



УДК 636.085.3:577.18:543

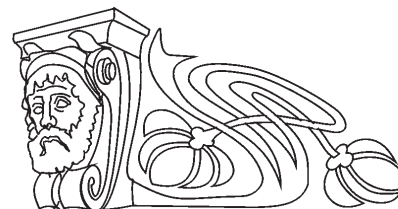
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ВИНОГРАДЕ И ТОМАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

А. М. Андоралов^{1,2}, В. Г. Амелин²

¹Брянская межобластная ветеринарная лаборатория

²Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru



Предложен способ определения 20 пестицидов (азоксистробин, боскалид, хлорпирифос, ципродинил, диазинон, диметоат, флуазифоп-П-бутил, малатион, метрибузин, пенконазол, фозалон, пиримикарб, пиримифос-метил, прометрин, пропаргит, пираклостробин, пириметанил, триадименол, триадимефон, трифлостробин) в винограде и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ВЭЖХ-МС/ВП), с применением пробоподготовки QuEChERS. Диапазон определяемых содержаний пестицидов при навеске пробы 10 г составил 0.01–2 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 14%. Продолжительность анализа 30–40 мин.

Ключевые слова: пестициды, виноград, томаты, QuEChERS, масс-спектрометрия высокого разрешения, тандемная квадруполь-времяпролетная масс-спектрометрия.

Determination of Pesticide Residues in Grapes and Tomatoes by High Resolution Mass-spectrometry

A. M. Andoralov, V. G. Amelin

A method for determining the 20 pesticides (azoxystrobin, boscalid, chlorpyrifos, cyprodinil, diazinon, dimethoate, fluazifop-P-butyl, malathion, metribuzin, penconazole, phosalone, pirimicarb, pirimiphos-methyl, prometryn, propargite, pyraclostrobin, pyrimethanil, triadimenol, triadimefon, trifloxystrobin) in grapes and tomatoes by high performance liquid chromatography with tandem quadrupole – time of flight mass spectrometry detector (HPLC-MS / TOF), using sample preparation QuEChERS. The range determines the content of pesticides by an addition of 10 g of the sample was 0.01–2 mg / kg. The relative standard deviation of the test results does not exceed 14%. The duration of the analysis of 30–40 minutes.

Key words: pesticides, grapes, tomatoes, QuEChERS, mass spectrometry, high resolution tandem quadrupole-time of flight mass-spectrometry.

Введение

Ежегодные потери урожая сельскохозяйственных культур от вредителей, болезней и сорняков без использования пестицидов могут достигать 30–40% [1]. С другой стороны, чрезмерное употребление пестицидов приводит к

накоплению их в продуктах питания и объектах окружающей среды. В связи с этим определение их остаточных количеств является важной задачей обеспечения безопасности жизнедеятельности человека. По этой причине разработаны нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды [2, 3].

Определение остаточных количеств пестицидов в овощах и фруктах проводят в основном с применением пробоподготовки **QuEChERS** (**Q**uick, **E**asy, **C**heap, **E**ffective, **R**ugged and **S**afe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный). Экстракцию целевых компонентов в этом способе проводят ацетонитрилом в присутствии буферирующих солей. Очистку экстрактов от липидов, жиров и белков осуществляют насыпными сорбентами Bondesil-PSA, C₁₈, графитированной сажой, ионообменными смолами и их комбинациями [4–11]. В последнее десятилетие анализ остатков пестицидов в пищевых продуктах и кормах существенно изменился в связи с появлением масс-спектрометров нового поколения. Так, масс-спектрометры высокого разрешения, в частности времяпролетные масс-спектрометры, используют все чаще для идентификации и определения органических загрязнителей [10–18]. Такие масс-спектрометры используют и для определения остаточных количеств пестицидов как в сочетании с газовой [10, 11], так и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) [12–18]. Однако диапазон определяемых содержаний пестицидов не превышает двух порядков [16–18].

По итогам работы ФГБУ «Брянская МВЛ» был сформирован список пестицидов, которые наиболее часто встречаются в пробах овощей и фруктов. Для определения методом ВЭЖХ-МС/ВП выбрано 20 пестицидов, на которые приходится 64% обнаруженных пестицидов за 2012–2013 гг. В основном это фунгициды и



инсектициды, которые активно используются при выращивании винограда и томатов.

