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.

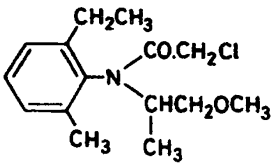
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций метолахлора в корнеплодах сахарной и столовой свеклы, зеленой массе растений, семенах масличных культур и растительном масле методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1395—03

1. Вводная часть

Фирма производитель: НОВАРТИС ПРОТЕКШН АГ (Швейцария).
Торговое название: ДУАЛ, ДУАЛ ГОЛД.
Действующее вещество: метолахлор (ISO).
2-хлоро-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацет-о-толуидид или хлоро-N-(2-этил-6-метилфенил)-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацетамид (IUPAC).
Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{22}ClNO_2$. М. м.: 283,8
Вязкая бесцветная жидкость. Плотность 1,12 г/см^3. Давление паров при 20 °С: 1,7 мПа.

Растворимость в воде – 530 мг/дм^3. Хорошо растворим в органических растворителях: бензоле, хлористом метилене, гексане, метаноле, октаноле. Коэффициент распределения в системе октанол-вода – 2 820.

Метолахлор устойчив к действию света и УФ-излучения, не разлагается до температуры 300 °С. Стабилен в водных растворах с pH 1—9. Период полураспада в почве – 30 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Метолахлор относится к малотоксичным веществам. $ЛД_{50}$ для экспериментальных животных 894—4 000 мг/кг. Кумулятивные свойства выражены слабо, слегка раздражает слизистые глаз. Малотоксичен для диких животных, птиц и пчел. $СК_{50}$ (96 ч, мг/дм^3) для различных пород рыб 2—15.

Гигиенические нормативы:

ДСД массы тела человека – 0,002 мг/кг;

ОДУ в воде водоемов – 0,02 мг/дм^3;

ПДК в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3;

ПДК в почве – 0,02 мг/кг;

МДУ в продукции:

кукуруза, свекла сахарная, соя (семена), бахчевые, огурцы – 0,05 мг/кг;

подсолнечник (семена), хлопчатник (семена) – 0,1 мг/кг;

свекла столовая, растительное масло – 0,02 мг/кг.

Область применения препарата: Применяется в качестве довсходового гербицида для борьбы с однолетними злаковыми и двудольными сорняками с нормой расхода 1—3 кг/га.

2. Методика измерения концентраций метолахлора в корнеплодах сахарной и столовой свеклы, зеленой массе растений, семенах масличных культур, растительном масле методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении метолахлора с помощью газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после извлечения препарата из проб органическим растворителем, очистке экстрактов осаждением коэкстрактивных веществ и перераспределением в системе двух несмешивающихся фаз.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых для борьбы с сорной растительностью, защиты овощных и масличных культур от вредителей и болезней (хлор- и фосфорорганические пестициды, амиды, тио- и дитиокарбаматы, синтетические пиретроиды).

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл.

Таблица

Метрологическая характеристика методики измерения концентраций метолахлора

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг ($дм^3$)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($дм^3$)	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение при $n = 5$ и $p = 0,95$, %	Доверительный интервал среднего при $n = 5$ и $p = 0,95$, %
Свекла столовая (корнеплоды)	0,01	0,01—0,5	84	12,3	10,7
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,02	0,02—0,5	82	10,8	9,4
Зеленая масса растений	0,01	0,01—0,5	79	16,3	14,3
Семена масличных культур: соя, подсолнечник	 0,02 0,04	 0,02—0,5 0,04—0,5	 76 74	 12,1 15,3	 10,6 13,4
Растительное масло	0,01	0,01—0,5	75	12,6	11,1

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,5 нг.
Граница суммарной погрешности измерения – 15 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Метолахлор с содержанием д.в. 99 %, (Новартис Кроп Протекшн АГ, Швейцария)	
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 6-16-40-14—88
Аммиак водный, чда	ГОСТ 3760—79
Аммоний хлористый, хч	ГОСТ 3773—75
Ацетон, хч	ТУ 6-09-3513—82
Ацетонитрил, ч	ТУ 6-09-3534—74
Бумага фильтровальная	ТУ 6-09-1678—86
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексан, ч	ТУ-6-09-3513—82
Гелий газообразный очищенный марки Б	ТУ 51-940—80
Изооктан, хч	ТУ 6-09-921—76
Натрий серно-кислый, безводный, чда	ГОСТ 4166—76
Неподвижная жидкая фаза OV-17, Супелко Инк, США	

Неподвижная жидкая фаза SE-30, Супелко Инк, США	
Ортофосфорная кислота, ч	ГОСТ 6552—80
Хлороформ, чда	ГОСТ 20015—74
Хромосорб G-AW DMCS 80—100 меш, Serva, Германия	
Хромосорб 750, зернением 100—120 меш, Serva, Германия	
Эфир диэтиловый, хч	ГОСТ 6262—79

