>		
Фрукты, водопроводная и речная вода/ ФОП	ИЖ-ДЖЖМЭ / [BBIM][PF <sub>6</sub> ] (50 мкл) + метанол (0,6 мл); 91,3-109,1	ВЭЖХ–УФ, [12]
Водопроводная вода, фрукты, овощи/ Карбарил	СПМР-ЖЖМЭ / Гептанол (200 мкл) + ТГФ (800 мкл); 90-102	УВЭЖХ–МС/МС, [26]
Рис, водопроводная вода/ Производные феноксикислот	СПМР-ЖЖМЭ / Додecilсульфат натрия + бромид тетрабутиламмония (1:4) + AlCl <sub>3</sub> ; 81-110	ВЭЖХ–ДМД, [27]
Рис, овощи/ Этион, фозалон, диазинон, хлорпирифос и гекситиазокс	СПМР-ЖЖМЭ / Декановая кислота (100 мг) + ТГФ (1,75 мл) + NaCl; 84,0-105,6	ВЭЖХ–УФ, [30]
Фруктовые соки, водопроводная вода/ Хлорпирифос, диазинон, фозалон	СПМР-ЖЖМЭ / Ундеканол (100 мг) + ТГФ (1,25 мл); ≈94	ВЭЖХ–УФ, [31]
Яблочный сок, природные воды/ ФОП	ТФЭ / Магнитный оксид графена, покрытый ПВС; 94,5-107,1	ГХ–МС, [36]
Овощи, фрукты, нектары/ Диазинон, пенконазол, оксадиазон, диниконазол, феназахин	QuEChERS + ДЖЖМЭ / Разбавление деионизированной водой (1:1-1:3) – Магнитные наночастицы – 1,1,2-трихлорэтан (40 мкл) + АЦН; 95-107	ГХ–ПИД, [54]
Овощи, фрукты, водопроводная, минеральная и колодезная вода/ ФОП, хиназолины, триазолы, оксидазолы, арилоксиалкан-карбоновые кислоты, арилоксифеноксипропионаты,	ДТФЭ + ДЖЖМЭ / Разбавление деионизированной водой (1:1, кроме образцов воды) – Магнитные наночастицы – Метанол + тетрахлорэтилен (20 мкл); 85-99	ГХ–МС/МС, [55]
Овощи и фрукты, мед/ 2-фенилфенол, квинтозин, бифентрин и перметрин	ГЖМЭ + ДТФЭ / (120 °С – 1 мин, 300 °С – 3 мин, N <sub>2</sub> – 2 мл/мин; конденсация при 0 °С, время экстракции: 3 мин); 67,2-105,4	ГХ–МС, [107]

Примечание: АФД – азотно-фосфорный детектор; ГЖМЭ – газожидкостная микроэкстракция; ДММК – 3,3-диметилмасляная кислота; ПВПП – поливинилпиперидон; ПВС – поливиниловый спирт; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; ТМК – триметилуксусная кислота; УЗ – ультразвук; ФА – формат аммония; ЦБ – цитратный буфер; ЭА – этилацетат; [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] – 3-метил-1-октилимидазолия гексафторфосфат; [BBIM][PF<sub>6</sub>] – 1,3-дибутилимидазолия гексафторфосфат  
 Note: NPD – nitrogen-phosphorus detector; GLME – gas-liquid microextraction; DMMA – 3,3-dimethylbutyric acid; PVPP – polyvinylpiperidone; PVA – polyvinyl alcohol; FID – flame ionization detector; TMC – trimethylacetic acid; US – ultrasound; FA – ammonium formate; CB – citrate buffer; EA – ethyl acetate; [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] – 3-methyl-1-octylimidazolium hexafluorophosphate; [BBIM][PF<sub>6</sub>] – 1,3-dibutylimidazolium hexafluorophosphate

Так как многие пестициды липофильны и накапливаются в растительном и животноводческом сырье с высоким содержанием жира, пробоподготовка таких образцов заслуживает особого внимания. Растительные продукты с высоким содержанием жира (> 20%) включают растительные масла (подсолнечное, соевое, пальмовое, рапсовое, оливковое), семена (кунжут, лен, подсолнечник) и орехи, какао-продукты (шоколад) и спреды; животные – свиной жир, цельное сухое молоко, сыр, сливочное масло [8]. Соевые и какао-бобы, зерно хлебных злаков, некоторые плоды (оливки и авокадо), свинина, говядина, курица, жирные сорта рыбы (лососевые и карповые), яйца, молоко относятся к продуктам с низким содержанием жира (2-20%). Пробоподготовка и анализ и тех, и других продуктов из-за высокого содержания липидов является сложной задачей. При использовании ЖЖЭ в большинстве случаев экстракты подвергаются низкотемпературному осаждению. Это позволяет частично удалить некоторые совместно экстрагируемые компоненты матрицы за счет выпадения в осадок большинства жиров и масел [8].

На стадии очистки проб с высоким содержанием жира используются различные модификации ТФЭ, но дисперсионные ее варианты предпочтительны, в связи с быстрым загрязнением картриджей.

Базовая процедура QuEChERS подходит для подготовки не всех видов пищевой продукции и продовольственного сырья. Однако благодаря совершенствованию метода и появлению новых сорбентов на основе хитина, магнитных наночастиц, углеродных волокон, оксида графена удалось добиться очень хорошего извлечения пестицидов из зерна, овощей и фруктов, яиц и молока (табл. 3). Присутствие на поверхности хитина специфических функциональных групп (карбонильных, амидных и енольно-эфирных) значительно снижает количество совместно экстрагируемых компонентов из зерновых матриц [79].

