Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 3
Часть 3
МУК 4.1.1395—4.1.1398—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 3
Часть 3
МУК 4.1.1395—4.1.1398—03

ББК 51.23+51.21
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—Вып. 3.—Ч. 3—35 с.

ISBN 5—7508—0467—4

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (чл.-корр. РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин, к. хим. н. Довгилевич А. В.); Всероссийский НИИ защиты растений (Долженко В. И. и др.); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые с 30 июня 2003 г.

ББК 51.23+51.21

ISBN 5—7508—0467—4

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Измерение концентраций метолахлора в корнеплодах сахарной и столовой свеклы, зеленой массе растений, семенах масличных культур и растительном масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1395—03 4

Измерение концентраций мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом: МУК 4.1.1396—03 13

Определение остаточных количеств антидота мефенпир-диэтила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зеленой массе и зерне кукурузы газохроматографическим методом: МУК 4.1.1397—03 19

Определение остаточных количеств пропамокарб гидрохлорида в воде, почве, капусте, огурцах и томатах газохроматографическим методом: МУК 4.1.1398—03 28

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропамокарб гидрохлорида в воде, почве, капусте, огурцах и томатах газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1398—03

1. Вводная часть

Фирма производитель: Байер Кроп Сайенс (Германия).

Торговое название: ПРЕВИКУР N.

Действующее вещество: пропамокарб гидрохлорид.

Пропил 3-(диметиламино)пропилкарбамат гидрохлорид (ИЮПАК).

Пропил [3-(диметиламино)пропил]карбамат гидрохлорид (Ch.A.).

$(CH_3)_2N(CH_2)_3NHCOOC_3H_7 \cdot HCl$

Эмпирическая формула: $C_9H_{21}ClN_2O_2$ М. м.: 224,7

Бесцветное кристаллическое, чрезвычайно гигроскопическое вещество без запаха.

Температура плавления: 45—55 °С.

Растворимость (г/л) при 20 °С: вода – 1005, метанол – 656, дихлорметан – 626, ацетон – 560, этилацетат – 4,34 , толуол – 0,14, гексан – менее 0,01.

Давление паров при 20 °С: $3,85 \times 10^{-2}$ мПа.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = -2,6 (20 °С).

Вещество стабильно при нормальных условиях хранения, не гидролизуется в водном растворе при различных значениях температуры и pH.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 2 000—2 900, для мышей – 1 600—2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для мышей и крыс более 3 000 мг/кг.

Пропамокарб гидрохлорид нетоксичен для пчел, птиц и диких животных.

Гигиенические нормативы: ОДК в почве – 0,1 мг/кг; ПДК в воде – 0,08 мг/дм^3; ВМДУ в огурцах – 0,05 мг/кг.

Область применения препарата

Пропамокарб гидрохлорид – системный фунгицид с достаточно продолжительным защитным действием, рекомендуемый для борьбы с возбудителями пероноспороза, фитофтороза, черной ножки и корневых гнилей овощных, декоративных культур и табака путем внесения в почву, опрыскиванием вегетирующих растений и обработкой семян, корней рассады, клубней, клубнелуковиц перед посадкой.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под названием Превикур, ВК как средство борьбы с возбудителями пероноспороза и корневых гнилей на огурцах, черной ножки рассады капусты, фитофтороза глоксинии и томатов защищенного грунта, корневых гнилей табака при норме расхода 1,5—5 л/га за обработку. Фунгицид выпускается в виде водорастворимого концентрата, содержащего в 1 л 722 г пропамокарб гидрохлорида (или 607 г пропамокарба).

2. Методика определения остаточных количеств пропамокарб гидрохлорида в воде, почве, капусте, огурцах и томатах газохроматографическим методом

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на газохроматографическом определении пропамокарб гидрохлорида с ТИД на неподвижной фазе FFAP после экстракции его из воды диизопропиловым эфиром, из почвы и растительного материала – подкисленным метанолом, очистки экстракта перераспределением в системе растворителей.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании капусты, огурцов и томатов.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица

Метрологическая характеристика метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,0025	0,0025—0,025	87,8	4,7	± 4,4
Почва	0,025	0,025—0,20	82,3	5,9	± 5,5
Капуста	0,05	0,05—0,5	86,4	8,4	± 7,8
Огурцы	0,05	0,05—0,5	89,6	6,8	± 6,3
Томаты	0,05	0,05—0,5	86,5	3,8	± 3,5