В данной работе предложен способ идентификации и одновременного определения 20 пестицидов различных классов в томатах и винограде методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали жидкостной хроматограф «UltiMate 3000» (Thermo Scientific, США) с tandemным квадруполь-времяпролетным «maXis impact» (Bruker, Германия) масс-спектрометрическим детектором. Разделение проводили на колонке (100 × 2,1 мм) Acclaim RSLC 120 C18 (2,2 мкм) (Thermo Scientific, США) в режиме градиентного элюирования подвижной фазы. Между хроматографической колонкой и системой ввода образца была установлена предколонка (5 × 2,1 мм) Acquity UPLC BEH C18 (1,7 мкм).

Реактивы. Использовали стандартные образцы пестицидов: азоксистробина, боскалида, хлорпирифоса, ципродинила, диазинона, диметоата, малатиона, пенконазола, фозалона, пиримикарба, прометрина, пропаргита, пираклостробина, пириметанила, триадименола, триадимефона, трифлуксистробина (Sigma, Германия), флуазифоп-П-бутила (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Германия), пиримифос-метила (Chem Service Inc, США) и метрибузина (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1», Россия). Исходные стандартные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных ацетонитрилом в день использования.

Использовали смесь для экстракции SupelTM QuE Citrate (EN) Tube 55227-U (SUPELCO) и смесь для очистки экстракта SupelTM QuE PSA (EN) Tube 55228-U (SUPELCO) по методу QuEChERS. Ацетонитрил ОСЧ (НПК «КРИО-ХРОМ»), метанол (Merck Millipore), формиат аммония (Fluka), муравьиная кислота (Sigma-Aldrich), изопропанол ОСЧ (АО Реахим).

Условия хроматографического разделения и детектирования. Использовали подвижную фазу: вода с содержанием 5 мМ формиата аммония и 0,01%-ной муравьиной кислоты (фаза А), метанол с содержанием 5 мМ формиата и 0,01%-ной муравьиной кислоты (фаза В). Градиент подвижной фазы представлен в табл. 1. Температура колонки 30 °С, объем вводимой пробы 5 мкл.

Таблица 1

Градиент подвижной фазы

| Время, мин | Скорость подвижной фазы, мл/мин | А, % |
|------------|---------------------------------|------|
| 0 | 0.2 | 95 |
| 0.5 | 0.2 | 95 |
| 2.5 | 0.2 | 55.9 |
| 13.5 | 0.4 | 0.1 |
| 15.5 | 0.48 | 0.1 |
| 15.6 | 0.48 | 95 |
| 18.5 | 0.48 | 95 |
| 18.6 | 0.2 | 95 |
| 20.0 | 0.2 | 95 |

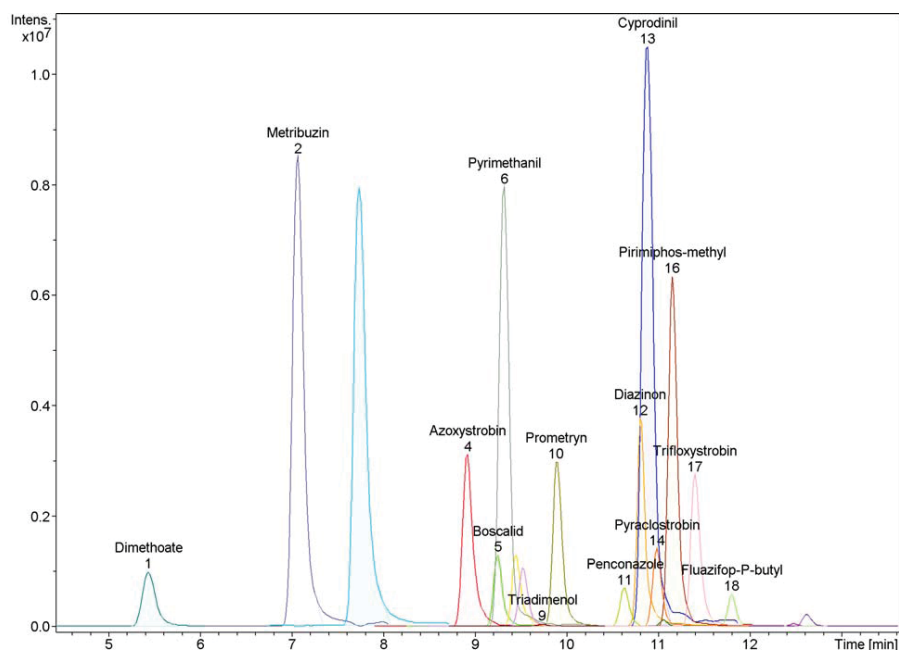
Tandemный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометрический детектор «maXis impact» был настроен на одновременное сканирование MS-спектров и MS/MS-спектров. При обработке данных выделяли хроматограммы характеристических ионов пестицидов с точностью ± 5 мДа. Молекулярный ион (для количественного анализа) выделяли из MS-спектров, а ионы-фрагменты (для идентификации) из MS/MS-спектров с энергией фрагментации 25 эВ (рисунок). При сканировании были установлены следующие оптимальные значения параметров: напряжение на щитке капилляра – 400 В, на капилляре – 1000 В, давление газа распылителя – 4 атм, поток газа осушителя азота – 3 л/мин, температура газа осушителя – 300 °С, поток газа испарителя азота – 250 л/час, температура газа испарителя – 350 °С, время трансфера ионов – 20–70 мкс, время задержки перед импульсом – 6 мкс. Времена удерживания и основные массы ионов определяемых пестицидов приведены в табл. 2.

