

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2021

Гречина М.С., Сулова А.В., Белицкая В.В.

## К вопросу аналитического контроля производных хинонов в объектах среды обитания

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, г. Мытищи, Московская область, Россия

**Введение.** В направлении нормативно-методического обеспечения безопасности объектов окружающей среды и импортируемой пищевой продукции были оптимизированы аналитические подходы к определению фунгицида класса хинонов – дитианона в атмосферном воздухе и плодах цитрусовых культур.

**Материал и методы.** Измерения выполняли методом тандемной жидкостной масс-спектрометрии с тройным квадрупольным масс-детектором (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) с использованием в качестве источника ионизации электростатического распыления. Вещество из воздушной среды концентрировали на сорбционные трубки Терах ТА на основе пористого полимерного сорбента, с последующей экстракцией дитианона с трубок ацетоном. Подготовка проб плодов цитрусовых культур осуществлена экстракцией подкисленным ацетонитрилом (подобранное оптимальное значение pH 2) в присутствии солей сульфата магния, хлорида натрия и натрия лимоннокислого двух- и трех-замещенного, с последующим центрифугированием и фильтрованием экстракта через одноразовые шприцевые мембранные фильтры (технология QuEChERS).

**Результаты.** Апробация разработанных методик проведена на реальных образцах при применении пестицида в сельскохозяйственной практике. Выявленные уровни дитианона не превышали нижнего предела количественного определения: 0,000071 мг/м<sup>3</sup> в атмосферном воздухе (при величине ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) – 0,0001 мг/м<sup>3</sup>) и 0,01 мг/кг в плодах цитрусовых культур (при установленном значении максимально допустимых уровней (МДУ) – 3 мг/кг).

**Заключение.** Разработанные методы утверждены в качестве официальных документов и дополняют базу аналитических методов в части контроля атмосферного воздуха и импортируемой пищевой продукции.

**Ключевые слова:** дитианон; атмосферный воздух; плоды цитрусовых; жидкостная масс-спектрометрия; QuEChERS

**Для цитирования:** Гречина М.С., Сулова А.В., Белицкая В.В. К вопросу аналитического контроля производных хинонов в объектах среды обитания. *Токсикологический вестник*. 2021; 29(4): 45-50.

DOI: <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2021-29-4-45-50>

**Для корреспонденции:** Гречина Марина Сергеевна, научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 1410014, г. Мытищи Московской области. E-mail: grechinams@fferisman.ru

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

**Участие авторов:** Гречина М.С. – концепция и дизайн исследования; Сулова А.В., Белицкая В.В. – сбор и обработка материала; статистический анализ; Гречина М.С., Сулова А.В. – написание текста; редактирование. Все соавторы – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила в редакцию 08 июня 2021 / Принята в печать 29 июля / Опубликовано 30 августа 2021

Grechina M.S., Suslova A.V., Belitskaya V.V.

# On the issue of analytical control of quinone derivatives in habitats

Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Welfare, 141014, Mytishchi, Moscow region, Russian Federation

**Introduction.** In the direction of normative and methodological assurance of the safety of environmental objects and imported food products, analytical approaches to the determination of a fungicide of the quinone class - dithianone in the ambient air and citrus fruits were optimized.

**Materials and methods.** Measurements were performed by tandem liquid mass spectrometry with a triple quadrupole mass detector (HPLC-MS/MS) in multiple reaction monitoring (MRM) mode using electrostatic spray as the ionization source. The substance from the air was concentrated on Tenax TA sorption tubes based on a porous polymer sorbent, followed by extraction of dithianone from the tubes with acetone. The preparation of samples of citrus fruits was carried out by extraction of acidified acetonitrile (selected optimal pH 2) in the presence of salts of magnesium sulfate, sodium chloride and sodium citrate two- and three-substituted, followed by centrifugation and filtration of the extract through disposable syringe membrane filters (QuEChERS technology).

**Results.** The developed techniques were tested on real samples using the pesticide in agricultural practice. The revealed levels of dithianone do not exceed the lower limit of quantitative determination: 0.000071 mg/m<sup>3</sup> in ambient air (with a tentative safe exposure levels value of 0.0001 mg/m<sup>3</sup>) and 0.01 mg/kg in citrus fruits (with an established MRL value of 3 mg/kg).