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Пропамокарб гидрохлорид с содержанием д.в. 76,6 %	
Пропамокарб (свободное основание) с содержанием д.в. 98,4 %	
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Хлороформ	ГОСТ 20015—74
Эфир диизопропиловый, хч	ТУ 6-09-3704—84
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Кислота хлороводородная, хч	ГОСТ 3118—77
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия хлорид	ГОСТ 4233—77
Азот газообразный, осч	ГОСТ 9293—74
Водород, получаемый из генератора водорода	ГОСТ 3023—80
Воздух из баллона	ГОСТ 9-010—80
Вата хлопковая	
Стекловата	
Целит 535 (2—15 мкм) /Серва, Германия/	
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678
10 н и 32 %-ные водные растворы гидроксида натрия	
0,1 и 1 н водные растворы хлороводородной кислоты	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый «Цвет-560» с термоионным детектором или другой аналогичного типа	
Хроматографическая колонка металлическая (1800 × 2 мм), неподвижня фаза – 5 % FFAP на Supelcoport (0,15—0,18 мм)	
Аппарат для встряхивания или аналогичный	ТУ 64-1-1081—73
Аппарат Сокслета с бумажными патронами	ОСТ 10075—39
Весы аналитические ВЛР-200 или аналогичные	ГОСТ 19401—74
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505—63
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
Воронки делительные на 50,100 и 250 мл	ГОСТ 25336—82Е
Воронка Бюхнера РФ-3, вместимостью 120 мл	ГОСТ 0147—73
Колба Бунзена, вместимостью 250—300 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы плоскодонные на 250 и 500 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы мерные на 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 500 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы грушевидные, вместимостью 50,100, 250 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Пипетки мерные на 5,0 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Пробирки градуированные с притертыми пробками на 5, 10 и 25 мл	ГОСТ 10515—75
Цилиндры мерные на 50, 100 и 500 мл	ГОСТ 1770—74Е
Микрошприц емкостью 10 мкл МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850

2.4. Отбор проб

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

Отобранные пробы воды, почвы и растительного материала хранят в стеклянной таре в холодильнике не более суток. Для длительного хранения пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния и хранят в холодильнике; пробы капусты, огурцов и томатов замораживают и хранят до анализа в морозильной камере при минус18 °С. Перед анализом

сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,1 мм, а растительный материал измельчают.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % FFAP на Supelcoport) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 230 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

При определении открываемости метода в модельные матрицы вносят аликвоты стандартных растворов пропамокарб гидрохлорида. Основной стандартный раствор пропамокарб гидрохлорида с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,013 г препарата, содержащего 76,6 % д.в., в 1 н HCl в мерной колбе на 100 мл. Рабочие растворы с концентрациями 1, 5 и 10 мкг/мл получают разбавлением соответственно 1, 5 и 10 мл основного стандартного раствора 1 н HCl до объема 100 мл. Все растворы хранят в холодильнике не более трех месяцев.

Для построения калибровочного графика используют растворы пропамокарба (свободное основание). Основной стандартный раствор пропамокарба с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г вещества в диизопропиловом эфире в мерной колбе на 100 мл. Рабочий раствор с концентрацией 10 мкг/мл получают разбавлением 10 мл основного стандартного раствора диизопропиловым эфиром до объема 100 мл. Все растворы хранят в холодильнике не более трех месяцев.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика используют растворы с концентрациями 0,25; 0,5; 1,25 и 2,5 мкг/мл, получаемые соответствующим разведением рабочего раствора пропамокарба (свободное основание). Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика вещества в мм от содержания пропамокарба в пробе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция пропамокарб гидрохлорида

2.6.1.1. *Вода.* 100 мл предварительно отфильтрованной воды подкисляют 2 мл 1 н р-ра HCl, упаривают на роторном испарителе при температуре 50 °С (разряжение не ниже 50 мм рт. ст.) до объема 5—10 мл, переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 0,4 г хлорида натрия, 5 мл 10 н р-ра гидроксида натрия и дважды экстрагируют диизопропиловым эфиром порциями по 2,5 мл при энергичном встряхивании в течение 1 мин. Объединенный эфирный экстракт упаривают в градуированной пробирке на роторном испарителе при температуре 30 °С до объема около 0,5 мл, доводят конечный объем до 1 мл диизопропиловым эфиром и анализируют на содержание пропамокарба по п. 2.7.