Пробоподготовка. В центрифужную пробирку емкостью 50 мл вносили навеску измельченного образца массой 10.0 г, добавляли 10 мл ацетонитрила, закрывали пробирку и энергично взбалтывали в течение одной минуты. Затем вносили следующие соли: 4.0 г безводного сульфата магния, 1.0 г хлорида натрия, 1.0 г натрия лимоннокислого тризамещенного двойного гидрата и 0.5 г натрия лимоннокислого двузамещенного полуторного гидрата. После внесения солей взбалтывали в течение одной минуты (во избежание образования комков) и центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин, отбирали 4 мл верхней части экстракта и переносили в цен-



трифужную пробирку емкостью 15 мл, которая содержала смесь сорбента Bondesil-PSA (0.5 г) и сульфата магния (0.5 г). Содержимое пробирки

энергично встряхивали в течение 30 с и центрифугировали 5 мин при 3000 об/мин, отбирали экстракт в микрофлакон и хроматографировали.



Хроматограммы извлеченных масс ионов $[M+H]^+$ смеси стандартов пестицидов (100 нг/мл)

Таблица 2

Времена удерживания и измеряемые массы ионов пестицидов

| Пестицид | Время удерживания t_R , мин | Масса иона, $[M+H]^+$ m/z | Масса иона-фрагм. 1, m/z | Масса иона-фрагм. 2, m/z |
|-------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Азоксистробин | 8.90 | 404.1240 | 372.0979 | 344.1027 |
| Боскалид | 9.24 | 343.0399 | 307.0633 | 139.9898 |
| Диазинон | 10.81 | 305.1089 | 169.0794 | 114.9613 |
| Диметоат | 5.44 | 230.0070 | 142.9917 | 124.9821 |
| Малатион | 9.43 | 331.0433 | 127.0390 | 99.0077 |
| Метрибузин | 7.06 | 215.0960 | 187.1011 | 84.0801 |
| Пенконазол | 10.62 | 284.0722 | 158.9763 | 70.0400 |
| Пираклостробин | 10.99 | 388.1058 | 163.0618 | 149.1060 |
| Пириметанил | 9.30 | 200.1183 | 107.0604 | 82.0651 |
| Пиримикарб | 7.73 | 239.1507 | 182.1288 | 72.0444 |
| Пиримифос-метил | 11.16 | 306.1040 | 164.1182 | 108.0560 |
| Прометрин | 9.88 | 242.1439 | 200.0956 | 158.0499 |
| Пропаргит | 12.62 | 368.1890 | 107.0491 | 81.0699 |
| Триадименол | 9.50 | 296.1167 | 99.0810 | 70.0400 |
| Триадимефон | 9.71 | 294.1008 | 197.0723 | 69.0695 |
| Трифлостробин | 11.41 | 409.1370 | 186.0525 | 116.0495 |
| Флуазифоп-П-бутил | 11.82 | 384.1423 | 282.0732 | 328.0797 |
| Фозалон | 11.06 | 367.9942 | 181.9995 | 138.0115 |
| Хлорпирифос | 12.49 | 349.9337 | 197.9275 | 114.9613 |
| Ципродинил | 10.87 | 226.1343 | 133.0760 | 108.0819 |

