

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2048—4.1.2061—06

Издание официальное

Москва, 2009

ББК 51.21
О37

О37 **Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 148с.**

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Тираж 100 экз.

Печ. л. 9,25

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств сульфометурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2048-06.....	4
2. Методические указания по измерению концентраций глифосата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2049-06.....	17
3. Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2050-06.....	28
4. Методические указания по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2051-06.....	35
5. Определение остаточных количеств метальдегида в воде, почве, овощах (капуста, салат, Китайская капуста, шпинат, редис и др.), фруктах (яблоки, сливы и др.), ягодах (земляника, смородина и др.) и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2052-06.....	44
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2053-06.....	58
7. Методические указания по определению остаточных количеств Прохлораз в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2054-06.....	67
8. Методические указания по определению остаточных количеств флудиоксонила в зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2055-06.....	80
9. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2056-06.....	91
10. Методические указания по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2057-06.....	101
11. Методические указания по определению остаточных количеств флуазифоп-п-бутила в семенах и масле рапса, подсолнечника, зерне и масле сои, зерне гороха и луке по основному метаболиту флуазифоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2058-06.....	109
12. Методические указания по определению остаточных количеств прометрина в семенах и масле подсолнечника и сои, зерне и масле кукурузы, зерне гороха, клубнях картофеля и корнеплодах моркови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2059-06.....	117
13. Методические указания по определению остаточных количеств никосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2060-06.....	126
14. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2061-06.....	137

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и безопасности человека



Иванченко
МУК 4.1.
2006 г.

« 10 » апреля

Дата введения: с 1 мая 2006

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

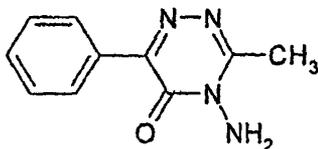
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАМИТРОНА В БОТВЕ И КОРНЕПЛОДАХ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в ботве и корнеплодах сахарной свеклы массовой концентрации Метамитрона в диапазоне 0,03 - 0,5 мг/кг.

Метамитрон - действующее вещество препарата Голтикс; СП, 700 г/кг, фирма - производитель: Мактешим Аган (Израиль);

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-амино-3-метил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{10}N_4O_2$;

молекулярная масса: 202,2;

агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

цвет, запах: бесцветный, без запаха;

температура плавления: 166,6 °С;

летучесть (давление паров): $8,6 \times 10^{-4}$ мПа (при 20°C) и 2×10^{-4} мПа (при 25°C).
растворимость в воде при 20 °С: 1,7 г/л; растворимость в органических растворителях:
дихлорметане – 30-50; циклогексане – 10-50; изопропаноле – 5,7; толуоле – 2,8; гексане - <0,1; метаноле – 23; этаноле – 1,1; хлороформе – 29 г/л при 20°C.

Метамитрон стабилен в кислой среде, быстро гидролизруется сильными щелочами (рН>10); DT₅₀ (при 22°C) – 410 дней (рН 4), 740 часов (рН 7), 230 часов (рН 9).
коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 °С: K_{ow} logP=0,83.
Очень быстро разлагается в воде водоемов и почве.

Краткая гигиеническая характеристика:

Метамитрон относится к малоопасным веществам по острой оральной (ЛД₅₀ для крыс – 2000 и мышей – 1450 мг/кг) и дермальной токсичности (ЛД₅₀ для крыс >4000 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности (ЛС₅₀ для крыс 330 мг/м³).

Не раздражает кожу и слизистую оболочку глаз.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,025 мг/кг/сут.

МДУ в сахарной и столовой свекле -- 0,03 мг/кг.

Область применения:

Метамитрон – избирательный системный гербицид, ингибирует фотосинтез. В растения проникает через корни, но может проступать и через листья. Препарат на основе Метамитрона фирмы Мактешим Аган - Голтикс; СП, 700 г/кг - применяется для борьбы с однолетними двудольными сорняками при возделывании сахарной, столовой и кормовой свеклы при нормах расхода 1,5-2 кг/га путем опрыскивания почвы до посева (с заделкой), до всходов или в фазу 1-2-х настоящих листьев культуры.
Рекомендовано совместное использование с другими гербицидами, применяемыми в посевах свеклы, в том числе с метолахлором и фенмедифамом.

1. Метрологическая характеристика метода.

Ботва сахарной свеклы

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05- 0,50 мг/кг

Среднее значение извлечения: 81%

Стандартное отклонение: 1,4%

Доверительный интервал среднего результата: $\pm 0,83\%$

Корнеплоды сахарно свеклы

Предел обнаружения: 0,03 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,03- 0,30 мг/кг

Среднее значение извлечения: 82%

Стандартное отклонение: 2,1%

Доверительный интервал среднего результата: $\pm 1,2\%$

Таблица

Полнота извлечения Метамитрона из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы

(6 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Предел обнаружения, мг / кг (л)	Среднее значение определения, мкг / кг (л)	Полнота определения, %	Стандартное отклонение SD, %	Доверительный интервал среднего результата $\pm SE$, %
<i>Ботва</i>				
0,05	0,0412	82,4	1,61	0,0018
0,10	0,0808	81,9	1,91	0,0043
0,25	0,2020	80,8	1,89	0,0110
0,50	0,4062	81,2	1,68	0,0190
<i>Корнеплоды</i>				
0,03	0,0242	80,7	1,44	0,0010
0,06	0,0508	84,7	2,31	0,0033
0,15	0,1215	81,0	3,47	0,0120
0,30	0,2477	82,6	2,44	0,0170

2. Метод измерений

Метод основан на извлечении Метамитрона из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы ацетонитрилом, перегонки в хлористый метилен, очистке полученного экстракта от мешающих анализу веществ на колонке, заполненной Флоризилом, и окончательным определением Метамитрона методом ГЖХ с использованием термомониторного детектора.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы в присутствии других пестицидов.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с термомонным детектором на азот (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/см³ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Весы лабораторные технические ВЛТК-500 ГОСТ 7328;

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74;

Микрошприцы вместимостью 10 мкл, Гамильтон;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Метамитрона с содержанием 99,5% д.в., ГСО 7659-99;

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

Гелий, очищенный марки "А", ТУ-51-940-80

Метилен хлористый, ч., ГОСТ 19433-88.