2.6.1.2. Растительный материал (капуста, огурцы, томаты). Навеску (50 г) измельченного растительного материала помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют 300 мл метанола, подкисленного 2 мл 1 н р-ра HCl, в течение 2,5 ч. Экстракт упаривают на роторном испарителе при температуре 40 °С до объема около 2 мл. К воднму остатку добавляют 20 мл 0,1 н р-ра HCl и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, приливают 4 мл 10 н р-ра гидроксида натрия (pH р-ра больше 10) и дважды экстрагируют хлороформом порциями по 50 мл при встряхивании в течение 1 минуты. Для четкого разделения фаз экстракт центрифугируют при 4 000 g 5 мин при температуре около 10 °С (в случае почвенных образцов разделение фаз происходит без центрифугирования). Объединенный хлороформный экстракт переносят в делительную воронку и трижды экстрагируют 1 н р-ром HCl (2 × 30 и 1 × 40 мл) при встряхивании в течение 1 мин. Объединенную водную фазу упаривают на роторном испарителе при температуре 50 °С до объема около 5 мл, переносят в 50 мл делительную воронку, добавляют 4 г хлорида натрия и 10 мл 10 н р-ра гидроксида натрия (pH раствора больше 10) и экстрагируют дважды по 4,5 мл диизопропилового эфира (почвенные образцы экстрагируют дважды по 2 мл диизопропилового эфира). Эфирную фазу переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой, доводят объем до 10 мл диизопропиловым эфиром (в случае почвенных образцов конечный объем доводят до 5 мл диизопропиловым эфиром) и анализируют на содержание пропамокарба по п. 2.7.

2.6.1.3. *Почва.* Навеску (50 г) подготовленной почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл метанола, подкисленного 2 мл 1 н р-ра HCl, и перемешивают в течение 30 мин на

аппарате для встряхивания. Затем добавляют 2 г целита и экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу на 500 мл. Осадок на фильтре промывают 20 мл подкисленного метанола. Пропамокарб гидрохлорид из почвы повторно экстрагируют 100 мл метанола, подкисленного 2 мл 1 н р-ра HCl. Объединенный фильтрат упаривают на роторном испарителе при 40 °С до объема около 2 мл. Водный остаток переносят 20 мл 0,1 н р-ра HCl в делительную воронку емкостью 250 мл и последовательно обрабатывают хлороформом (2 × 50 мл) и диизопропиловым эфиром (1 × 50 мл). Органические фазы отбрасывают. Дальнейшую очистку оставшейся водной фазы проводят так, как описано в п. 2.6.1.2. Анализ очищенного экстракта на содержание пропамокарба проводят по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет-560» с термоионным детектором с пределом детектирования на азотсодержащие вещества, предел детектирования по азоту (в азобензоле) – $1,5 \times 10^{-9}$ мг/см^3.

Показания электрометра	8×10^{10}
Скорость движения ленты самописца	25,4 см/ч.

Колонка металлическая, спиральная (1 800 × 2 мм); неподвижная фаза – 5 % FFAP на Supelcoport (0,15—0,18 мм).

Температура испарителя	240 °С;
термостата колонки	180 °С;
детектора	350 °С.
Скорость потока газа-носителя (азота)	29 мл/мин.
Расход водорода	14,1 мл/мин.
Расход воздуха	180 мл/мин.
Объем вводимой пробы	2 мкл.
Время удерживания пропамокарба	1 мин 54 с.
Предел детектирования	0,4 нг.
Линейный диапазон детектирования	0,4—5,0 нг.

Альтернативная фаза: 2 % карбовакса 20 М на Хроматоне N-AW-HMDS (0,20—0,25 мм); колонка стеклянная 2 000 × 2 мм; условия хроматографирования те же/

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 3,0 мкг/мл, разбавляют диизопропиловым эфиром.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание пропамокарб гидрохлорида рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V \cdot M_1}{H_0 \cdot m \cdot M_0}, \text{ где}$$

X – содержание пропамокарб гидрохлорида в пробе, мг/кг; мг/дм^3;
H_1 – высота пика образца, мм;
H_0 – высота пика стандарта, мм;
A – концентрация стандартного раствора пропамокарба, мкг/мл;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;
m – масса (или объем) анализируемого образца, г (мл);
M_1 – молекулярная масса пропамокарб гидрохлорида, г;
M_0 – молекулярная масса пропамокарба, г.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами.

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. ГСИ «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

Дубовая Л. В.; Талалакина Т. Н.; Макеев А. М., к. биол. н.; Чкаников Д. И., д. биол. н.

ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел. 592-92-20.

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 3
Часть 3
МУК 4.1.1395—4.1.1398—03

Редакторы Барабанова Т. Л., Глазкова М. Ф., Максакова Е. И.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 06.04.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,25
Тираж 3000 экз. Заказ 33

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отделение реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru