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 антидота мефенпир-диэтила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зеленой массе и зерне кукурузы газохроматографическим методом

Методические указания МУК 4.1.1397—03

1. Вводная часть

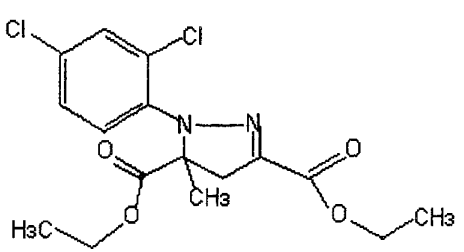
Фирма производитель: Байер КропСайенс (Германия).

Действующее вещество: мефенпир-диэтил.

Диэтил (RS)-1-(2,4-дихлорфенил)-5-метил-2-пиразолин-3,5-дикарбоксилат (ИЮПАК).

Диэтил 1-(2,4-дихлорфенил)-4,5-дигидро-5-метил-1Н-пиразол-3,5-дикарбоксилат (С.А).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_4$ М. м.: 373,2

Белое кристаллическое вещество со слабым неспецифическим запахом.

Температура плавления: 50—52 °С.

Плотность при 20 °С: 1,31 кг/дм^3.

Давление паров при 20 °С: 6,3 × 10^{-3} мПа

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 3,83

Растворимость (в г/л растворителя) при 20 °С: ацетон > 500, толуол > 400, этилацетат > 400, метанол > 400; растворимость в воде – 20 мг/л.

Вещество гидролизуется в кислотах и щелочах.

Разрушается при облучении водного раствора солнечным светом: $ДТ_{50}$ = 2,9 дня.

В почве в аэробных условиях быстро разрушается: $ДТ_{50}$ < 10 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 4 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 1 320 мг/м^3 воздуха. Мефенпир-диэтил не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика, не обладает мутагенным и тератогенным эффектами. Для птиц, пчел, рыб, дождевых червей и водорослей малотоксичен.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде – 0,0004 мг/дм^3; МДУ в зерне хлебных злаков – 0,05 мг/кг.

Область применения препарата

Мефенпир-диэтил является антидотом и используется для ослабления фитотоксического действия некоторых гербицидов на культурные растения. Входит в состав гербицидных препаратов пума-супер 7.5, ЭМВ, пума-супер 100, КЭ и пума-супер комби, применяемых для уничтожения однолетних злаков в посевах зерновых колосовых культур, а также является составным компонентом гербицида секатор, использующегося для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорными растениями в посевах зерновых злаков и кукурузы.

2. Методика определения остаточных количеств мефенпир-диэтила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зеленой массе и зерне кукурузы газохроматографическим методом

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на газохроматографическом определении мефенпир-диэтила с ДЭЗ на неподвижной фазе OV-225 после экстракции его из воды хлористым метиленом, из почвы, зеленой массы, зерна и соломы смесью ацетон–вода (2 : 1), очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых колосовых культур и кукурузы.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица

Метрологическая характеристика метода

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Относительное отклонение, DS, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0004	0,0004—0,004	88,6	5,6	2,5	± 5,2
Почва	0,002	0,002—0,02	79,8	5,1	2,3	± 4,7
Зерно	0,004	0,004—0,04	85,1	5,5	2,5	± 5,1
Солома	0,008	0,008—0,08	81,9	5,6	2,5	± 5,2
Зерно кукурузы	0,01	0,01—0,10	86,6	4,3	1,9	± 4,0
Зеленая масса	0,02	0,02—0,20	82,6	3,7	1,7	± 3,4

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Мефенпир-диэтил с содержанием д.в. 99,4 % АгрЭво, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизованная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый	ГОСТ 12794—80
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83—63
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Толуол, хч	ТУ 6-09-4305—76
Этилацетат	ГОСТ 22300—76

Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат, 95 : 5, по объему	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан-этилацетат, 80 : 20, по объему	
Азот газообразный, осч	ГОСТ 9293—74
Силикагель для адсорбционной хроматографии (Вельм, Германия) 1 степени активности или силикагель КСК (60—100 меш)	
Стекловата	
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый Тракор (США), мод. 570 с ДЭЗ или аналогичный	
Колонка хроматографическая 2 000 × 2 мм, неподвижная фаза 3 % OV-225 на Хромосорбе W(HP), размер частиц 0,125—0,150 мм	
Колонка хроматографическая 1 000 × 2 мм, неподвижная фаза 3 % OV-17 на Инертоне-супер, размер частиц 0,16—0,20 мм	
Микрошприц емкостью 10 мкл МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850
Аппарат для встряхивания АВУ	ТУ 64-1-1081—83
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Мельница электрическая лабораторная или аналогичная	ТУ 46-22-236—79
Прибор для перегонки при атмосферном давлении	
Ротационный испаритель, тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 мл	ГОСТ 25336—82
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы конические с притертыми пробками, вместимостью 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы грушевидные, вместимостью 50, 100, 250 мл	ГОСТ 25336—82
Пипетки мерные, вместимостью 1, 2 и 5 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками, вместимостью 5 и 10 мл	ГОСТ 10515—75
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100 и 250 мл	ГОСТ 1770—74

2.4. Отбор проб

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

Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более трех месяцев. Зеленую массу хранят при температуре 0—4 °С в течение суток; для длительного хранения пробы замораживаются и хранятся при температуре минус 18 °С. Пробы воды хранят при температуре не выше 4 °С в течение 2 дней, при температуре минус 18 °С в течение месяца.

Пробы почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранят в стеклянной емкости не более трех месяцев.

Перед анализом зерно и солому размалывают на мельнице, зеленую массу измельчают ножницами, сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

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. Гексан и хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем растворители последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

Этилацетат промывают равным объемом 5 %-ного раствора углекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-225 на Хромосорбе W(HP) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор мефенпир-диэтила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего

99,4 % д.в., в толуоле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора мефенпир-диэтила соответствующим последовательным разбавлением толуолом. Рабочие растворы хранят в холодильнике не более 15 дней.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл рабочего стандартного раствора мефенпир-диэтила с концентрацией 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации антидота в растворе в мкг/мл.

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,2 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и приливают около 10 мл гексана. Затем в колонку вносят суспензию 5 г силикагеля в 20 мл гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него 2 г безводного сульфата натрия. Колонку промывают 20 мл гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения мефенпир-диэтила на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 мл отбирают 0,1 мл стандартного раствора мефенпир-диэтила с концентрацией 100 мкг/мл, отдувают растворитель потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 3 мл элюента № 1 и наносят на подготовленную колонку. Промывают колонку 50 мл элюента № 1 и затем 50 мл элюента № 2 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 5 мл каждая, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл толуола и анализируют на содержание мефенпир-диэтила по п. 2.7. Фракции, содержащие мефенпир-диэтил, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 50 мл толуола и вновь анализируют по п. 2.7. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту вымывания из колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Профиль вымывания мефенпир-диэтила может меняться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция мефенпир-диэтила

2.6.1.1. *Вода.* 100 мл предварительно отфильтрованной воды помещают в делительную воронку емкостью 250 мл. Добавляют 30 мл хлористого метилена и встряхивают 1 мин. Нижний органический слой отделяют, собирая в коническую колбу на 100 мл. Водный слой повторно экстрагируют 30 мл хлористого метилена. Объединенную органическую фазу пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают на роторном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С. К остатку приливают 15 мл гексана и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Процедуру повторяют, используя 10 мл гексана, и остаток растворяют в 2 мл толуола и анализируют на содержание мефенпир-диэтила по п. 2.7.

2.6.1.2. *Почва.* Навеску (20 г) воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 40 мл дистиллированной воды и спустя 5 мин 80 мл ацетона. Суспензию перемешивают в течение 30 мин на аппарате для встряхивания и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Почву повторно экстрагируют 60 мл смеси ацетон–вода (2 : 1) при встряхивании в течение 30 мин и суспензию фильтруют. Объединенный фильтрат упаривают до водной фазы (около 40 мл) на роторном испарителе при температуре 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п.п. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.1.3. *Зеленая масса, зерно, солома.* Навеску (25 г) измельченной зеленой массы кукурузы заливают 100 мл смеси ацетон–вода (2 : 1, по объему) и перемешивают в течение 1 ч на аппарате для встряхивания. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Растительный материал повторно экстрагируют 100 мл смеси ацетон–вода (2 : 1) при встряхивании в течение 30 минут и суспензию фильтруют. Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (около 38 мл), эквивалентную 5 г растительной ткани, которую упаривают до водной фазы (около 10 мл) на роторном испарителе при температуре 40 °С. Дальнейшую очистку проводят по п.п. 2.6.2 и 2.6.3.

Навеску размолотого зерна (10 г) или соломы (5 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают соответственно 30 или 20 мл дистиллированной воды и спустя 5 мин 60 или 40 мл ацетона. Суспензию перемешивают в течение 30 мин на аппарате для встряхивания и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Растительный материал повторно экстрагируют смесью ацетон–вода (2 : 1) /45 мл для муки и 30 мл для соломы/ при встряхивании в течение 20 мин и суспензию фильтруют. Объединенные фильтраты му-

ки или соломы упаривают до водной фазы (соответственно до объема около 30 и 20 мл) на роторном испарителе при температуре 40 °С. Дальнейшую очистку экстрактов проводят по п.п. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.2. Очистка экстрактов

Водные фазы почвенного и растительного экстрактов из п.п. 2.6.1.2 и 2.6.1.3 переносят в делительную воронку емкостью 100 или 200 мл, добавляют хлорид натрия (12 г для почвы, 9 г для зерна и 5 г для зеленой массы и соломы) и 30 мл хлористого метилена. Смесь встряхивают в течение 1 мин и после ее расслоения отделяют дихлорметановый слой, который пропускают через стеклянный фильтр, заполненный безводным сульфатом натрия, в грушевидную колбу вместимостью 100 мл. Водную фракцию повторно экстрагируют 30 мл хлористого метилена. Объединенный дихлорметановый экстракт упаривают на роторном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в колбе, полученный при упаривании очищенных по п. 2.6.2 экстрактов растительного материала и почвы, количественно переносят тремя 1 мл порциями гексана в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5) и дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонку промывают 50 мл элюента № 1 (гексан–этилацетат, 95 : 5), которые отбрасывают. Мефенпир-диэтил элюируют 50 мл элюента № 2 (гексан–этилацетат, 8 : 2), собирая элюат в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Сухой остаток экстракта почвы, зерна и соломы колосовых культур растворяют в 2 мл толуола, а сухой остаток экстракта зеленой массы и зерна кукурузы в 5 мл толуола и анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф Тракор (США), мод. 570 с детектором по захвату электронов (Ni^{63}).

Показания электрометра 1×10^{-9} А.

Скорость движения ленты самописца 20 см/ч.

Колонка стеклянная, спиральная 2000 × 2 мм; неподвижная фаза – 3 % OV-225 на Хромосорбе W(HP) (0,125—0,150 мм).

Температура детектора 320 °С;

инжектора 250 °С;

термостата колонки 235 °С.

Скорость потока газа-носителя (азота) 30 мл/мин.

Объем вводимой пробы 2 мкл.

Время удерживания мефенпир-диэтила 3 мин.
Предел детектирования 0,04 нг.
Линейный диапазон детектирования 0,04—0,4 нг.

Альтернативная фаза: 3 % OV-17 на Инертоне-супер (0,16—0,20 мм); колонка стеклянная 1000 × 2 мм; условия хроматографирования те же.

Время удерживания мефенпир-диэтила 4,7 мин.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,20 мкг/мл, разбавляют толуолом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание мефенпир-диэтила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание мефенпир-диэтила в пробе, мг/дм^3 или мг/кг;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

H_1 – высота пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса анализируемого образца или его части, г (для зеленой массы кукурузы 5 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.

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