**Conclusion.** The developed methods are approved as official documents and supplement the base of analytical methods in terms of control of atmospheric air and imported food products.

**Keywords:** *dithianone; atmospheric air; citrus fruits; liquid mass spectrometry; QuEChERS*

**For citation:** Grechina M.S., Suslova A.V., Belitskaya V.V. On the issue of analytical control of quinone derivatives in habitats. *Toksikologicheskii vestnik (Toxicological Review)*. 2021; 29(4): 45-50.

DOI: <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2021-29-4-45-50> (In Russian)

**For correspondence:** Marina S. Grechina, Researcher, Department of Analytical Control Methods, FBES "Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman" of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, 141014, Mytishchi, Moscow region, Russian Federation. E-mail: [grechinams@fferisman.ru](mailto:grechinams@fferisman.ru)

## Information about the authors:

Grechina M.S., <https://orcid.org/0000-0003-3324-5090>; Scopus Author ID: 57203791606

Suslova A.V., <https://orcid.org/0000-0001-8181-4409>; Scopus Author ID: 57221106295

Belitskaya V.V., <https://orcid.org/0000-0002-7715-3238>; Scopus Author ID: 57203779304

**Conflict of interests.** The authors declare no conflict of interest.

**Funding.** The study had no sponsorship.

**Author contribution:** Grechina M.S. – the concept and design of the study; Suslova A.V., Belitskaya V.V. – collection and processing of material, statistical analysis; Grechina M.S., Suslova A.V. – writing the text, editing. All co-authors – approval of the final version, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Received: June 8, 2021 / Accepted: July 29, 2021 / Published: August 30, 2021

## Введение

Развитие технологий и многократное расширение списка применяемых пестицидов для повышения урожайности и сохранения продукции все острее ставит вопрос о контроле уровня загрязнений химическими веществами объектов среды обитания человека.

Мониторинг остаточных количеств пестицидов и опасных метаболитов в воздухе, воде, почве, продукции сельского хозяйства и растениеводства требует наличия высокочув-

ствительных методов анализа, позволяющих количественно оценивать их уровни ниже официально регламентированных, что важно при оценке риска для населения.

Особое место среди химических средств защиты растений принадлежит фунгицидам различных химических классов, направленных на борьбу с грибковыми болезнями растений, вызванными патологической микрофлорой. Широкое применение данных соединений в условиях сельского хозяйства, наряду с большой эффективностью,

представляет потенциальную опасность загрязнения объектов окружающей среды и способно оказывать влияние на здоровье людей.

Анализируя современный рынок химических фунгицидов, можно отметить частое использование препаратов на основе действующего вещества дитианона (2,3-дициано-1,4-дистиади-гидроантрахинон), относящегося к группе хинонов. Это объясняется его доступностью, универсальностью и малой токсичностью (препараты на его основе относятся ко 2-му и 3-му классам опасности для человека и 3-му классу для пчёл). Для крыс острая оральная токсичность составляет > 300 мг/кг, острая дермальная токсичность > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность – 0,31 мг/л (самцы) и 0,58 мг/л (самки). При попадании на кожу не токсичен, однако при длительном контакте может вызывать раздражающее действие. Действующее вещество быстро разрушается под воздействием сильных и слабых щелочей, концентрированных кислот. При попадании на почву разлагается до нетоксичных веществ через 15–20 сут. В почве сосредотачивается на глубине до 5 см и не проникает в грунтовые воды.

Дитианон является контактным фунгицидом с защитным действием. Его спектр воздействия достаточно широк, эффективность препарата показана при борьбе с широким спектром грибковых заболеваний листьев на многих культурах, включая яблоню, вишню и грушу, абрикос и персик, виноград, хмель, цитрусовые, клубнику, смородину, авокадо и кофе [1–3]. Он доступен во множестве коммерческих составов, препараты на его основе используются уже более двух десятков лет в качестве фунгицидов при выращивании фруктов, овощей и зерновых культур во многих странах мира. Причём дитианон применяется либо как самостоятельный продукт, либо в комбинации с другими активными веществами, например, цимоксанилом, диметоморфом, пираклостробинном и пириметанилом.

