

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2360>
<https://elibrary.ru/PKTUON>

Обзорная статья
<https://fptt.ru>

Влияние технологической обработки растительного сырья на уменьшение остатков пестицидов в готовой продукции



Т. А. Андреев*^{ID}, В. Ю. Цыганков^{ID}

Дальневосточный федеральный университет^{ROR}, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 12.07.2021

Принята после рецензирования: 30.12.2021

Принята в печать: 11.04.2022

*Т. А. Андреев: timoha200120@gmail.com,

<https://orcid.org/0000-0001-7558-8636>

В. Ю. Цыганков: <https://orcid.org/0000-0002-5095-7260>

© Т. А. Андреев, В. Ю. Цыганков, 2022



Аннотация.

Пестициды в пищевых продуктах представляют собой большую опасность для здоровья человека. Их использование нельзя прекратить из-за вредителей сельскохозяйственных угодий, но можно снизить содержание при помощи технологической обработки. Цель обзора – обобщить и систематизировать полученные ранее сведения и результаты о возможном сокращении остатков контаминантов в продуктах растительного происхождения в ходе последовательных технологических стадий приготовления или производства.

Объектом исследования являлась отечественная и зарубежная научная литература по теме пестицидов в пищевых продуктах за последние тридцать лет. Информация, использованная для анализа, была получена из следующих баз: Elsevier, Taylor & Francis, Springer, PubMed, Google и Google Scholar. Основные методы анализа – обобщение и систематизация результатов и сведений.

В результате технологической обработки концентрация пестицидов понижается в отдельных случаях до 99 %. Однако из-за физико-химических свойств возможно накопление ксенобиотика и его трансформация в более опасные соединения. В таких условиях выбор операций, осуществляемых в течение производства, имеет важнейшее значение для удаления остатков пестицидов. В ходе анализа информации было установлено, что эффективный способ технологической обработки растительного сырья для сокращения остатков пестицидов – снятие плодовой оболочки и промывка в химических растворах. Для некоторых соединений уменьшение концентрации достигается на 85 %, вторая операция способна уменьшать их количество еще в 2 раза. Таким образом, остается примерно 7,5 % пестицидов от начального уровня.

В обзоре структурирована информация о способах уменьшения пестицидов в продуктах растительного происхождения. Применение различных методов технологической обработки сырья позволяет повышать его биобезопасность. Дальнейшие исследования по проблеме деградации пестицидов в пищевых продуктах необходимы, поскольку количество соединений, применяемых для обработки сельскохозяйственных угодий, продолжает увеличиваться, что представляет опасность для здоровья человека.

Ключевые слова. Пестициды, технологическая обработка, риск для здоровья, ксенобиотики, сельское хозяйство, биологическая безопасность, растительное сырье

Для цитирования: Андреев Т. А., Цыганков В. Ю. Влияние технологической обработки растительного сырья на уменьшение остатков пестицидов в готовой продукции // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 2. С. 244–253. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2360>

Effect of Technological Processing of Plant Raw Materials on the Reduction of Pesticide Residues in Finished Products

Timofey A. Andreev*, Vasiliy Yu. Tsygankov

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

Received: 12.07.2021
Revised: 30.12.2021
Accepted: 11.04.2022

*Timofey A. Andreev: timoha200120@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0001-7558-8636>
Vasiliy Yu. Tsygankov: <https://orcid.org/0000-0002-5095-7260>

© T.A. Andreev, V.Yu. Tsygankov, 2022



Abstract.

Pesticides in food cause great harm to human health. Unfortunately, agricultural pests make their use unavoidable. However, special processing can lower the content of pesticides in plant products. The present article summarizes and systematizes the previously obtained data on the possible reduction of contaminant residues in plant products during various processing stages. The review featured 30 years of domestic and foreign publications on pesticides in Elsevier, Taylor & Francis, Springer, PubMed, Google, and Google Scholar.

Proper technological processing can reduce the concentration of pesticides by 99%. However, particular physicochemical properties can lead to the accumulation of the xenobiotics, which may later transform into more dangerous compounds. Such cases require special operations to remove pesticides. Most contaminants usually remain on the surface. As a result, peeling and chemical washing seem to be the most effective method of anti-pesticide technological processing. These procedures can lower the amount of pesticides by 85% and more, if repeated. Eventually, the remaining pesticides fall below 7.5% of the initial content.

The review structured information on the anti-pesticide procedures in food industry. By combining various methods, farmers can increase the biosafety of their products. Further research is prospective because the number of compounds used as pesticides continue to grow.

Keywords. Pesticides, processing, health risks, xenobiotics, agriculture, biosecurity, plant materials

For citation: Andreev TA, Tsygankov VYu. Effect of Technological Processing of Plant Raw Materials on the Reduction of Pesticide Residues in Finished Products. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(2):244–253. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2360>

Введение

Пища является основным источником поступления любых соединений в организм человека. Безопасные пищевые продукты необходимы для нормальной жизнедеятельности, т. к. в их состав входят различные нутриенты. Помимо полезных веществ, в организм также поступают чужеродные (ксенобиотики), способные нарушать биологические и обменные процессы. Они или продукты их биотрансформации могут вызывать аллергические реакции, изменения наследственности, снижение иммунитета, специфические заболевания и нарушение обмена веществ [1–3].