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором	
Хроматографические колонки стеклянные, длиной 1,8 и 2,7 м, внутренним диаметром 2 мм	
Аппарат для встряхивания	ТУ 6921-1084—73
Весы аналитические ВЛР-20 или аналогичные	ТУ 25-06-1137—75
Весы технические ВЛКТ-500 или аналогичные	ГОСТ 24104—80
Воронки химические, конусные, диаметром 11 см	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные на 600 мл	ГОСТ 8613—75
Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11917—74
Колбы круглодонные со шлифом, вместимостью 250 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные со шлифом, вместимостью 250 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74
Мельница (кофемолка)	
Микропипетки	ГОСТ 20292—74
Микрошприц МШ-10, МШ-10М	ТУ 2-833-106
Насос стеклянный вакуумный водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл	ГОСТ 22292—74
Цилиндры мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1774—74

2.4. Отбор и подготовка проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколи-

честв пестицидов», утвержденными заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 21 августа 1979 г. № 2051-79.

Для длительного хранения пробы замораживаются и хранятся при температуре минус 18 °С.

Корнеплоды, не размораживая, измельчают на терке, зеленую массу растений – ножницами.

Семена масличных культур доводят до стандартной влажности при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света и измельчают на мельнице.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонок для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (3 % OV-17 на хромосорбе 750 или 2 % SE-30 на хромосорбе G-AW DMCS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и выдерживают при температуре 220 °С в течение 8 ч.

2.5.2. Подготовка растворителей

Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют.

Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. Для этого 100 мл растворителя испаряют с помощью вакуумного ротационного испарителя при температуре 40 °С до объема 1 мл и хроматографируют. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

2.5.3. Приготовление растворов

Коагулирующий раствор готовят растворением в мерной колбе на 500 мл 2,5 г хлористого аммония и 5 мл 85 %-ной ортофосфорной кислоты в дистиллированной воде.

0,1 М раствор ортофосфорной кислоты готовят растворением в мерной колбе на 1 л 9,8 г ортофосфорной кислоты в дистиллированной воде.

Смесь ацетонитрила с 0,1 М раствором ортофосфорной кислоты (в соотношении 95 : 5, по объему) готовят растворением в мерной колбе на 1 л 50 мл 0,1 М раствора ортофосфорной кислоты в ацетонитриле.

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 100 мг метолахлора, переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доводят объем до метки изооктаном.

Концентрация раствора 1 мг/мл (основной стандартный раствор № 1).

Методом последовательного разбавления из основного стандартного раствора № 1 готовят рабочие стандартные растворы метолахлора в изооктане с концентрациями 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл для построения калибровочного графика и определения степени извлечения.

Основные и рабочие стандартные растворы гербицида устойчивы при хранении в холодильнике при температуре 4 °С в течение месяца.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Рабочие растворы метолахлора с концентрациями 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл хроматографируют, а затем на основании данных хроматографирования рабочих стандартных растворов строят калибровочный график, откладывая на оси ординат площади (высоты) пиков, на оси абсцисс – количество метолахлора.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации. Находят среднее значение высоты (площади) пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты в мм (площади в мв · с) хроматографического пика от концентрации метолахлора в растворе, мкг/мл.

Калибровочный коэффициент, представляющий собой тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс, вычисляют по методу наименьших квадратов.

2.5.6. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения производится в соответствии с требованиями стандартов и технической документации.

2.6. Описание измерения

2.6.1. Корнеплоды свеклы и зеленая масса растений

Навеску растительной пробы 25—50 г помещают в коническую колбу на 250 мл, заливают 100 мл хлороформа и экстрагируют в течение 2 ч на аппарате для встряхивания. Экстракт отфильтровывают через слой безводного сульфата натрия. Колбу и фильтр трижды промывают хлороформом порциями по 10—15 мл. Объединенный экстракт отгоняют досуха на ротационном испарителе. Сухой остаток растворяют в 3 мл охлажденного ацетона и прибавляют 25—30 мл охлажденной коагулирующей смеси. Колбу помещают на 30—40 мин в холодильник,

после чего содержимое отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в делительную воронку. Из коагулирующего раствора метолахлор экстрагируют трижды н-гексаном порциями по 30 мл. Объединенный гексановый экстракт сушат, пропуская через слой безводного сульфата натрия, и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 50 °С.

Сухой остаток растворяют в 1—2 мл изооктана и хроматографируют.

2.6.2. Семена масличных культур

Измельченную навеску семян (25 г) помещают в плоскодонную колбу на 250 мл, заливают 150 мл смеси ацетонитрила с 0,1 М раствором ортофосфорной кислоты, экстрагируют в течение 30 мин на электромеханическом встряхивателе и оставляют на ночь в холодильнике при температуре от 0 до –5 °С. Охлажденную пробу фильтруют через фильтр «белая лента» в круглодонную колбу на 500 мл. Осадок на фильтре и колбу трижды промывают охлажденной смесью ацетонитрила с раствором ортофосфорной кислоты порциями по 30 мл.

Объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 45 °С. Сухой остаток растворяют в 3 мл охлажденного ацетона, тщательно обмывая стенки колбы, и прибавляют 25—30 мл охлажденной коагулирующей смеси. Колбу помещают на 30—40 мин в холодильник, после чего содержимое отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в делительную воронку. Из коагулирующего раствора метолахлор экстрагируют трижды н-гексаном порциями по 30 мл. Объединенный гексановый экстракт сушат, пропуская через слой безводного сульфата натрия, и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 50 °С.

Сухой остаток растворяют в 1—2 мл изооктана и хроматографируют.

2.6.3. Растительное масло

Навеску растительного масла (25 г) помещают в плоскодонную колбу на 250 мл, приливают 70 мл смеси ацетонитрила с 0,1 М раствором ортофосфорной кислоты, встряхивают в течение 10 мин на электромеханическом встряхивателе и оставляют на ночь в холодильнике при температуре от –3 до –5 °С. Охлажденный водно-ацетонитрильный слой декантируют в круглодонную колбу на 250 мл, фильтруя через фильтр «синяя лента».

Растворитель упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 50 °С. Остаток растворяют в 3 мл ацетона, тщательно обмывая стенки колбы, и прибавляют 25—30 мл

охлажденной коагулирующей смеси. Колбу помещают на 30—40 мин в холодильник, после чего содержимое отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в делительную воронку. Из коагулирующего раствора метолахлор экстрагируют трижды н-гексаном порциями по 30 мл. Объединенный гексановый экстракт сушат, пропуская через слой безводного сульфата натрия, и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 50 °С.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором (PYE-UNICAM серии 200, HP-5840, Цвет серии 500 или аналогичные).

Носитель – хромосорб 750 (100—120 меш).

Неподвижная фаза – 3 % OV-17.

Колонка стеклянная, длиной 1,8 м и внутренним диаметром 2 мм.

Газ-носитель – азот высокой чистоты или гелий очищенный марки Б.

Скорость потока: азота (гелия)	12,7 $см^3$/мин;
водорода	3,5 $см^3$/мин;
воздуха	55 $см^3$/мин.
Температура термостата: колонок	200 °С,
испарителя	270 °С,
детектора	300 °С.
Скорость движения ленты самописца	0,1 см/мин.
Время удерживания метолахлора	(10,6 ± 0,5) мин.

Альтернативный вариант:

Носитель – хромосорб N-AW DMCS (80—100 меш).

Неподвижная фаза – 2 % SE-30.

Колонка стеклянная, длиной 2,7 м и внутренним диаметром 2 мм.

Скорость потока: азота (гелия)	20 $см^3$/мин;
водорода	30 $см^3$/мин;
воздуха	300 $см^3$/мин.
Температура термостата: колонок	200 °С,
испарителя	230 °С,
детектора	300 °С.
Время удерживания метолахлора	(4,7 ± 0,3) мин.
Вводимый в хроматограф объем пробы	1—5 мкл.
Линейный диапазон детектирования	0,5—20 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и определяют среднюю высоту (площадь пика).

Пробы, дающие пики метолахлора, по величине большие, чем стандартный раствор с концентрацией 10 мкг/мл, разбавляют.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание метолахлора в пробах (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_1 \cdot S_1 \cdot V_1 \cdot V_3}{S_2 \cdot V_2 \cdot P}, \text{ где}$$

C_1 – концентрация стандартного раствора метолахлора, мкг/мл;

V_1 – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V_2 – объем раствора анализируемой пробы, вводимого в хроматограф, мкл;

V_3 – объем стандартного раствора, вводимого в хроматограф, мкл;

P – масса пробы, отобранной для анализа, г;

S_1 – площадь (высота) пика метолахлора в пробе, мв · с (мм^2), мм;

S_2 – площадь (высота) пика метолахлора в стандартном растворе, мв · с (мм^2), мм.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях, в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455-81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на приборы.

4. Контроль погрешности измерений

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

5. Разработчики

Долженко В. И. (Всероссийский НИИ защиты растений, г. Санкт-Петербург-Пушкин), Маслаков С. Е., Басова Ю. Г., Сабуров Г. Г. (Санкт-Петербургский НИИ лесного хозяйства, г. Санкт-Петербург).

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