В связи с широким применением пестицида в Европе и США, в течение определённого периода времени были разработаны методы анализа остаточных количеств дитианона в плодах семечковых культур, вишни, винограда и цитрусовых многими зарубежными лабораториями. Для анализа использовали метод высокоэффективной жидкост-

ной хроматографии с УФ-детектированием (ВЭЖХ), а в последние 10 лет, благодаря прогрессу в развитии аналитического оборудования, активно применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) [4, 5].

В Российской Федерации имеются официальные методы определения действующего вещества дитианона во многих объектах среды обитания человека: воде, почве, воздухе рабочей зоны, а также в продуктах питания, таких как зерно, плодовые семечковые и картофель [6–8]. Имея низкий норматив в атмосферном воздухе (ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) – 0,0001 мг/м<sup>3</sup> [9]), метод, обеспечивающий его определение на нужном уровне, отсутствует.

Исходя из этого, целью нашего исследования была разработка методики измерения концентраций дитианона в атмосферном воздухе населённых мест, обеспечивающей контроль его гигиенического норматива. Также изучена возможность использования универсальной технологии QuEChERS для определения остаточных количеств дитианона в импортируемой растительной продукции, в частности в плодах цитрусовых.

## Материал и методы

**Объекты исследования.** Атмосферный воздух населённого пункта, а также плоды цитрусовых культур, такие как мандарины, апельсины, лимоны, лайм, грейпфруты, из Египта, Турции, Абхазии и выбранные на потребительском рынке случайным образом.

**Реактивы и материалы.** Использован аналитический стандартный образец дитианона, содержание основного компонента 99,6% (производства BASF SF), вода, ацетонитрил, метанол, ацетон, уксусная и муравьиная кислоты высокой степени очистки для ВЭЖХ-МС. Пробы воздуха отбирали на 2-х секционные трубки фирмы SUPELCO (длинной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней). При использовании метода QuEChERS применяли готовые наборы VetexQ компании «Интерлаб» (кат. № IL-5650).

**Отбор проб воздуха.** Воздух аспирировали через две параллельно установленные сорбционные трубки с объёмным расходом 2 л/мин, отбирали 140 л воздуха (по 70 л на каждую

трубку) для измерения концентрации дитианона на уровне обнаружения ( $0,000071 \text{ мг/м}^3$ ).

**Экстракция с сорбционных трубок.** Содержимое двух сорбционных трубок перенесли в мерную пробирку и экстрагировали 5 мл ацетона с помощью ультразвука в течение 5 мин. Растворитель сливали в круглодонную колбу, экстракцию повторяли новой порцией ацетона. Упаривание объединённого экстракта проводили на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^\circ\text{C}$  досуха. Полученный сухой остаток растворяли в 1 мл  $0,1\%$  раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и проводили анализ.

**Пробоподготовка образцов цитрусовых.** Навеску образца, предварительно гомогенизированную с помощью куттера, массой 10 г, помещали в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 мл, вносили 10 мл ацетонитрила и  $0,1 \text{ мл}$  уксусной кислоты ( $\text{pH} \sim 2$ ), а затем смесь солей для экстракции на основе цитратного буфера (смесь магния сульфата, натрия хлорида, натрия лимоннокислого двух- и трехзамещённого), перемешивали в присутствии керамического гомогенизатора, центрифугировали в течение 5 мин со скоростью 4000 об/мин. Стадию сорбционной очистки не проводили. Аликвоту экстракта фильтровали в виалу с помощью шприцевого мембранного фильтра с размером пор  $0,2 \text{ мкм}$  и проводили анализ.

**Метод исследования.** Для измерения концентраций дитианона в атмосферном воздухе и в плодах цитрусовых использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Измерения проводили на жидкостном хроматографе «Agilent Infinity 1290» в тандеме с детектором «Triple Quad 6460». Параметры масс-детектора были подобраны в процессе оптимизации дитианона с использованием электростатического распыления в качестве источника ионизации. Разрушение материнских ионов идет в отрицательном режиме. Полученные масс-переходы  $295,0 \rightarrow 250,9$  и  $295,0 \rightarrow 162,9$  использовали для количественного расчета и подтверждения соответственно.

**Условия хроматографирования.** Экстракты с сорбционных трубок анализировали в режиме градиентного элюирования подвижной фазы, содержащей водную фазу:  $0,01\%$  раствор уксусной кислоты в воде +  $5\%$  ацетонитрила (от общего объема)

и органическую:  $0,01\%$  раствор уксусной кислоты в ацетонитриле при скорости подачи растворителя  $0,4 \text{ мл/мин}$  на стальной колонке длиной  $150 \text{ мм}$ , внутренним диаметром  $2,1 \text{ мм}$ , с сорбентом C18 с зернением  $1,8 \text{ мкм}$  с поддержанием температуры  $40^\circ\text{C}$ . Объем вводимой пробы  $5 \text{ мкл}$ .

Экстракты, полученные при подготовке плодов цитрусовых, анализировали на аналогичной колонке с температурой  $45^\circ\text{C}$  при скорости потока элюента  $0,4 \text{ мл/мин}$  и объеме вводимой пробы  $2 \text{ мкл}$ . Элюирование выполняли в градиентном режиме компонентов: компонент А –  $0,05\%$  (масса/объем) раствор формиата аммония +  $0,01\%$  муравьиной кислоты (по объёму) в воде и компонент Б – раствор  $0,01\%$  муравьиной кислоты в метаноле.

## Результаты и обсуждение

Разработанные ранее (2003 г.) методические указания по определению дитианона в воздухе рабочей зоны, включают отбор воздушных проб на бумажные фильтры повышенной плотности «синяя лента», учитывая присутствие исследуемого вещества в воздухе в виде аэрозоля. Низкий норматив ОБУВ для дитианона в атмосферном воздухе предполагает определение действующего вещества в микроколичествах, что ставит под сомнение отбор воздушной среды на целлюлозные фильтры. Исследования, проведённые в последние годы как в нашей стране, так и за рубежом, показали, что наиболее эффективными для улавливания микроконцентраций токсичных веществ являются специальные плёночные сорбционные трубки, благодаря высокой степени сорбции новых полимерных материалов, применение которых позволяет повысить скорость протягивания воздуха и, следовательно, увеличить объём пропускаемого воздуха. Стекланые трубки содержат специальную плёнку, состоящую из адсорбентов, с которыми и взаимодействуют исследуемые компоненты воздуха. Современные сорбирующие материалы, обладающие развитой поверхностью, позволяют аккумулировать низкие концентрации соединений при небольших габаритах устройств улавливания. Содержание в них мешающих веществ, способных вызвать матричные эффекты, оценивается на уровне долей нанограмма [10].

Следует тщательным образом подходить к выбору адсорбционной трубки, которая

будет улавливать и возвращать целевые компоненты, сконцентрированные на сорбенте, учитывая, что при проведении хроматографического анализа воздуха на первое место выходит процедура отбора пробы, так как от этой стадии зависит правильность определения вредных веществ в воздухе, и заранее предопределяется получение достоверных результатов. [11].

Когда требуется определить максимальную концентрацию токсичного вещества, поступившую в воздух за короткий промежуток времени, и соответствие её допустимому нормируемому значению (ПДК или ОБУВ), рекомендуется минимальная продолжительность отбора, не превышающая 15–30 мин. Во избежание усреднения концентрации отбирают максимальную разовую пробу (МРП). Отобранного количества воздуха должно быть достаточно для определения в нем искомого вещества в концентрациях, равных 0,8 ПДК для атмосферного воздуха.

В процессе работы, руководствуясь свойствами действующего вещества дитианона, описанием различного типа сорбентов и рекомендациями по их выбору [10], были подобраны сорбционные трубки для концентрирования данного пестицида из атмосферного воздуха. Использование современного материала Tenax TA – пористого полимерного сорбента на основе 2,6-дифенил-*n*-фениленоксида – позволило достигнуть наилучших результатов при отборе проб и уменьшить потери аналита при увеличении хранения экспонированных трубок до двух недель.

Применяемый способ отбора на трубки, подготовка проб (экстракция вещества ацетоном, упаривание и разведение подкисленным ацетонитрилом), прямой ввод в систему ВЭЖХ-МС/МС с подобранными условиями детектирования позволили достигнуть нижнего предела количественного определения – 0,000071 мг/м<sup>3</sup>, что полностью обеспечивает гигиенический норматив данного пестицида в атмосферном воздухе.

В связи с расширением импорта овощей и фруктов на территорию РФ, обоснована необходимость в методах, способных в одной пробе с минимальными время- и трудозатратами определять максимально возможное количество действующих веществ пестицидов в импортируемой продукции. Активное применение препаратов на основе дитианона на citrusовых культурах в странах-постав-

щиках этих фруктов в нашу страну предполагает проведение контроля за пестицидом в данной продукции.

Актуальность разработки многокомпонентного метода анализа большого круга действующих веществ пестицидов (в том числе и дитианона) в плодах citrusовых культур обоснована их высокой витаминной ценностью для питания населения, особенно самых уязвимых групп: детей, подростков и пожилого контингента.

Так называемые мультиметоды основаны на современной технологии пробоподготовки QuEChERS [12], которая проводится в два этапа – экстракция с использованием смеси солей (с буфером или без) и очистка методом твердофазной экстракции на насыпных сорбентах. В рамках разработки метода многокомпонентного определения остаточных количеств пестицидов различных химических классов в citrusовых хроматографическими методами, используемая технология подготовки проб была адаптирована для извлечения дитианона из исследуемой матрицы [13]. В некоторых зарубежных работах уже описано применение методики QuEChERS для извлечения данного пестицида из продуктов растительного происхождения, таких как огурцы, листья салата и шпинат [14].

Известно, что плоды citrusовых представляют собой сложные матрицы с содержанием большого количества пектинов, сложных ароматических соединений, а также они обладают повышенной кислотностью. При их анализе часто наблюдаются высокие матричные эффекты, которые могут мешать определению целевых компонентов. В случае с дитианоном, при извлечении его из плодов citrusовых универсальной технологией QuEChERS, показана важность контроля pH на стадии экстракции. Требуется внесение уксусной кислоты для корректировки pH до значения 2, при котором происходит приемлемое извлечение данного аналита из матрицы. Также обосновано исключение дальнейшей стадии сорбционной очистки экстракта насыпными сорбентами (стадия в технологии QuEChERS), ввиду потери на них доли действующего вещества).

Благодаря найденным подходам в использовании технологии QuEChERS для извлечения дитианона из сложной матрицы citrusовых культур, удалось включить данный пестицид в список 50 определяемых действующих

веществ пестицидов различных химических классов (и их токсичных метаболитов), позволяющим выявлять незаявленные загрязнители в импортируемой продукции.

## Заключение

Разработанный метод «Измерение концентраций дитианона в атмосферном воздухе населённых мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» (МУК 4.1.3613-20) имеет свидетельство об аттестации и включён в Федеральный реестр аттестованных методик измерений под номером ФР.1.31.2021.39039. Методика была апробирована при анализе проб атмосферного воздуха, отобранного при применении препарата на основе дитианона на садовых культурах при вентиляторном опрыскивании яблонь и проведении ручных работ на обрабатываемых территориях. Во всех проанализированных образцах действующее вещество препарата не идентифицировано, то есть менее нижнего предела количественного определения по данному методу 0,000071 мг/м<sup>3</sup>.

Разработанная методика многокомпонентного определения остаточных количеств пестицидов различных химических классов (в том числе дитианона) в цитрусовых хроматографическими методами с применением универсальной технологии пробоподготовки утверждена в виде официального документа МУК 4.1.3657-20 и была апробирована при исследовании нескольких видов плодов цитрусовых. Выявленные остаточные количества дитианона в образцах мандаринов, апельсинов, грейпфрутов и лимонов не превышали нижний предел количественного определения 0,01 мг/кг. Данный метод обеспечивает контроль остаточных количеств производного хинонов (дитианона) в импортируемой продукции цитрусовых с пределом обнаружения существенно ниже величины МДУ (3 мг/кг) [9].

Таким образом, утверждённые и апробированные методики дополняют базу аналитических методов в части контроля атмосферного воздуха и импортируемой пищевой продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

(пп. 1, 2, 4, 5, 12, 14 см. в References)

3. Комардина В.С. Применение двухкомпонентных фунгицидов в защите яблони от парши. *Плодоводство и ягодоводство России*. 2013; 1 (36): 296-302.
6. МУК 4.1.1424-03. Методические указания по определению остаточных количеств дитианона в воде, почве, яблоках, зерне и зеленой массе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: 2003; 15.
7. МУК 4.1.1425-03. Методические указания по измерению концентраций дитианона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: 2003; 10.
8. МУК 4.1.2673-10. Определение остаточных количеств дитианона в ботве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: 2010; 12.
9. СанПиН. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности (и/или) безвредности для человека факторов среды обитания. М.: 2021; 469.
10. ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007. Воздух атмосферный. рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб. М.: Стандартинформ; 2008, 40.
11. Павлюк Т.С., Ануфриев М.А., Пономарева О.Н. Сорбционные трубки TENAX-TA как эффективный инструмент при выполнении анализа воздушной среды методом газовой хроматографии. *Естественные науки*. 2016; 4: 75-83.
13. Гречина М.С., Сулова А.В. Особенности определения остаточных количеств производного хинонов в плодах цитрусовых. В кн.: *Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения. Материалы XXIV Всероссийской научно-практической конференции с Международным участием*. Рязань, 2020: 106-9.

## REFERENCES

1. Everett K.R., Timudo-Torrevilla O.E., Hill G.N., Dawson T.E. Field testing alternatives to copper for controlling avocado fruit rots. *NZ Plant protection*. 2008; 61: 79-84. DOI: <https://doi.org/10.30843/nzpp.2008.61.6820>
2. Agostini J.P. Greenhouse Evaluation of Products That Induce Host Resistance for Control of Scab, Melanose, and Alternaria Brown Spot of Citrus. *Plant Dis*. 2002; 87: 69-74.
3. Komardina V.S. Application of two-component fungicides to protect apple trees from scab. *Plodovodstvo i Yagodovodstvo v Possii*. 2013; 1 (36): 296-302. (in Russian)
4. Analytical Method Report Analysis of Dithianon in Food of Plant Origin using acidified QuEChERS and LC-MS/MS. Available at: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth\\_Dithianon\\_EurlSRM.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_Dithianon_EurlSRM.pdf). (Accessed 28 April 2021)
5. Baker P.G., Clarke P.G. Determination of residues of dithianon in apples by high-performance liquid chromatography. *Analyst*. 1984; 109(1): 81-3. DOI: 10.1039/an9840900081
6. МУК 4.1.1424-03. Guidelines for the determination of residual amounts of dithianon in water, soil, apples, grain and green mass of cereal crops by high performance liquid chromatography. Moscow: 2003; 15. (in Russian)
7. МУК 4.1.1425-03. Guidelines for measuring the concentration of dithianon in the air of the working area by high performance liquid chromatography. Moscow: 2003; 10 (in Russian)
8. МУК 4.1.2673-10. Determination of residual amounts of dithianon in potato tops and tubers by high performance liquid chromatography. Moscow: 2010; 12. (in Russian)
9. Sanitary rules and regulations. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors to humans. Moscow: 2021; 469. (in Russian)
10. State Standard 16017-2-2007. Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 2. Diffusive sampling. Moscow: Standartinform; 2008, 40. (in Russian)
11. Pavlyuk T.S., Anufriev M.A., Ponomareva O.N. TENAX-TA sorption tubes as an effective tool for gas chromatography analysis of air. *Izvestiya Tul'skogo Universiteta. Estestvennye nauki*. 2016; 4: 75-83. (in Russian)
12. Paya' P., Anastasiades M., Mack D., Sigalova I., Tasedlen B., Oliva J., Barda A. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Anal Bioanal. Chem*. 2007; 389: 1697-714.
13. Grchina M.S., Suslova A.V. Peculiarities of determination of residual amounts of quinone derivatives in citrus fruits. In: *Social and hygiene health monitoring. XXIV All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation [Social/hygienicheskij monitoring zdorov'ya naseleniya. Materialy XXIV Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii s Mezhduнародnym uchastiem]*. Ryazan, 2020: 106-9. (in Russian)
14. EURL-SRM – Analytical Method Report Analysis of Dithianon in Food of Plant Origin using acidified QuEChERS and LC-MS/MS. Available at: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth\\_Dithianon\\_EurlSRM.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_Dithianon_EurlSRM.pdf). (Accessed 28 April 2021)

## ОБ АВТОРАХ:

**Гречина Марина Сергеевна (Grechina Marina Sergeevna)**, научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, г. Мытищи Московской области. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

**Сулова Алена Вячеславовна (Suslova Alena Vyacheslavovna)**, младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, г. Мытищи Московской области. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)

**Белицкая Виктория Васильевна (Belitskaya Viktoriya Vasilevna)**, младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, г. Мытищи Московской области. E-mail: [analyt1@yandex.ru](mailto:analyt1@yandex.ru)