Мировая химическая промышленность выпустила большое количество пестицидов различного действия. Первыми сложными составами были хлорорганические

пестициды, к которым относятся изомеры гексахлорциклогексана, дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболиты. В середине XX века эти соединения активно применялись, но из-за детального изучения их свойств и действий на живые организмы и окружающую среду их использование сократилось. Несмотря на запрет, некоторые страны продолжают их применять для борьбы с эпидемиями малярии [4].

Технологическая обработка является последней частью производства продуктов перед поступлением к потребителю, в процессе которой можно удалять до 99 % остатков пестицидов. Это происходит из-за их физико-химических свойств. В результате продукт становится безопаснее для человека [5]. В России подобные исследования не проводились,

проверялись только фактические концентрации по государственным стандартам [6–9].

Цель обзора – структурировать информацию о возможном уменьшении остатков пестицидов в продуктах растительного происхождения посредством последовательной обработки сырья и выбора процедуры от вида пестицида.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись научные публикации по теме пестицидов в пищевом сырье и способах снижения их концентрации. Использовались базы Elsevier, Taylor & Francis, Springer, PubMed, Google и Google Scholar. В процессе применялись методы анализа, систематизации и обобщения накопленной информации от отечественных и зарубежных исследователей в области экологии питания.

Результаты и их обсуждение

Пестициды: применение, следовые количества и нормативные документы. Существует огромное количество ксенобиотиков, но преимущественно в продуктах питания содержатся пестициды. Их используют для обработки сельскохозяйственных угодий от вредителей, паразитов и сорняков, а также для уничтожения переносчиков опасных болезней. По данным Департамента по экономическим и социальным вопросам, население планеты составляет 7,794 млрд человек [10]. Удовлетворение потребности в питании при таких условиях становится достаточно сложной задачей. Во-первых, из-за большого количества людей, во-вторых, из-за вредителей сельскохозяйственных угодий. Использование пестицидов в этом случае является необходимостью. Однако их остатки аккумулируются в продуктах питания (рис. 1).

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) и Продовольственная и сельскохозяйственная орга-

низация ООН (FAO) регулярно проводят совещание, на котором фиксируются допустимые суточные и кратковременные дозы, рекомендуемые пределы остатка, суточные поступления пестицидов и оценки воздействия на организм [4]. Несмотря на все ограничительные меры, применяющиеся для снижения содержания контаминантов, они остаются в продуктах.

По данным, представленным в таблице 1, можно сделать вывод о том, что поступление пестицидов в организм человека за один год превышает пределы, указанные в нормативных документах, таких как СанПиН 1.2.3685-21. Например, остатки метафоса не должны содержаться в овощах и фруктах, но они поступают в количестве 219,1 мкг, а максимально допустимый уровень линдана превышен в 3 раза. Таким образом, необходимо ужесточить контроль над использованием пестицидов, а производителям предпринять действия для снижения их остатков.

Виды обработки пищевого сырья. Перед тем, как продукт попадает к человеку, первичное сырье проходит огромное количество процессов, которые способны изменить структуру, химический состав, органолептические свойства и т. д. Виды обработки пищевой продукции, которые могут производиться на всем пути производства, подразделяются на [11]:

- подготовительную: мытье водой, промывка солевыми растворами, удаление частей продукта/сырья;
- термическую: пастеризация, варка/приготовление на пару;
- производственную: высушивание и обезвоживание, приготовление нектара/пюре/сока/концентрата, выпечка, брожение, консервирование и оклейка виноматериалов;
- производство масел;
- охлаждение/хранение.

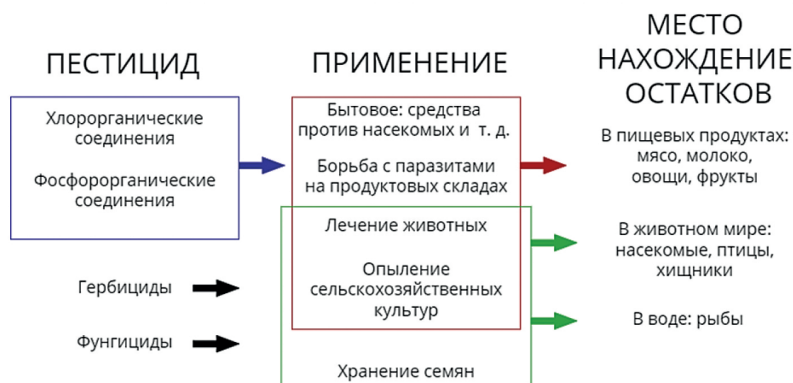


Рисунок 1. Применение и местонахождение остатков пестицидов

Figure 1. Application and location of pesticide residues

Таблица 1. Годовое поступление пестицидов и сравнение с гигиеническими нормативами [6]

Table 1. Annual intake of pesticides vs. hygiene standards [6]

Продукт питания	Годовое потребление, кг/чел	Содержание остаточных количеств, мкг		
		Линдан	Метафос	Карбофос
Рыба	9,56	7,3	–*	–
Мясо	68,42	6,1	–	–
Молочные продукты	107,39	17,4	–	–
Растительные масла	11,10	26,8	–	–
Зерно и зерновые продукты	85,20	6,6	–	96,7
Овощи	144,80	4,9	45,3	53,6
Фрукты	71,50	6,0	173,8	56,2
Допустимая суточная доза, мг/кг массы тела человека		0,01 0,005 (для детей)	0,001	0,02
Максимально допустимый уровень в продукции, мг/кг		0,05	Не допускается	0,5

* – не исследовалось.