Есть также данные, напротив, о большей эффективности использования смеси сорбентов PSA и C<sub>18</sub>, чем углеродных нанотрубок, для удаления мешающих компонентов зерновых злаков при одновременном определении карбаматов, спирохеталаминов, ацилаланинов, ФОП, триазинов, аминопиримидинов, триазолов и пиретроидов [108]. Возможным решением для повышения эффективности извлечения пестицидов может стать разра-

ботка сорбентов на основе полиолефинов, полиакрилатов, полиамидов, поликарбонатов, эластомеров с использованием различных комбинаций наночастиц [109].

Успешно применен щелочной гидролиз в сочетании с QuEChERS для определения пестицидов, обладающих кислотными свойствами (2,4-Д, флуазифоп и галоксифоп) в сушеной растительной продукции и семенах [110]. Эта стадия позволяет разрушить конъюгаты аналитов (сложные эфиры, гликозиды, аминокислотные конъюгаты) в образцах растительного происхождения.

Продукция животноводства особенно сложна при определении пестицидов в связи с высоким содержанием белков и липидов. Для цвиттер-ионных форм аминокислот характерен перенос протона из кислой карбоксильной группы в основную аминогруппу, а соответственно ионные взаимодействия с пестицидами, обладающими и кислотными, и основными свойствами [74]. Белки же отличаются прочными связями с полярными пестицидами. Для их осаждения предложены ацетонитрил, метанол и этанол. Ацетонитрил в подготовке образцов продукции животноводства наиболее универсальный растворитель, так как его использование сводит к минимуму и совместное извлечение липидов [74]. Вымораживание и применение сорбентов Z-ser на основе ZrO<sub>2</sub> и Флорисила (аморфный силикат магния) эффективны для удаления липидов и в анализе растительной продукции, и животной [8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные тенденции пробоподготовки при определении пестицидов сохраняются неизменными в последние десятилетия: поиск более эффективных сорбентов и менее токсичных растворителей, или, как минимум, снижение используемых объемов классических органических экстрагентов. Однако в последнее время все большую актуальность приобретают исследования, направленные на поиск максимально универсальных подходов подготовки проб. К таким подходам можно отнести QuEChERS и ДЖЖМЭ. Их сочетание в пробоподготовке при определении пестицидов в объектах окружающей среды, биологических материалах и продуктах питания наиболее перспективно. Современные сорбенты и экстрагенты (магнитные наночастицы, ионные жидкости, супрамолекулярные и глубокие эвтектические растворители) позволяют существенно повысить эффективность извлечения

и снизить влияние матрицы, благодаря удалению мешающих компонентов. Кроме того, предлагаемые в настоящее время материалы для реализации пробоподготовки максимально соответствуют требованиям «зеленой химии».

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

- Zanella R., Prestes O.D., Bernardi G., Adaime M.B.** Chap. 5 – Advanced Sample Preparation Techniques for Pesticide Residues Determination by HRMS Analysis. In: Applications in High Resolution Mass Spectrometry. Ed. by.: R. Romero-González, A.G. Frenich. Elsevier. 2017. P. 131-164. DOI: 10.1016/B978-0-12-809464-8.00005-1.
- Leong W.-H., Teh S.-Y., Hossain M.M., Nadarajaw T., Zabidi-Hussin Z., Chin S.-Y., Lai K.-S., Lim S.-H.E.** // *J. Environ. Manag.* 2020. V. 260. 109987. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109987.
- Moldoveanu S., David V.** Chap. 2 – The role of sample preparation. In: Modern Sample Preparation for Chromatography. Ed. by S. Moldoveanu, V. David. Elsevier. 2021. P. 51-77. DOI: 10.1016/B978-0-12-821405-3.00006-X.
- Cunha S.C., Fernandes J.O.** Chap. 21 – Application in Food Analysis. In: Handbooks in Separation Science, Liquid-Phase Extraction. Ed. by C.F. Poole. Elsevier. 2020. P. 643-665. DOI: 10.1016/B978-0-12-816911-7.00021-9.
- Stone J.** Chap. 3 – Sample preparation techniques for mass spectrometry in the clinical laboratory. In: Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory. Ed. by H. Nair, W. Clarke. Academic Press. 2017. P. 37-62. DOI: 10.1016/B978-0-12-800871-3.00003-1.
- Watanabe E.** // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1643. 462042. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462042.
- Jamil L.A., Sami H.Z., Aghaei A., Moifar S., Ataei S.** // *Microchem. J.* 2021. V. 160. 105692. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105692.
- Madej K., Kalenik T.K., Piekoszewski W.** // *Food Chem.* 2018. V. 269. P. 527-54. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.07.007.
- Delińska K., Yavir K., Kloskowski A.** // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2021. V. 143. 116396. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116396.
- Cacho J.I., Campillo N., Viñas P., Hernández-Córdoba M.** // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1559. P. 95-101. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.12.059.
- Ravelo-Pérez L.M., Hernández-Borges J., Asensio-Ramos M., Rodríguez-Delgado M.Á.** // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. N 43. P. 7336-7345. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.08.012.
- He L., Luo X., Jiang X., Qu L.** // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. N 31. P. 5013-5020. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.05.057.
- Zhang J., Gao H., Peng B., Li S., Zhou Z.** // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. N 38. P. 6621-6629. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.07.102.
- Wang Y., You J., Ren R., Xiao Y., Gao S., Zhang H., Yu A.** // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. N 26. P. 4241-4246. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.03.031.
- Abolghasemi M.M., Piryaei M., Imani R.M.** // *Microchem. J.* 2020. V. 158. 105041. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105041.
- Nasiri M., Ahmadzadeh H., Amiri A.** // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2020. V. 123. 115772. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115772.
- Heidari H., Ghanbari-Rad S., Habibi E.** // *J. Food Compos. Anal.* 2020. V. 87. 103389. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103389.