Натрий серноокислый, безводный, х.ч. ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77

Флоризид для колоночной хроматографии с размером частиц 60 - 80 меш, фирма Мерк.

Стандартный раствор Метамитрона в ацетоне - 1 мг/мл (хранить в холодильнике, срок годности 120 сут).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб АБУ-1, ТУ 64-1-1081-73;

Банки с крышками для экстракции на 250 мл, полипропилен, кат.№3120-0250, NALGENE.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75;

Воронки делительные на 250 мл, ГОСТ 10054-75;

Вакуумный ротационный испаритель MP-1M, ТУ 25-11-917-74.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней В 461;

Колбы грушевидные (концентраторы), ГОСТ 10394-74;

Концентраторы грушевидные (конические) 250 мл, ГОСТ 10394-72 .

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая DB-1701 (14% цианопропилфенилмилкона + 86% метилсиликона), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.

выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстрактов ботвы и корнеплодов сахарной свеклы.

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернистого натрия толщиной 1,0 см. За день до очистки экстракта колонку промывают последовательно 20 мл ацетона и 10 мл гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.2. Проверка хроматографического поведения Метамитрона на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Метамитрона на колонке. В концентратор вносят 2 мл стандартного раствора Метамитрона с концентрацией 3 мкг/мл, добавляют 8 мл гексана, перемешивают содержимое концентратора и наносят на колонку. Промывают колонку 15 мл гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 мл смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 мл смеси гексан:ацетон – 2:3, отбирая последовательно по 5 мл элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 2 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мкл. По результатам обнаружения Метамитрона в каждой фракции определяют объем смеси гексан:ацетон-2:3, необходимый для полного вымывания Метамитрона.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения Метамитрона следует проводить обязательно при постановке методики и /или получении новой партии Флоризила, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

7.3. Приготовление рабочих растворов

7.3.1. Приготовление 2% раствора хлористого натрия.

20 г хлористого натрия вносят в мерную колбу на 1л, добавляют 600-700 мл бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

50 мг Метамитрона (аналитического стандарта) взвешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/см³). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Метамитрона с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 мкг/см³, которые могут храниться в холодильнике не более 30 сут.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Метамитрона в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 мкг/см³.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микрочисел пестицидов», №2051-79 от 21.08.79 г.

Пробы ботвы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0-4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранятся в морозильной камере при температуре -18°С.

9. Выполнение определения

9.1. Ботва и корнеплоды сахарной свеклы.

9.1.1. Экстракция гербицида из анализируемой пробы

Навеску измельченной ботвы и корнеплодов сахарной свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовые банки объемом 250 мл, заливают 70 мл (для ботвы) или 50 мл (для корнеплодов) ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. Экстракт отфильтровывают через воронку с бумажным фильтром в концентратор емкостью 250 мл. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 мл ацетонитрила и встряхивая смесь в течение 15 мин.

Экстракты отфильтровывают и объединяют в концентраторе. Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С до водного

остатка. (Выпаривание проводить осторожно, так как возможно вспенивание ацетонитрила).

Добавляют в концентратор 5 мл ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, приливают 50 мл 2% раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое, и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Приливают в делительную воронку 50 мл хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 1-2 минут. После разделения слоев нижний слой хлористого метилена сливают в концентратор емкостью 250 мл через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 мл хлористого метилена. Экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C досуха.

9.1.2. Очистка экстракта на набивной колонке, заполненной Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 мл ацетона, добавляют 8 мл гексана, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и наносят на колонку с Флоризилом. Промывают колонку 15 мл гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 мл смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 15 мл смеси гексан : ацетон – 2:3, собирая элюат в концентратор, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C досуха.

Сухой остаток растворяют в 2 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мл.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый "Кристалл 2000м" с термоионным детектором на азот (ГИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/см³ и приспособлениями для капиллярной колонки или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка DB-1701 (14% цианопропилфенил – 86% метил), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки запрограммированная: начальная температура - 180°C, выдержка - 4 мин; нагрев колонки по 25°C/мин., до 270°C; выдержка 5 мин.

Продувка детектора после анализа азотом - 65 мл/мин в течение 3 минут с нагревом колонки до 280°C.

Температура испарителя – 280°C, детектора – 370°C.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Splitless.

Газ 1 – гелий, линейная скорость – 23 см/сек, давление на входе – 32,84 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1,0 мл/мин; сброс 1:60.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 мл/мин.

Расход водорода – 16 мл/мин, воздуха – 180 мл/мин.

Абсолютное время удерживания Метамитрона - 8 мин 49 сек.

Минимально детектируемое количество Метамирона в анализируемом объеме – 0,3 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,3 – 5,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Метамитрона 5,0 мкг/мл соответственно, разбавляют.

Количественное определение Метамитрона проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Метамитрона с концентрацией 0,03 – 5,0 мкг/мл.

10. Обработка результатов анализа

Для определения содержания Метамитрона в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{Spr \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sct \cdot m} \times P$$

где X - содержание Метамитрона в пробе, мг/кг;

Sct - площадь пика стандарта, мВ;

Spr - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Метамитрона в аналитическом стандарте, %.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики.

Калинин В.А., Калинина Т.С.

Российский государственный аграрный университет- МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26.