* – no publications found.

Подготовительная обработка. Подготовительная часть является одним из самых важных этапов обработки сырья (рис. 2). Большая часть пестицидов, например, концентрируется на коже плодов. Правильно подобранная обработка может удалять в отдельных случаях до 80 % их остатков.

Мытье водой. В 2006 г. было проведено исследование по уменьшению количества дихлофоса и диазона в огурцах, которые были выращены на территории Анталии. Результаты показали, что промывка проточной водой снижает содержание первого на 22,4 %, второго – на 22,3 % [12].

Учеными Технологического университета имени Джавахарлала Неру в Анантапуре в 2015 г. были получены данные о содержании в винограде целого ряда пестицидов: диметоата, профенофоса, хлорпирифоса, малатиона, фосалона, хиналфоса, триазофоса, λ-цигалотрина, а также о действии разных химических растворов на их конечное содержание в плодах. Пестициды уменьшились на $53,12 \pm 4,432$ %, исключением являлись хлорпирифос – 28 %, λ-цигалотрин – 43 % и триазофос – 40,1 % [13].

Промывка химическими растворами. Растворы химических реагентов также способны удалять остатки пестицидов, содержащихся на внешней части плодов. Растворы тамарида 2 %, бикарбоната натрия 0,1 % и уксусной кислоты 4 % удаляют с кожи винограда в среднем 59,35, 57,84 и 62,4 % соответственно остатков пестицидов. Для некоторых пестицидов удаление может достигать до более высоких значений. Например, для хиналфоса – 80,4, 77,0 и 79,5 %, малатиона – 78,5, 56,2 и 70,0 % [13].

В Центре ядерной энергии в сельском хозяйстве Университета Сан-Паулу изучали удаление из кожицы томатов таких пестицидов, как ацетамиприд, азоксистробин, дифлубензурон, диметоат, фипронил, имидаклоприд, процимидон и тиаметоксам. Как средство обработки использовался 10 % раствор уксуса и 10 % раствор столовой соды. Результаты показали среднее уменьшение дифлубензурана, фипронила и процимидона на 59,27 и 52,27 %, но для остальных снижение содержания было незначительным – на 2,30 и 3,52 % соответственно [14].



Рисунок 2. Процессы подготовительной обработки

Figure 2. Initial processing



Рисунок 3. Процессы термической обработки

Figure 3. Thermal treatment

Удаление частей продукта/сырья. В 1993 г. ученые выяснили, что снятие кожуры у плодов манго удаляет остатки пестицидов диметоата, фентиона, циперметрина и фенвалерата. Было обнаружено, что процесс удаления оболочки полностью выводит остатки на всех этапах, что отражает накопление пестицидов только на оболочке и отсутствие дальнейшего перемещения к мякоти. Процесс очистки оказал влияние на удаление остатков пестицидов из томатов. Потери гексахлорбензола, линдина, п,п-дихлордифенилтрихлорэтана, диметоата, профенофоса и пиримифос-метила варьировались от 80,6 до 89,2 % [15].

Влияние шлифования на уровни остатков пестицидов в образцах риса было исследовано в 2008 г. японским Институтом экологической токсикологии. Контролировалось содержание фентиона, диазинона, паратион-метила, малатиона, карбарилкарбофурана, фосфамидона, диметоата и диквата. В процессе производства без шлифовки коэффициент передачи (общее количество остатков пестицида в обработанном продукте к количеству в первоначальном сырье) рисовых отрубей составлял от 0,40 до 1,06, а коэффициент передачи с обработкой риса от 0,09 до 0,65. Эти значения варьировались от пестицида к пестициду. Потеря пестицидов в процессе обработки не коррелировалась ни с одним физическим или химическим свойством, т. к. включает в себя механическое удаление части зерна [16].

S. S. Herrmann и др. исследовали извлечение пестицидов в процессе зернового помола с разными диаметрами крупинки. Суммарная средняя эффективность экстракции для всех зерновых была 100, 97, 85 и 80 % при измельчении с размером сита 1, 3 и 5 мм и ножевой мельницы. При дроблении с диаметром крупинки 0,2 мм производится нагрев, который может дополнительно снижать концентрацию пестицидов из-за испарения воды, содержащейся в зернах [17].

Термическая обработка. Термическое воздействие (рис. 3) и последующие разделы относятся к группам процессов, которые следуют после первичной обработки. Их относят к комбинированным. В результате их применения содержание пестицидов в отдельных случаях сводится к нулю. Для этого необходима подробная информация о времени, температуре, степени потери влаги и физико-химических свойствах соединения. Например, содержание летучих соединений уменьшается из-за теплового воздействия, используемого при варке или жарке. Для соединений с низкой летучестью и относительно устойчивых к гидролизу, таких как дихлордифенилтрихлорэтан и синтетические пиретроиды, потери остатков при тепловой обработке без учета жирных компонентов, отделяемых после, могут быть низким, а концентрация может увеличиваться из-за потери влаги. Поэтому

необходима точная информация о воздействии тепловой обработки на каждый пестицид.

Консервирование. Испанские ученые в 2005 г. подвергли воздействию тремя инсектицидами (ацефатом, хлорпирифосом и циперметрином), тремя фунгицидами (манкоцебом, манебом, пропинебом) и тетраметилдитиокарбаматным фунгицидом тирам образцы томатов, перца, спаржи, шпината и персиков для изучения влияния промышленной обработки. В большинстве случаев операции по консервированию вместе с процессами мойки, бланширования, очистки от кожуры и варки приводили к постепенному снижению уровня остатков в готовой продукции. Результаты показали, что удаление верхнего покрова плодов и кратковременная варка привели к потере более чем 50 % остатков пестицидов. Исключением стали персики. Общее количество пестицидов, удаленных в результате всех комбинированных операций по консервированию, составило от 90 до 100 % для большинства продуктов. В перце осталось 61 % хлорпирифоса, но эти остатки исчезли после 3-х месяцев хранения готовых продуктов в банках. Ацефат показал стойкость пестицидов, поскольку 11 % исходных остатков все еще присутствовали в банках, хранящихся в течение 2 лет [18].

Учеными из Египта были получены данные о консервировании помидоров. Их обработка при 100 °С в течение 30 мин уменьшила количество остатков контаминантов. Содержание фосфорорганических пестицидов (диметоата, профенофоса и пиримифос-метила) снизилось сильнее, чем хлорорганических соединений (гексахлорбензола, линдана, п,п-дихлордифенилтрихлорэтана). Уровни снижения первых составили 71,0–81,6 %, вторых 30,7–45,4 %. Такой результат может быть связан с высокой устойчивостью хлорорганических пестицидов к термической обработке [19].

Варка/приготовление на пару. S. R. Lee и др. в 1991 г. обогащали шлифованные зерна риса хлорпирифосом в концентрации 500 нг/г [20]. Остатки этого соединения и продукт его распада 3,5,6-трихлор-2-пиридинол были извлечены из обогащенных рисовых зерен в количестве 456,0 и 3,4 нг/г соответственно. Промывание рисовых зерен водой удалило примерно 60 % остатков пестицида. Хлорпирифос был обнаружен в вареном рисе на уровне 130 нг/г, т. е. 70 % было удалено в результате промывания и варки зерен.

В 1994 г. японские ученые обнаружили, что варка снижает остатки пестицидов в лапше. Результаты показали уменьшение контаминантов на 40–70 % для удоны, 80 % для гречневой и 4–5 % для китайской лапши. Общее содержание пестицидов в изделиях было ниже после варки, а большинство соединений перешли в воду [21].

Тоширо Нагаяма в 1996 г. исследовал изменение концентрации фосфорорганических пестицидов в

апельсине под действием варки [22]. От 20 до 45 % соединений из свежих апельсинов перешли в воду во время мойки. В процессе варки уровни фенитроциона и метидатиона были снижены на 15 и 35 % соответственно, но у мекарбама и пиридафентиона концентрация уменьшилась менее чем на 2 %.

Жарка. D. J. Lewis и др. в 1998 г. было изучено влияние жарки картофеля на концентрацию гидразида малеиновой кислоты [23]. Различия между концентрациями остатков в неочищенном и очищенном картофеле были небольшими. Уровни остатков, измеренные в картофельные чипсах с кожурой и без, были одинаковы. Эти результаты согласуются с тем, что гидразид малеиновой кислоты равномерно распределяется по картофелю. Если образец картофеля содержал пестицид в количестве 50 мг/кг, то концентрация в картофельных чипсах, сделанных из этих клубней, могла быть в районе 90 мг/кг. Концентрирование происходило из-за потери влаги в клубнях.

Производственная обработка является комбинированным процессом, включающим в себя некоторые этапы из подготовительной и термической обработки (рис. 4). Производственная обработка представляет большую важность для потребительского рынка, т. к. обеспечивает конечный вид и состав продукта.

Высушивание и обезвоживание. Сушка – широко распространенная технология в пищевой промышленности. Ее действия на разные соединения являются предметом многих исследований. Сырье для сушки может содержать различные виды пестицидов, которые могут как испаряться с водой, так и еще сильнее концентрироваться в продуктах. Ввиду этих

факторов необходимы данные о физико-химических свойствах пестицидов [24].

В 2017 г. в Турции было исследовано воздействие сушки винограда на пестициды при разных условиях. В духовых шкафах при температуре 80 °С наблюдалось резкое снижение концентрации хлорпирифоса, диазинона, метидатиона и диметоата до 9, 0, 2 и 0 % соответственно. Сушка на солнце дала результаты в 26, 8, 18 и 60 % от первично внесенной дозы. По результатам, полученным в процессе эксперимента, был сделан вывод о том, что диазон и метидатион лучше всего деградируют как при термическом, так и при фотолитическом разложении, а концентрации хлорпирифоса и диметоата уменьшаются только при первом виде воздействия [25].

Приготовление нектара/пюре/сока/концентрата. Выжимка сока из фруктов и овощей после этапов очистки осуществляется путем измельчения, отделения сока и отходов, которые могут быть повторно переработаны. В промышленном производстве за вышеуказанными шагами обычно следует обработка ферментами, нагревание, отжим, осветление и фильтрация [26].

Ученые исследовательского Института Гейзенхайма в 1999 г. проводили обработку клубники дихлофлуанидом, процимидоном и ипродионом. Для точного превышения предела обнаружения и дальнейших аналитических расчетов дозировки были в 6 раз выше рекомендованной. Свежеприготовленное сусло являлось отправной точкой для производства сока и вина. Применение шестикратной дозы привели к остаточным значениям от 0,17 до 1,40 мг/кг. Эти значения были нормой для немецких стандартов. В конце производства осветленного клубничного сока или вина было обнаружено снижение дихлофлуанида



Рисунок 4. Процессы производственной обработки

Figure 4. Production processing

до 100 %, а в случае процимидона и ипродиона – до 70–80 % [27].

В 2003 г. Расмусеном и др. были изучены остаточные концентрации пестицидов хлорпирифоса, циперметрина, дельтаметрина, диазинона, эндосульфана, сульфат эндосульфана, фенитротина, фенпропатрина, ипродиона, крезоксим-метила, λ -цигалотрина, хиналфоса, толилфлуанида и винклозолина после выжимки сока из яблок без подготовительных процедур, таких как мойка и снятие кожуры. Все остатки пестицидов были сконцентрированы в жмыхе. Для тех пестицидов, которые можно было обнаружить, их остатки были 2–7 % от вводимой дозы. Остатки сульфат эндосульфана и толилфлуанида были исключением и наблюдались в соке с содержанием 13 и 23 % соответственно. Концентрация пестицидов в мякоти была в 2,0–3,5 раза больше, чем в необработанном яблоке. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что для уменьшения поступления пестицидов в готовый продукт удаление выжимки из основной массы необходимо делать сразу [27].

Выпечка. В 2009 г. учеными Университета Хаджеттепе в Турции исследовано остаточное содержание пестицидов малатиона, хлорпирифос-метила и карбофоса в печенье. Результаты эксперимента показали, что главным фактором наличия контаминантов является исходное сырье, из которого был произведен продукт. Условия, используемые в процессе приготовления, такие как высокая температура (205 °С) и степень потери влаги, важны для количественного воздействия на уровни остатков. Малатион в печенье без отрубей и с ними уменьшился на 45 и 60 % соответственно. Скорости разложения и улетучивания остатков были увеличены из-за тепла, участвующего в процессе. Хотя степень деградации была высокой, уровни остатки карбофоса в печенье все еще превышали нормативные значения, особенно в печенье с оболочками зерна. Поскольку остатки были сконцентрированы в отрубях из-за липофильности этого пестицида, то уровни остатков оказались примерно на 1,5–2 раза больше, чем в печенье без них [28].

Брожение/ферментация. В 2000 г. итальянские ученые подвели итог по изучению влияния брожения на итоговую концентрацию пестицидов в вине. Контаминанты в большинстве случаев адсорбировались на коже винограда и лишь небольшая их часть переходила в вино. Сырье обогатили восемью фунгицидами: беналаксиллом, фенаримолом, ипродионом, металаксиллом, миклобутанилом, процимидоном, триадимефоном и винклозолином, а также пятью инсектицидами: диметоатом, фентионом, метидатионом, паратион-метилом и хиналфосом. В дистиллятах были обнаружены только фентион, хиналфос и винклозолин. Они перешли в дистиллят из осадка винограда тогда, когда их концентрация

была высокой, но с низким процентом передачи: 2, 1 и 0,1 % соответственно [29].

Оклейка виноматериалов. Солис и Голдберг провели исследование по влиянию осветляющих агентов на конечные остатки пестицидов в винах [30]. В качестве осветителей были добавлены бентонит или кизельсол в количестве 0,25 или 0,5 г/л. В сусло внесли 15 пестицидов. Когда осветляющий агент не добавлялся, остатки 11 пестицидов присутствовали в готовых винах в концентрации 40 % от начальной. Количество пестицидов, удаленных осветителями, варьировалось между видами, но в отдельных случаях достигало до 90 %. Постферментационная обработка в этом случае оказалась более эффективной, чем предварительное брожение.

Производство масел. Учеными Японского университета жиров и масел было изучено влияние разных видов очисток соевого масла. Пять фосфорорганических пестицидов – дихлофос, паратион-метил, малатион, хлорпирифос и хлорфенвинфос – добавляли к исходному сырью. Их удаляли дегуммированием, выщелачиванием, отбеливанием и дезодорацией. Количество фосфорорганических соединений пестицидов в масле определяли сразу после каждого процесса. Получили следующие результаты:

1. При дегуммировании содержание каждого из фосфорорганических пестицидов в масле уменьшилось незначительно;

2. При щелочной обработке содержание дихлофоса в дегуммированном масле уменьшилось, хотя других фосфорорганических пестицидов осталось около 80 % и более;

3. Отбеливающая обработка абсорбентом снижала уровень дихлофоса и хлорфенвинфоса до 70 и 60 % соответственно, снижение уровня карбофоса и хлорпирифоса составило 30 и 5 % соответственно;

4. Каждый из фосфорорганических пестицидов был полностью удален дезодорацией при 260 °С;

5. Было подтверждено, что фосфорорганические пестициды дихлофос, паратион-метил, малатион, хлорпирифос и хлорфенвинфос в неочищенном соевом масле были полностью удалены обычной рафинирующей обработкой [31].

Охлаждение и хранение. Эти два этапа являются конечными в пищевом производстве, т. к. от их эффективности зависит итоговое содержание пестицидов в готовой продукции.

Охлаждение. В Университете штата Джорджия (США) в 2002 г. было проведено исследование о влиянии гидроохлаждения на уровень метилпаратиона и каптана. На начальном этапе оба соединения были обнаружены в образцах фруктов. Чистка плодов щетками уменьшала содержание на 52,7 %, на долю гидроохлаждения приходилось 37 %. Обе операции привели к снижению метилпаратиона на 61,8 %. Чистка удаляла в среднем 78,7 % остатка каптана

из переработанных фруктов, гидроохлаждение – на 39,5 %. После процедур уровень пестицида был на уровне 11,7 % от начального содержания [32, 33].

Хранение. R. Chauhan и др. в 2012 г. исследовали уменьшение остатков λ -цигалотрина в томатах при хранении [34]. Начальные концентрации при введении двух доз составили 0,144 и 0,354 мг/кг, на третий день сократились до 0,086 и 0,206 мг/кг. Они рассеялись на 40,27 и 41,80 % при комнатной температуре. Данные показали, что остатки в обеих дозах снизились за 7 дней ниже определяемого уровня – 0,010 мг/кг. В условиях охлаждения уменьшение было ниже по сравнению с комнатной температурой. В этих условиях начальные дозы достигли уровней 0,090 и 0,210 мг/кг через 3 дня, показывая рассеяние 37,50 и 40,67 %. Через 10 дней в товарных фруктах не было обнаружено никаких остатков пестицидов.

Группа пражских ученых в 2006 г. провела эксперимент, в ходе которого они наблюдали за динамикой остатков пестицидов в яблоках сорта Мелроуз. Хранили их в холодильнике при 1–3 °С в течение 5 месяцев. В пестицидных препаратах содержалось 21 соединение. Во время сбора урожая были обнаружены только шесть фунгицидов: каптан, ципродинил, додин, пириметанил, тебуконазол, толифлуанид, а также один инсектицид – фосалон. Другие контаминанты – ацетамиприд, хлорпирифос-метил, дифеноконазол, дифлубензурон, дитианон, манкозеп, тирам, феноксикарб, крезоксим-метил, тефлубензурон, тиаклоприд, триазамат и трифлуксистробин – не были зафиксированы при использовании газожидкостной хроматографии. Последовательное уменьшение остатков происходило в течение периода хранения. Через 5 месяцев были обнаружены только следы фунгицида додина и инсектицида фосфалона [35].

В результате совместной работы Литовского сельскохозяйственного института и Службы сельскохозяйственных исследований США было изучено влияние хлорпрофама на прорастание клубней картофеля и его выведение из плодов под действием разных технологических обработок. Немытые клубни диаметром около 6–10 см погружали в водную эмульсию 1 % хлорпрофама в течение 5 мин. Средняя концентрация для плодов уменьшилась с 15,5 мг/кг на 28-й день до 10,2 мг/кг на 85-й день [36].

В 2000 г. в Индии было исследовано влияние пестицидов на картофель. Определялись остатки гербицидов профама и хлорпрофама при внесении их смеси объемом 60 мл на 1 т продукта в количестве 29 %. Образцы картофеля изучались через 2 и 21 день после обработки. Остатки профама оставались ниже обнаруживаемого уровня в целых клубнях, кожуре и мякоти. Хлорпрофам был обнаружен в наибольших количествах в покровной части. Средние его остатки в кожуре картофеля, целых клубнях и мякоти составляли 4,69, 0,50 и 0,085 мкг/г на 2-й

день, уменьшились до 2,61, 0,15 и 0,032 мкг/г на 21-й день [37].

A. Dikshit в 2001 г. провел тестирование устойчивости циперметрина на фасоли, нуте, вигне и чечевице [38]. Зерна были обработаны циперметрином на уровне 3 и 5 мг/кг и хранились в течение шести месяцев. Извлечение в пределах 62–71 % от применяемой дозы показало его высокую стойкость после 6 месяцев обработки. Выведение циперметрина было двухфазным с начальным быстрым снижением до 3 месяцев, за которым следовала фаза медленного и устойчивого рассеивания.

Условия выбора вида технологической обработки.

Наиболее эффективный способ технологической обработки растительного сырья для сокращения остатков пестицидов – снятие плодовой оболочки и промывка в химических растворах из-за того, что большинство контаминантов находится на поверхности сырья и не проникает в глубь. Для некоторых соединений (гексахлорбензол, линдин, п,п-дихлордифенилтрихлорэтан, диметоат, профенофос и пиримифос-метил) уменьшение концентрации достигается на 85 %, вторая операция способна уменьшать их количество еще в 2 раза [14]. Таким образом, остается примерно 7,5 % пестицидов от начального уровня [12]. Однако дальнейшее использование кожуры для приготовлений, например, пюре, ведет к увеличению концентрации контаминантов в 2,5–3 раза. Это уменьшает безопасность готового продукта.

Комплекс технологических операций, применяемых вместе, может приближать итоговое значение концентрации пестицида к 0. Например, удаление оболочки плода, сушка сырья и консервирование снижают количество диметоата на 99 % [15, 16, 22]. Однако при таком выборе обработки могут возникать проблемы с экономической целесообразностью этой процедуры, т. к. вместе с пестицидом уменьшается количество самого сырья.

Определенные классы соединений могут оставаться в сырье, даже после технологической обработки. Например, карбофос после выпечки продолжал находиться в отрубях [28]. Требуется изучение влияния технологической обработки на конкретные соединения.

Выводы

Пестициды – одна из основных химических опасностей, загрязняющих продукты питания. Различные научные исследования, направленные на уменьшение остатков пестицидов, важны для формирования базы знаний, применяя которые можно повысить биологическую безопасность готовой продукции. Это исследование показало значение правильного выбора использования обработки в зависимости от физико-химических свойств контаминанта, находящегося в сырье.

Критерии авторства

В. Ю. Цыганков руководил проектом и редактировал материал. Т. А. Андреев выполнил основной литературный обзор и сделал первый вариант рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

V.Yu. Tsygankov supervised the project and proofread the article. T.A. Andreev reviewed scientific publications and drafted the manuscript.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Tsygankov VYu. The dirty dozen of the Stockholm convention. Chemistry and toxicology of persistent organic pollutants (pops): A review. In: Tsygankov VYu, editor. Persistent organic pollutants (pops) in the far eastern region: Seas, organisms, human. Vladivostok: Far Eastern Federal University; 2020. pp. 12–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2/12-61>
2. Tsygankov VYu, Lukyanova ON, Boyarova MD, Gumovskiy AN, Donets MM, Lyakh VA, et al. Organochlorine pesticides in commercial Pacific salmon in the Russian Far Eastern seas: Food safety and human health risk assessment. Marine Pollution Bulletin. 2019;140:503–508. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.008>
3. Khristoforova NK, Tsygankov VYu, Lukyanova ON, Boyarova MD. High mercury bioaccumulation in Pacific salmon from the Sea of Okhotsk and the Bering Sea. Environmental Chemistry Letters. 2018;16(2):575–579. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0704-0>
4. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Berlin, Germany, 18–27 September 2018. Rome: FAO; 2019. 668 p.
5. Turova NA, Paskarelov SI. Effect of pesticides on human health. Modern Science. 2020;(12–3):11–14. (In Russ.).
Турова Н. А., Паскарелов С. И. Влияние пестицидов на организм человека // Modern science. 2020. № 12–3. С. 11–14.
6. Alekhina NN, Ponomareva EI, Zharkova IM, Grebenshchikov AV. Assessment of functional properties and safety indicators of amaranth flour grain bread. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(2):323–332. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-323-332>
7. Fazullina OF, Smirnov SO. New safety management system for pasta production. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):736–748. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-736-748>
8. Moskvina NA, Golubtsova YuV. Dairy products with herbal supplements: Methodical aspects of quality control. Food Processing: Techniques and Technology. 2019;49(1):32–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2019-1-32-42>
9. Boldina AA, Sokol NV, Sanzharovskaya NS. Using rice bran for functional purpose bread production technology. Food Processing: Techniques and Technology. 2017;47(4):21–26. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2017-4-21-26>
10. World Population Prospects 2019 [Internet]. [cited 2021 Jul 15]. Available from: <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population>
11. Aguilera JM. The food matrix: implications in processing, nutrition and health. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2019;59(22):3612–3629. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1502743>
12. Bian Y, Liu F, Chen F, Sun P. Storage stability of three organophosphorus pesticides on cucumber samples for analysis. Food Chemistry. 2018;250:230–235. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.008>
13. Harinathareddy A, Prasad NBL, Lakshmi DK, Ravindranath D, Ramesh B. Risk mitigation methods on the removal of pesticide residues in Grapes fruits for food safety. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015;6(2):1568–1572.
14. Andrade GCRM, Monteiro SH, Francisco JG, Figueiredo LA, Rocha AA, Tornisielo VL. Effects of types of washing and peeling in relation to pesticide residues in tomatoes. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2015;26(10):1994–2002. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150179>
15. Ajeep L, Alnaser Z, Tahla MK. Effect of household processing on removal of multi-classes of pesticides from tomatoes. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. 2021;10(5). <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2015>
16. Watanabe M, Ueyama J, Ueno E, Ueda Y, Oda M, Umemura Y, et al. Effects of processing and cooking on the reduction of dinotefuran concentration in Japanese rice samples. Food Additives and Contaminants: Part A. 2018;35(7):1316–1323. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1451659>
17. Herrmann SS, Hajeb P, Andersen G, Poulsen ME. Effects of milling on extraction efficiency of incurred pesticides in cereals. Food Additives and Contaminants: Part A. 2017;34(11):1948–1958. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1339915>