18. Li X., Wang M., Zhao J., Guo H., Gao X., Xiong Z., Zhao L. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2019. V. 166. P. 213-221. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.01.018.
19. Sereshti H., Zarei-Hosseiniabadi M., Soltani S., Jamshidi F., AliAbadi M.H.S. // *Microchem. J.* 2021. V. 167. 106314. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106314.
20. Zahiri E., Khandaghi J., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1627. 461390. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461390.
21. Jouyban A., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *Talanta.* 2020. V. 206. 120169. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120169.
22. Farajzadeh M.A., Sattari Dabbagh M., Yadeghari A. // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. P. 2253- 2260. DOI: 10.1002/jssc.201700052.
23. Zhao J., Meng Z., Zhao Z., Zhao L. // *Food Chem.* 2020. V. 310. 125863. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125863.
24. Jouyban A., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2019. V. 1124. P. 114-121. DOI: 10.1016/j.jchromb.2019.06.004.
25. Musarurwa H., Tavengwa N.T. // *Talanta.* 2021. V. 223. Pt. 1. 121515. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121515.
26. ALothman Z.A., Yilmaz E., Habila M.A., Alhenaki B., Soy lak M., Badjah Hadj Ahmed A.Y., Alabdulkarem E.A. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 102. N 7. P. 1491-1501. DOI: 10.1080/03067319.2020.1738419.
27. Seebunrueng K., Phosiri P., Apitanagotinon R., Srijaranai S. // *Microchem. J.* 2020. V. 152. 104418. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104418.
28. Deng H., Wang H., Liang M., Su X. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104250. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104250.
29. Scheel G.L., Tarley C.R.T. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 297. 111897. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111897.
30. Gorji S., Biparva P., Bahram M., Nematzadeh G. // *Food Anal. Methods.* 2019. V. 12. P. 394-408. DOI: 10.1007/s12161-018-1371-2.
31. Peyrovi M., Hadjmohammadi M. // *J. Iran Chem. Soc.* 2017. V. 14. P. 995-1004. DOI: 10.1007/s13738-017-1049-5.
32. Scheel G.L., Tarley C.R.T. // *Microchem. J.* 2017. V. 133. P. 650-657. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.007.
33. Farajzadeh M.A., Yadeghari A., Khoshmaram L. // *Microchem. J.* 2017. V. 131. P. 182-191. DOI: 10.1016/j.microc.2016.12.013.
34. Valverde S., Ibáñez M., Bernal J.L., Nozal M.J., Hernández F., Bernal J. // *Food Chem.* 2018. V. 266. P. 215-222. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2018.06.004.
35. Naksen W., Prapamontol T., Mangklabruks A., Chantara S., Thavornnyutikarn P., Robson M.G., Ryan P.B., Barr D.B., Panuwet P. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2016. V. 1025. P. 92-104. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.04.045.
36. Nasiri M., Ahmadzadeh H., Amiri A. // *Talanta.* 2021. V. 227. 122078. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.122078.
37. Demir Ö., Ulusoy H.İ., Özer E.T., Osman B. // *Microchem. J.* 2020. V. 158. 105317. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105317.
38. Wang X., Meng X., Wu Q., Wang C., Wang Z. // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1600. P. 9-16. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.04.031.
39. Ma J., Wu G., Li S., Tan W., Wang X., Li J., Chen L. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1553. P. 57-66. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.04.034.
40. Xu Y., Li X., Zhang W., Jiang H., Pu Y., Cao J., Jiang W. // *Food Chem.* 2021. V. 344. 128650. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128650.
17. Heidari H., Ghanbari-Rad S., Habibi E. // *J. Food Compos. Anal.* 2020. V. 87. 103389. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103389.
18. Li X., Wang M., Zhao J., Guo H., Gao X., Xiong Z., Zhao L. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2019. V. 166. P. 213-221. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.01.018.
19. Sereshti H., Zarei-Hosseiniabadi M., Soltani S., Jamshidi F., AliAbadi M.H.S. // *Microchem. J.* 2021. V. 167. 106314. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106314.
20. Zahiri E., Khandaghi J., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1627. 461390. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461390.
21. Jouyban A., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *Talanta.* 2020. V. 206. 120169. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120169.
22. Farajzadeh M.A., Sattari Dabbagh M., Yadeghari A. // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. P. 2253- 2260. DOI: 10.1002/jssc.201700052.
23. Zhao J., Meng Z., Zhao Z., Zhao L. // *Food Chem.* 2020. V. 310. 125863. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125863.
24. Jouyban A., Farajzadeh M.A., Mogaddam M.R.A. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2019. V. 1124. P. 114-121. DOI: 10.1016/j.jchromb.2019.06.004.
25. Musarurwa H., Tavengwa N.T. // *Talanta.* 2021. V. 223. Pt. 1. 121515. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121515.
26. ALothman Z.A., Yilmaz E., Habila M.A., Alhenaki B., Soy lak M., Badjah Hadj Ahmed A.Y., Alabdulkarem E.A. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 102. N 7. P. 1491-1501. DOI: 10.1080/03067319.2020.1738419.
27. Seebunrueng K., Phosiri P., Apitanagotinon R., Srijaranai S. // *Microchem. J.* 2020. V. 152. 104418. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104418.
28. Deng H., Wang H., Liang M., Su X. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104250. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104250.
29. Scheel G.L., Tarley C.R.T. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 297. 111897. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111897.
30. Gorji S., Biparva P., Bahram M., Nematzadeh G. // *Food Anal. Methods.* 2019. V. 12. P. 394-408. DOI: 10.1007/s12161-018-1371-2.
31. Peyrovi M., Hadjmohammadi M. // *J. Iran Chem. Soc.* 2017. V. 14. P. 995-1004. DOI: 10.1007/s13738-017-1049-5.
32. Scheel G.L., Tarley C.R.T. // *Microchem. J.* 2017. V. 133. P. 650-657. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.007.
33. Farajzadeh M.A., Yadeghari A., Khoshmaram L. // *Microchem. J.* 2017. V. 131. P. 182-191. DOI: 10.1016/j.microc.2016.12.013.
34. Valverde S., Ibáñez M., Bernal J.L., Nozal M.J., Hernández F., Bernal J. // *Food Chem.* 2018. V. 266. P. 215-222. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2018.06.004.
35. Naksen W., Prapamontol T., Mangklabruks A., Chantara S., Thavornnyutikarn P., Robson M.G., Ryan P.B., Barr D.B., Panuwet P. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2016. V. 1025. P. 92-104. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.04.045.
36. Nasiri M., Ahmadzadeh H., Amiri A. // *Talanta.* 2021. V. 227. 122078. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.122078.
37. Demir Ö., Ulusoy H.İ., Özer E.T., Osman B. // *Microchem. J.* 2020. V. 158. 105317. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105317.
38. Wang X., Meng X., Wu Q., Wang C., Wang Z. // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1600. P. 9-16. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.04.031.
39. Ma J., Wu G., Li S., Tan W., Wang X., Li J., Chen L. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1553. P. 57-66. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.04.034.