**Результаты и их обсуждение**

Установлено, что выбор вида функции градуировочной зависимости влияет на погрешность определения пестицидов (табл. 3). Так, лучшие результаты получали при использовании кубической функции градуировочной характеристики: средний коэффициент корреляции (R^2) равен 0.998 (0.989–0.999) и среднее значение относительного стандартного отклонения равно 7%

(5–13%). Такой эффект, вероятно, может быть вызван малым линейным динамическим диапазоном масс-спектрометра. При этом хороший уровень корреляции линейной функции со сравнительно низкими значениями отклонения наблюдается в тех случаях, когда определяемые концентрации близки к пределу обнаружения (хлорпирифос, флуазифоп-П-бутил, пенконазол, триадимефон, триадименол).

Таблица 3

Влияние корреляционной функции на результаты определения пестицидов ($n = 3$)

| Пестицид | Коэффициент корреляции, R^2 | | | s_r , % | | |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|--------------|------------|
| | Калибровочная функция | | | | | |
| | Линейная | Квадратичная | Кубическая | Линейная | Квадратичная | Кубическая |
| Азоксистробин | 0.9 ₈₃₉ | 0.99 ₆₃ | 0.999 ₈ | 24.3 | 8.4 | 6.8 |
| Боскалид | 0.9 ₇₁₁ | 0.99 ₇₅ | 0.9 ₈₈₉ | 28.3 | 13.4 | 9.5 |
| Диазинон | 0.9 ₇₃₈ | 0.99 ₂₈ | 0.999 ₁ | 32.8 | 11.7 | 9.1 |
| Диметоат | 0.9 ₈₁₀ | 0.99 ₅₆ | 0.99 ₇₈ | 20.9 | 13.8 | 6.4 |
| Малатион | 0.9 ₆₆₁ | 0.99 ₃₂ | 0.99 ₈₃ | 33.7 | 10.5 | 7.6 |
| Метрибузин | 0.9 ₈₁₄ | 0.99 ₈₆ | 0.999 ₃ | 22.0 | 5.7 | 5.1 |
| Пенконазол | 0.99 ₃₄ | 0.999 ₀ | 0.999 ₆ | 14.1 | 6.0 | 5.6 |
| Пиракlostробин | 0.9 ₆₇₀ | 0.99 ₅₆ | 0.999 ₂ | 34.1 | 8.5 | 6.3 |
| Пириметанил | 0.9 ₇₂₉ | 0.99 ₆₄ | 0.999 ₅ | 31.5 | 9.6 | 7.7 |
| Пиримикарб | 0.9 ₇₁₅ | 0.99 ₆₉ | 0.99 ₈₈ | 29.3 | 7.1 | 5.8 |
| Пиримифос-метил | 0.9 ₈₅₆ | 0.99 ₈₅ | 0.99 ₈₉ | 20.7 | 6.4 | 5.9 |
| Прометрин | 0.9 ₈₈₆ | 0.99 ₆₂ | 0.999 ₇ | 18.6 | 7.1 | 6.0 |
| Пропагит | 0.9 ₈₈₂ | 0.99 ₈₈ | 0.99 ₈₆ | 19.5 | 7.6 | 7.0 |
| Триадименол | 0.99 ₅₇ | 0.99 ₇₅ | 0.999 ₈ | 9.3 | 9.8 | 8.3 |
| Триадимефон | 0.99 ₂₁ | 0.99 ₈₃ | 0.9999 | 16.2 | 6.7 | 6.1 |
| Трифлостробин | 0.9 ₇₄₂ | 0.99 ₆₆ | 0.99 ₈₁ | 29.8 | 7.7 | 6.5 |
| Флуазифоп-П-бутил | 0.9 ₈₇₉ | 0.99 ₈₄ | 0.99 ₇₄ | 13.9 | 6.8 | 6.7 |
| Фозалон | 0.9 ₈₅₃ | 0.99 ₈₀ | 0.99 ₈₈ | 19.7 | 7.8 | 8.0 |
| Хлорпирифос | 0.99 ₃₃ | 0.99 ₅₀ | 0.99 ₈₃ | 15.0 | 14.8 | 13.1 |
| Ципродинил | 0.9 ₂₅₀ | 0.99 ₃₈ | 0.99 ₆₀ | 45.8 | 10.1 | 7.6 |