18. Ranjitha Gracy TK, Sharanyakanth PS, Radhakrishnan M. Non-thermal technologies: Solution for hazardous pesticides reduction in fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020;62(7):1782–1799. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1847029>
19. Venkatachalapathy R, Anoop Chandra IR, Das S, Vajiha Aafrin B, Lalitha Priya U, Peter MJ, *et al.* Effective removal of organophosphorus pesticide residues in tomatoes using natural extracts. *Journal of Food Process Engineering*. 2019;43(2). <https://doi.org/10.1111/jfpe.13351>
20. Medina MB, Munitz MS, Resnik SL. Effect of household rice cooking on pesticide residues. *Food Chemistry*. 2021;342. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128311>
21. Shakoori A, Yazdanpanah H, Kobarfard F, Shojaee MH, Salamzadeh J. The effects of house cooking process on residue concentrations of 41 multi-class pesticides in rice. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2018;17(2):571–584.
22. Lee J, Shin Y, Lee J, Lee J, Kim BJ, Kim J-H. Simultaneous analysis of 310 pesticide multiresidues using UHPLC-MS/MS in brown rice, orange, and spinach. *Chemosphere*. 2018;207:519–526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.116>
23. Visse-Mansiaux M, Tallant M, Brostaux Y, Delaplace P, Vanderschuren H, Dupuis B. Assessment of pre- and post-harvest anti-sprouting treatments to replace CIPC for potato storage. *Postharvest Biology and Technology*. 2021;178. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2021.111540>
24. Nguyen TT, Rosello C, Bélanger R, Ratti C. Fate of residual pesticides in Fruit and Vegetable Waste (FVW) processing. *Foods*. 2020;9(10). <https://doi.org/10.3390/foods9101468>
25. Özbey A, Karagöz Ş, Cingöz A. Effect of drying process on pesticide residues in grapes. *Gida*. 2017;42(2):204–209.
26. Keikotlhaile B. Influence of the processing factors on pesticide residues in fruits and vegetables and its application in consumer risk assessment. PhD Thesis. Belgium: University Gent; 2011. 141 p.
27. Liu N, Pan X, Yang Q, Ji M, Zhang Z. The dissipation of thiamethoxam and its main metabolite clothianidin during strawberry growth and jam-making process. *Scientific Reports*. 2018;8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33334-w>
28. Li C, Li C, Yu H, Cheng Y, Xie Y, Yao W, *et al.* Chemical food contaminants during food processing: sources and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021;61(9):1545–1555. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1762069>
29. Yu L, Zhang H, Niu X, Wu L, Zhang Y, Wang B. Fate of chlorpyrifos, omethoate, cypermethrin, and deltamethrin during wheat milling and Chinese steamed bread processing. *Food Science and Nutrition*. 2021;9(6):2791–2800. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1523>
30. Shen Y, Li Z, Ma Q, Wang C, Chen X, Miao Q, *et al.* Determination of six pyrazole fungicides in grape wine by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016;64(19):3901–3907. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b00530>
31. Philipp C, Eder P, Hartmann M, Patzl-Fischerleitner E, Eder R. Plant fibers in comparison with other fining agents for the reduction of pesticide residues and the effect on the volatile profile of Austrian white and red wines. *Applied Sciences*. 2021;11(12). <https://doi.org/10.3390/app11125365>
32. Lacoste F, Carré P, Dauguet S, Petisca C, Campos F, Ribera D, *et al.* Experimental determination of pesticide processing factors during extraction of seed oils. *Food Additives and Contaminants: Part A*. 2020;37(9). <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1778188>
33. Bhilwadikar T, Pounraj S, Manivannan S, Rastogi NK, Negi PS. Decontamination of microorganisms and pesticides from fresh fruits and vegetables: A comprehensive review from common household processes to modern techniques. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2019;18(4):1003–1038. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12453>
34. Chauhan R, Monga S, Kumari B. Effect of processing on reduction of λ -cyhalothrin residues in tomato fruits. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2012;88(3):352–357. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0483-9>
35. Bahri BA, Mechichi G, Rouissi W, Ben Haj Jilani I, Ghrabi-Gammar Z. Effects of cold-storage facility characteristics on the virulence and sporulation of *Penicillium expansum* and the efficacy of essential oils against blue mold rot of apples. *Folia Horticulturae*. 2019;31(2):301–317.
36. Li Z. Modeling distribution and dissipation kinetics of pesticides in peel and medulla tissues of postharvest tuber crops. *ACS Food Science and Technology*. 2021;1(10):1909–1919. <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.1c00246>
37. Gill K, Kumari B, Kathpal TS. Dissipation of alphas-methrin residues in/on brinjal and tomato during storage and processing conditions. *Journal of Food Science and Technology*. 2001;38(1):43–46.
38. Dikshit A. Persistence of cypermethrin on stored pulses and its decontamination. *Pesticide Research Journal*. 2001;13(2):141–146.