41. Liu G., Tian M., Lu M., Shi W., Li L., Gao Y., Li T., Xu D. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2021. V. 1166. 122500. DOI: 10.1016/j.jchromb.2020.122500.
42. Musarurwa H., Chimuka L., Tavengwa N.T. // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2021. V. 32. e00141. DOI: 10.1016/j.teac.2021.e00141.
43. Zhang S., Jiao Z., Yao W. // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1371. P. 74-81. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.10.088.
44. Kecili R., Hussain C.M. Chap. 4 – Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In: *Nanomaterials in Chromatography*. Ed. by C.M. Hussain. Elsevier. 2018. P. 89-115. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
45. Monajemzadeh F., Mohebbi A., Farajzadeh M.A., Nemati M., Mogaddam M.R.A. // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 96. 103696. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103696.
46. Li X., Zeng D., Liao Y., Tsunoda M., Zhang Y., Xie X., Wang R., Li L., Hu W., Deng S., Song Y. // *Microchem. J.* 2020. V. 159. 105350. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105350.
47. Zhou P., Chen K., Gao M., J. Qu, Zhang Z., Dahlgren R.A., Li Y., Liu W., Huang H., Wang X. // *Food Chem.* 2018. V. 268. P. 468-475. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.099.
48. Rao R.N., Albaseer S.S. Chap. 7 – Nanomaterials in Chromatographic Sample Preparations. In: *Nanomaterials in Chromatography*. Ed. by C.M. Hussain. Elsevier. 2018. P. 201-231. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00007-8.
49. Safari M., Yamini Y., Tahmasebi E., Ebrahimpour B. // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. P. 203-210. DOI: 10.1007/s00604-015-1607-4.
50. Liu Z., Qi P., Wang X.X., Wang Z., Xu X., Chen W., Wu L., Zhang H., Wang Q., Wang X.X. // *Food Chem.* 2017. V. 230. P. 423-431. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2017.03.082.
51. Fernandes V.C., Freitas M., Pacheco J.P.G., Oliveira J.M., Domingues V.F., Delerue-Matos C. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1566. P. 1-12. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2018.06.045.
52. Ma G., Zhang M., Zhu L., Chen H., Liu X., Lu C. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1531. P. 22-31. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.11.044.
53. Singh S., Srivastava A., Singh S.P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. P. 2241-2251. DOI: 10.1007/s00216-018-0894-0.
54. Farajzadeh M.A., Safi R., Yadeghari A. // *Microchem. J.* 2019. V. 147. P. 571-581. DOI: 10.1016/j.microc.2019.03.074.
55. Yadeghari A., Farajzadeh M.A. // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1635. 461718. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461718.
56. Boulanouar S., Mezzache S., Combès A., Pichon V. // *Talanta.* 2018. V. 176. P. 465-478. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.067.
57. Singh M., Pandey A., Singh S., Singh S.P. // *Chemosphere.* 2021. V. 282. 131058. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131058.
58. Farooq S., Wu H., Nie J., Ahmad S., Muhammad I., Zee-shan M., Khan R., Asim M. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 804. 150293. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150293.
59. Arias P.G., Martínez-Pérez-Cejuela H., Combès A., Pichon V., Pereira E., Herrero-Martínez J.M., Bravo M. // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1626. 461346. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461346.
60. Hou Y., Jiang X., Gao Y., Li Y., Huang W., Chen H., Tang X., Tsunoda M., Li J., Zhang Y., Xie X., Wang R., Hu W., Song Y., Li L. // *Microchem. J.* 2021. V. 166. 106232. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106232.
61. Jamshidi F., Nouri N., Sereshti H., Aliabadi M.H.S. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. 114073. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114073.
40. Xu Y., Li X., Zhang W., Jiang H., Pu Y., Cao J., Jiang W. // *Food Chem.* 2021. V. 344. 128650. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128650.
41. Liu G., Tian M., Lu M., Shi W., Li L., Gao Y., Li T., Xu D. // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2021. V. 1166. 122500. DOI: 10.1016/j.jchromb.2020.122500.
42. Musarurwa H., Chimuka L., Tavengwa N.T. // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2021. V. 32. e00141. DOI: 10.1016/j.teac.2021.e00141.
43. Zhang S., Jiao Z., Yao W. // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1371. P. 74-81. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.10.088.
44. Kecili R., Hussain C.M. Chap. 4 – Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In: *Nanomaterials in Chromatography*. Ed. by C.M. Hussain. Elsevier. 2018. P. 89-115. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
45. Monajemzadeh F., Mohebbi A., Farajzadeh M.A., Nemati M., Mogaddam M.R.A. // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 96. 103696. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103696.
46. Li X., Zeng D., Liao Y., Tsunoda M., Zhang Y., Xie X., Wang R., Li L., Hu W., Deng S., Song Y. // *Microchem. J.* 2020. V. 159. 105350. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105350.
47. Zhou P., Chen K., Gao M., J. Qu, Zhang Z., Dahlgren R.A., Li Y., Liu W., Huang H., Wang X. // *Food Chem.* 2018. V. 268. P. 468-475. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.099.
48. Rao R.N., Albaseer S.S. Chap. 7 – Nanomaterials in Chromatographic Sample Preparations. In: *Nanomaterials in Chromatography*. Ed. by C.M. Hussain. Elsevier. 2018. P. 201-231. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00007-8.
49. Safari M., Yamini Y., Tahmasebi E., Ebrahimpour B. // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. P. 203-210. DOI: 10.1007/s00604-015-1607-4.
50. Liu Z., Qi P., Wang X.X., Wang Z., Xu X., Chen W., Wu L., Zhang H., Wang Q., Wang X.X. // *Food Chem.* 2017. V. 230. P. 423-431. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2017.03.082.
51. Fernandes V.C., Freitas M., Pacheco J.P.G., Oliveira J.M., Domingues V.F., Delerue-Matos C. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1566. P. 1-12. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2018.06.045.
52. Ma G., Zhang M., Zhu L., Chen H., Liu X., Lu C. // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1531. P. 22-31. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.11.044.
53. Singh S., Srivastava A., Singh S.P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. P. 2241-2251. DOI: 10.1007/s00216-018-0894-0.
54. Farajzadeh M.A., Safi R., Yadeghari A. // *Microchem. J.* 2019. V. 147. P. 571-581. DOI: 10.1016/j.microc.2019.03.074.
55. Yadeghari A., Farajzadeh M.A. // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1635. 461718. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461718.
56. Boulanouar S., Mezzache S., Combès A., Pichon V. // *Talanta.* 2018. V. 176. P. 465-478. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.067.
57. Singh M., Pandey A., Singh S., Singh S.P. // *Chemosphere.* 2021. V. 282. 131058. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131058.
58. Farooq S., Wu H., Nie J., Ahmad S., Muhammad I., Zee-shan M., Khan R., Asim M. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 804. 150293. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150293.
59. Arias P.G., Martínez-Pérez-Cejuela H., Combès A., Pichon V., Pereira E., Herrero-Martínez J.M., Bravo M. // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1626. 461346. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461346.