Коэффициент корреляции для 19 из 20 пестицидов составил $\geq 0,99$. Степень извлечения пестицидов для томатов и винограда находится в диапазоне 95–108%, относительное стандартное отклонение результатов анализа $< 14\%$. В табл. 4 представлены степени извлечения пестицидов и их пределы обнаружения при отношении сигнал/шум равном 3. Правильность анализа подтверждена методом добавок. Установлено, что погрешность в определении

остаточных количеств пестицидов не превышает 10%.

Разработанным методом было проанализировано 14 проб (7 – винограда и 7 – томатов) из них в 11 случаях были обнаружены пестициды. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 5. Из 7 проб винограда в 5 пробах были обнаружены пестициды, содержание которых превышает максимально допустимый уровень (МДУ).



Таблица 4

Пределы обнаружения и степени извлечения пестицидов

| Пестицид | Пределы обнаружения, мкг/кг | | Степень извлечения, % | |
|-------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|----------|
| | Томаты | Виноград | Томаты | Виноград |
| Азоксистробин | 0.2 | 0,4 | 96.6 | 103.3 |
| Боскалид | 1.5 | 2,2 | 96.6 | 104.9 |
| Диазинон | 0.4 | 0,4 | 100.5 | 100.8 |
| Диметоат | 0.6 | 0,6 | 96.9 | 107.8 |
| Малатион | 0.8 | 1,0 | 95.4 | 104.3 |
| Метрибузин | 0.8 | 0,6 | 97.1 | 101.5 |
| Пенконазол | 0.7 | 0,6 | 98.7 | 102.4 |
| Пиракlostробин | 0.3 | 0,6 | 96.9 | 100.9 |
| Пириметанил | 0.1 | 0,2 | 97.0 | 103.8 |
| Пиримикарб | 0.7 | 0,8 | 96.6 | 99.8 |
| Пиримифос-метил | 0.1 | 0,2 | 98.0 | 100.8 |
| Прометрин | 0.1 | 0,2 | 97.2 | 104.2 |
| Пропаргит | 5.8 | 8,4 | 96.3 | 99.7 |
| Триадименол | 14.3 | 2,6 | 97.4 | 103.5 |
| Триадимефон | 0.5 | 0,2 | 101.4 | 100.5 |
| Трифлостробин | 0.7 | 0,4 | 97.9 | 102.4 |
| Флуазифоп-П-бутил | 0.1 | 0,4 | 97.1 | 102.5 |
| Фозалон | 4.4 | 11,6 | 96.3 | 96.8 |
| Хлорпирифос | 19.4 | 100 | 95.0 | 101.7 |
| Ципродинил | 0.1 | 0,2 | 97.5 | 102.8 |

Таблица 5

Результаты определения пестицидов в пробах ($n = 2, P = 0.95$)

| № | Название образца | Пестицид | Найдено, мг/кг | МДУ/ВМДУ ¹ в продукции, мг/кг |
|---|------------------|----------------------|----------------|--|
| 1 | | Азоксистробин | 0.335 | 0.2 |
| | | Пенконазол | 0.138 | 0.3 |
| | | Пириметанил | 4.161 | 4.0² |
| | | Триадименол | 0.177 | 2.0 |
| | | Ципродинил | 1.131 | 2.0 |
| 2 | Виноград | Азоксистробин | 0.856 | 0.2 |
| | | Пенконазол | 0.080 | 0.3 |
| | | Пириметанил | 1.767 | 4.0 ² |
| | | Триадименол | 0.553 | 2.0 |
| | | Ципродинил | 0.006 | 2.0 |
| 3 | | Азоксистробин | 0.554 | 0.2 |
| | | Пенконазол | 0.200 | 0.3 |
| | | Пириметанил | 1.156 | 4.0 ² |
| | | Триадименол | 0.270 | 2.0 |
| | | Хлорпирифос | 0.282 | 0.4 |
| | | Ципродинил | 0.381 | 2.0 |



Окончание табл. 5

| № | Название образца | Пестицид | Найдено, мг/кг | МДУ/ВМДУ ¹ в продукции, мг/кг |
|----|------------------|----------------------|------------------|--|
| 4 | Виноград | Азоксистробин | 0.385 | 0.2 |
| | | Пенконазол | 0.165 | 0.3 |
| | | Пириметанил | 0.056 | 4.0 ² |
| | | Пропаргит | 0.126 | 0.2 |
| | | Ципродинил | 0.007 | 2.0 |
| 5 | | Азоксистробин | 0.125 | 0.2 |
| | | Пенконазол | 0.062 | 0.3 |
| | | Пириметанил | 0.009 | 4.0 ² |
| | | Триадименол | 0.010 | 2.0 |
| 6 | | Пириметанил | 3.125 | 4.0 ² |
| 7 | | Пенконазол | 0.005 | 0.3 |
| | Пириметанил | 1.911 | 4.0 ² | |
| | Триадименол | 0.033 | 2.0 | |
| | Ципродинил | 0.012 | 2.0 | |
| 8 | Томаты | Триадименол | 0,023 | 0.1 |
| 9 | | Триадименол | 0.018 | 0.1 |
| 10 | | Ципродинил | 0.012 | 0.5 ² |
| 11 | | Ципродинил | 0.089 | 0.5 ² |

Примечание. ¹ – Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю); ² – ГН 1.2.3111-13.

Список литературы

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
2. ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). М., 2013.
3. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах. Приложение 15.1. к Разделу 15 Главы II // Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) таможенного союза. URL: www.tsouz.ru
4. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbacher D., Schenck F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and «dispersive solid-phase extraction» for the determination of pesticide residues in produce // J. AOAC Int. 2003. Vol. 86. P. 412–416.
5. Lehotay S. J., Son K. A., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables // J. Chromatogr. A 2010. Vol. 1217. P. 2548–2560.
6. Lesueur C., Knittel P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method // Food Contr. 2008. Vol. 19. P. 906–914.
7. Wilkowska A., Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology // Food Chem. 2011. Vol. 125. P. 803–812.
8. Nguyen T. D., Yu J. E., Lee D. M., Lee G. H. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry // Food Chem. 2008. Vol. 110. P. 207–213.
9. Koesukwiwat U., Sanguankaew K., Leepipatpiboon N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 626. P. 10–20.
10. Koesukwiwat U., Lehotaya S. J., Miao S., Leepipatpiboon N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry // J. Chromatogr. A 2010. Vol. 1217. P. 6692–6703.
11. Koesukwiwat U., Lehotay S. J., Mastovska K., Dorweiler K. J., Leepipatpiboon N. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flax-



- seeds, peanuts, and doughs // *J. Agric. Food Chem.* 2010. Vol. 58. P. 5950–5958.
12. *Fernandez-Alba A. R., Juan F. Garcia-Reyes* Large-scale multi-residue methods for pesticides and their degradation products in food by advanced LC-MS // *Tr. Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 973–990.
 13. *Soler C., Pico Y.* Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food // *Tr. Anal. Chem.* 2007. Vol. 26. P. 103–115.
 14. *Thurman E. M., Ferrer I., Fernandez-Alba A. R.* Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching: example of unknown pesticides on tomato skins // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1067. P. 127–134.
 15. *Mezcua M., Malato O., Garcia-Reyes J. F., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A. R.* Accurate-Mass Databases for Comprehensive Screening of Pesticide Residues in Food by Fast Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 913–929.
 16. *Ferrer I., Thurman E. M., Fernandez-Alba A. R.* Quantitation and Accurate Mass Analysis of Pesticides in Vegetables by LC/TOF-MS // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. P. 818–825.
 17. *Lacina O., Urbanova J., Poustka J., Hajslova J.* Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2010. Vol. 1217. P. 648–659.
 18. *Ferrer I., Garcia-Reyes J. F., Fernandez-Alba A.* Identification and quantitation of pesticides in vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 2005. Vol. 24. P. 671–682.