62. He L., Cui W., Wang Y., Zhao W., Xiang G., Jiang X., Mao P., He J., Zhang S. // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1522. P. 9-15. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2017.09.047.
63. Rodríguez-González N., González-Castro M.-J., Beceiro-González E., Muniategui-Lorenzo S. // *Microchem. J.* 2017. V. 133. P. 137-143. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.022.
64. Chatzimitakos T.G., Karali K.K., Stalikas C.D. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104247. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104247.
65. Pérez-Fernández V., Rocca L.M., Tomai P., Fanali S., Gentili A. // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 983. P. 9-41. DOI: 10.1016/j.aca.2017.06.029.
66. Chatzimitakos T.G., Anderson J.L., Stalikas C.D. // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1581-1582. P. 168-172. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.008.
67. Hu S., Zhao M., Mao Q., Fang C., Chen D., Yan P. // *Food Chem.* 2019. V. 299. 125146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125146.
68. Jiang H.-L., Li N., Cui L., Wang X., Zhao R.-S. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 120. 115632. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115632.
69. Бессонова Е.А., Деев В.А., Карцова Л.А. // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 8. С. 692-701. DOI: 10.31857/S0044450220080046.
70. De Andrade D.C., Monteiro S.A., Merib J. // *Adv. Sample Preparation*. 2022. V. 1. 100007. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100007.
71. Дмитриенко С.Г., Апыри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 10. С. 867-884. DOI: 10.31857/S0044450220100059.
72. Deng H., Wang H., Liang M., Su X. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104250. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104250.
73. Perestrelo R., Silva P., Porto-Figueira P., Pereira J.A.M., Silva C., Medina S., Câmara J.S. // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1070. P. 1-28. DOI: 10.1016/j.aca.2019.02.036.
74. Musarurwa H., Chimuka L., Pakade V.E., Tavengwa N.T. // *J. Food Compos. Anal.* 2019. V. 84. 103314. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103314.
75. Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J. // *J. AOAC Int.* 2003. V. 86. P. 412-431.
76. Dankyi E., Carboo D., Gordon C., Fomsgaard I.S. // *J. Food Compos. Anal.* 2015. V. 44. P. 149-157. DOI: 10.1016/j.jfca.2015.09.002.
77. Tette P.A.S., da Silva Oliveira F.A., Pereira E.N.C., Silva G., de Abreu M.B. Glória, Fernandes C. // *Food Chem.* 2016. V. 211. P. 130-139. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.036.
78. Bernardi G., Kemmerich M., Ribeiro L.C., Adaime M.B., Zanella R., Prestes O.D. // *Talanta*. 2016. V. 161. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.08.015.
79. Kaczyński N., Łozowicka B. // *Food Anal. Meth.* 2017. V. 10. P. 147-160. DOI: 10.1007/s12161-016-0564-9.
80. Da C. Cabrera L., Caldas S.S., Prestes O.D., Primel E.G., Zanella R. // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 1945-1954. DOI: 10.1002/jssc.201501204.
81. Martins M.L., Kemmerich M., Prestes O.D., Maldaner L., Jardim I.C.S.F., Zanella R. // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1514. P. 36-43. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.07.080.
82. Guo J., Tong M., Tang J., Bian H., Wan X., He L., Hou R. // *Food Chem.* 2019. V. 274. P. 452-459. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2018.08.134.
83. Rahman M.M., Lee H.S., Abd El-Aty A.M., Kabir M.H., Chung H.S., Park J.-H., Kim M.-R., Kim J., Shin H.-C., Shin S.S., Shim J.-H. // *Food Chem.* 2018. V. 263. P. 59-66. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.099.
60. Hou Y., Jiang X., Gao Y., Li Y., Huang W., Chen H., Tang X., Tsunoda M., Li J., Zhang Y., Xie X., Wang R., Hu W., Song Y., Li L. // *Microchem. J.* 2021. V. 166. 106232. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106232.
61. Jamshidi F., Nouri N., Sereshti H., Aliabadi M.H.S. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. 114073. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114073.
62. He L., Cui W., Wang Y., Zhao W., Xiang G., Jiang X., Mao P., He J., Zhang S. // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1522. P. 9-15. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2017.09.047.
63. Rodríguez-González N., González-Castro M.-J., Beceiro-González E., Muniategui-Lorenzo S. // *Microchem. J.* 2017. V. 133. P. 137-143. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.022.
64. Chatzimitakos T.G., Karali K.K., Stalikas C.D. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104247. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104247.
65. Pérez-Fernández V., Rocca L.M., Tomai P., Fanali S., Gentili A. // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 983. P. 9-41. DOI: 10.1016/j.aca.2017.06.029.
66. Chatzimitakos T.G., Anderson J.L., Stalikas C.D. // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1581-1582. P. 168-172. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.008.
67. Hu S., Zhao M., Mao Q., Fang C., Chen D., Yan P. // *Food Chem.* 2019. V. 299. 125146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125146.
68. Jiang H.-L., Li N., Cui L., Wang X., Zhao R.-S. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 120. 115632. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115632.
69. Bessonova E.A., Deev V.A., Kartsova L.A. // *Zhurn. Anal. Khim.* 2020. V. 75. N 8. P. 692-701 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044450220080046.
70. De Andrade D.C., Monteiro S.A., Merib J. // *Adv. Sample Preparation*. 2022. V. 1. 100007. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100007.
71. Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. // *Zhurn. Anal. Khim.* 2020. V. 75. N 10. P. 867-884 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044450220100059.
72. Deng H., Wang H., Liang M., Su X. // *Microchem. J.* 2019. V. 151. 104250. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104250.
73. Perestrelo R., Silva P., Porto-Figueira P., Pereira J.A.M., Silva C., Medina S., Câmara J.S. // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1070. P. 1-28. DOI: 10.1016/j.aca.2019.02.036.
74. Musarurwa H., Chimuka L., Pakade V.E., Tavengwa N.T. // *J. Food Compos. Anal.* 2019. V. 84. 103314. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103314.
75. Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J. // *J. AOAC Int.* 2003. V. 86. P. 412-431.
76. Dankyi E., Carboo D., Gordon C., Fomsgaard I.S. // *J. Food Compos. Anal.* 2015. V. 44. P. 149-157. DOI: 10.1016/j.jfca.2015.09.002.
77. Tette P.A.S., da Silva Oliveira F.A., Pereira E.N.C., Silva G., de Abreu M.B. Glória, Fernandes C. // *Food Chem.* 2016. V. 211. P. 130-139. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.036.
78. Bernardi G., Kemmerich M., Ribeiro L.C., Adaime M.B., Zanella R., Prestes O.D. // *Talanta*. 2016. V. 161. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.08.015.
79. Kaczyński N., Łozowicka B. // *Food Anal. Meth.* 2017. V. 10. P. 147-160. DOI: 10.1007/s12161-016-0564-9.
80. Da C. Cabrera L., Caldas S.S., Prestes O.D., Primel E.G., Zanella R. // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 1945-1954. DOI: 10.1002/jssc.201501204.

84. **Abdel-Ghany M.F., Hussein L.A., El Azab N.F.** // *J. AOAC Int.* 2017. V. 100. P. 176-188. DOI: 10.5740/jaoacint.16-0162.
85. **Eyring P., Tienstra M., Mol H., Herrmann S.S., Rasmussen P.H., Frandsen H.L., Poulsen M.E.** // *Food Chem.* 2021. V. 356. 129653. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129653.
86. **Лаврухина О.И., Амелин В.Г., Киш Л.К., Третьяков А.В., Лаврухин Д.К.** // *Хим. безопасность.* 2022. Т. 6. № 2. С. 81-16. DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23006.
87. **Adlnasab L., Ezoddin M., Shabanian M., Mahjoob B.** // *Microchem. J.* 2019. V. 146. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.microc.2018.12.020.
88. **Vargas-Pérez M., Marín-Sáez J., González F.J.E., Frenich A.G.** // *Food Chem.* 2019. V. 274. P. 429-433. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.08.135.
89. **Salemi A., Khaleghifar N., Mirikaram N.** // *Microchem. J.* 2019. V. 144. P. 215-220. DOI: 10.1016/j.microc.2018.09.011.
90. **Ji W.-H., Guo Y.-S., Wang X., Lu X.-F., Guo D.-S.** // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1595. P. 11-18. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.02.048.
91. **Kunene P.N., Mahlambi P.N.** // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 2. 103665. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103665.
92. **Orazbayeva D., Koziel J.A., Trujillo-Rodríguez M.J., Anderson J.L., Kenessov B.** // *Microchem. J.* 2020. V. 157. 104996. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104996.
93. **Bulgurcuoğlu A.E., Durak B.Y., Chormey D.S., Bakirdere S.** // *Microchem. J.* 2021. V. 168. 106381. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106381.
94. **Nascimento M.M., da Rocha G.O., de Andrade J.B.** // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1639. 461781. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461781.
95. **Greer B., Chevallier O., Quinn B., Botana L.M., Elliott C.T.** // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2021. V. 141. 116284. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116284.
96. **Ярошенко Д.В., Карпова Л.А.** // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 4. С. 351-358. DOI: 10.7868/S0044450214040136.
97. **Guimarães Torquetti C., Maciel d'Auriol-Souza M., Coelho André L., Bittencourt Guimarães A.T., Soto-Blanco B.** // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. N 1. 7164. DOI: 10.1038/s41598-022-11352-z.
98. **López-García M., Romero-González R., Frenich A.G.** // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2017. V. 137. P. 235-242. DOI: 10.1016/j.jpba.2017.01.043.
99. **Park E., Lee J., Lee J., Lee J., Lee H.S., Shin Y., Kim J.-H.** // *Chemosphere.* 2021. V. 277. 130215. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130215.
100. **Iqbal S., Iqbal M.M., Javed M., Bahadur A., Yasien S., Najam-ud-din, Hurr A., Ahmad N., Raheel M., Liu G.** // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2020. V. 1152. 122227. DOI: 10.1016/j.jchromb.2020.122227.
101. **Амелин В.Г., Большаков Д.С., Андоралов А.М.** // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 2. С. 153-157. DOI: 10.7868/S0044450216120033.
102. **Yu C., Hao D., Chu Q., Wang T., Liu S., Lan T., Wang F., Pan C.** // *Food Chem.* 2020. V. 321. 126657. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126657.
103. **Farajzadeh M.A., Kiavar L., Pezhhanfar S.** // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1653. 462427. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462427.
104. **Omena E., Oenning A.L., Merib J., Richter P., Rosero-Moreano M., Carasek E.** // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1069. P. 57-65. DOI: 10.1016/j.aca.2019.04.002.
81. **Martins M.L., Kemmerich M., Prestes O.D., Maldaner L., Jardim I.C.S.F., Zanella R.** // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1514. P. 36-43. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.07.080.
82. **Guo J., Tong M., Tang J., Bian H., Wan X., He L., Hou R.** // *Food Chem.* 2019. V. 274. P. 452-459. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2018.08.134.
83. **Rahman M.M., Lee H.S., Abd El-Aty A.M., Kabir M.H., Chung H.S., Park J.-H., Kim M.-R., Kim J., Shin H.-C., Shin S.S., Shim J.-H.** // *Food Chem.* 2018. V. 263. P. 59-66. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.099.
84. **Abdel-Ghany M.F., Hussein L.A., El Azab N.F.** // *J. AOAC Int.* 2017. V. 100. P. 176-188. DOI: 10.5740/jaoacint.16-0162.
85. **Eyring P., Tienstra M., Mol H., Herrmann S.S., Rasmussen P.H., Frandsen H.L., Poulsen M.E.** // *Food Chem.* 2021. V. 356. 129653. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129653.
86. **Lavrukina O.I., Amelin V.G., Kish L.K., Tretyakov A.V., Lavrukhin D.K.** // *Khim. Bezopasnost.* 2022. V. 6. N 2. P. 81-16 (in Russian). DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23006.
87. **Adlnasab L., Ezoddin M., Shabanian M., Mahjoob B.** // *Microchem. J.* 2019. V. 146. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.microc.2018.12.020.
88. **Vargas-Pérez M., Marín-Sáez J., González F.J.E., Frenich A.G.** // *Food Chem.* 2019. V. 274. P. 429-433. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.08.135.
89. **Salemi A., Khaleghifar N., Mirikaram N.** // *Microchem. J.* 2019. V. 144. P. 215-220. DOI: 10.1016/j.microc.2018.09.011.
90. **Ji W.-H., Guo Y.-S., Wang X., Lu X.-F., Guo D.-S.** // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1595. P. 11-18. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.02.048.
91. **Kunene P.N., Mahlambi P.N.** // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 2. 103665. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103665.
92. **Orazbayeva D., Koziel J.A., Trujillo-Rodríguez M.J., Anderson J.L., Kenessov B.** // *Microchem. J.* 2020. V. 157. 104996. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104996.
93. **Bulgurcuoğlu A.E., Durak B.Y., Chormey D.S., Bakirdere S.** // *Microchem. J.* 2021. V. 168. 106381. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106381.
94. **Nascimento M.M., da Rocha G.O., de Andrade J.B.** // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1639. 461781. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.02.048.
95. **Kunene P.N., Mahlambi P.N.** // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 2. 103665. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103665.
96. **Orazbayeva D., Koziel J.A., Trujillo-Rodríguez M.J., Anderson J.L., Kenessov B.** // *Microchem. J.* 2020. V. 157. 104996. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104996.
97. **Bulgurcuoğlu A.E., Durak B.Y., Chormey D.S., Bakirdere S.** // *Microchem. J.* 2021. V. 168. 106381. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106381.
98. **Nascimento M.M., da Rocha G.O., de Andrade J.B.** // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1639. 461781. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461781.
99. **Greer B., Chevallier O., Quinn B., Botana L.M., Elliott C.T.** // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2021. V. 141. 116284. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116284.
100. **Yaroshenko D.V., Kartsova L.A.** // *Russ. J. Anal. Chem.* 2014. V. 69. N 4. P. 351-358 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044450214040136.
97. **Guimarães Torquetti C., Maciel d'Auriol-Souza M., Coelho André L., Bittencourt Guimarães A.T., Soto-Blanco B.** // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. N 1. 7164. DOI: 10.1038/s41598-022-11352-z.
98. **López-García M., Romero-González R., Frenich A.G.** // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2017. V. 137. P. 235-242. DOI: 10.1016/j.jpba.2017.01.043.
99. **Park E., Lee J., Lee J., Lee J., Lee H.S., Shin Y., Kim J.-H.** // *Chemosphere.* 2021. V. 277. 130215. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130215.
100. **Iqbal S., Iqbal M.M., Javed M., Bahadur A., Yasien S., Najam-ud-din, Hurr A., Ahmad N., Raheel M., Liu G.** // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2020. V. 1152. 122227. DOI: 10.1016/j.jchromb.2020.122227.
101. **Amelin V.G., Bol'shakov D.S., Andorolov A.M.** // *Zhurn. Anal. Khim.* 2017. V. 72. N 2. P. 153-157 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044450216120033.

105. Farajzadeh M.A., Dabbagh M.S. // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1627. 461398. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461398.
106. Kanashina D., Pochivalov A., Timofeeva I., Bulatov A. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 306. 112906. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112906.
107. Jin X., Kaw H.Y., Liu Y., Zhao J., Piao X., Jin D., He M., Yan X.-P., Zhou J.L., Li D. // *Food Chem.* 2022. V. 367. 130774, DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130774.
108. Hakami R.A., Aqel A., Ghfar A.A., ALOthman Z.A., Badjah-Hadj-Ahmed A.-Y. // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 98. 103822. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103822.
109. Зейналов Э.Б., Агагусейнова М.М., Салманова Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 4-12. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6213.
110. Steinborn A., Alder L., Spitzke M., Dork D., Anastassiades M. // *J. Agric. Food Chem.* 2017. V. 65. P. 1296–1305.
102. Yu C., Hao D., Chu Q., Wang T., Liu S., Lan T., Wang F., Pan C. // *Food Chem.* 2020. V. 321. 126657. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126657.
103. Farajzadeh M.A., Kiavar L., Pezhhanfar S. // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1653. 462427. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462427.
104. Omena E., Oenning A.L., Merib J., Richter P., Rosero-Moreano M., Carasek E. // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1069. P. 57-65. DOI: 10.1016/j.aca.2019.04.002.
105. Farajzadeh M.A., Dabbagh M.S. // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1627. 461398. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461398.
106. Kanashina D., Pochivalov A., Timofeeva I., Bulatov A. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 306. 112906. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112906.
107. Jin X., Kaw H.Y., Liu Y., Zhao J., Piao X., Jin D., He M., Yan X.-P., Zhou J.L., Li D. // *Food Chem.* 2022. V. 367. 130774, DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130774.
108. Hakami R.A., Aqel A., Ghfar A.A., ALOthman Z.A., Badjah-Hadj-Ahmed A.-Y. // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 98. 103822. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103822.
109. Zeynalov E.B. Agaguseynova M.M., Salmanova N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 4–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6213.
110. Steinborn A., Alder L., Spitzke M., Dork D., Anastassiades M. // *J. Agric. Food Chem.* 2017. V. 65. P. 1296–1305.

Поступила в редакцию 18.01.2023  
Принята к опубликованию 18.05.2023

Received 18.01.2023  
Accepted 18.05.2023