СПРАВОЧНИК

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Том 1

gost.e-ecolog.ru

СПРАВОЧНИК

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

В ДВУХ ТОМАХ

Том 1

МОСКВА, ВО «КОЛОС»,
1992

ББК 41.4
М54
УДК 631.58 (035)

Составители: М. А. Клисенко, А. А. Калинина, К. Ф. Новикова, Г. А. Хохолькова

Редакторы: А. А. Белоусова, Е. М. Козина

М54 Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Т. 1/Сост. Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф. и др. – М.: Колос, 1992. – 567 с.: ил.
ISBN 5–10–002343–0

В первый том справочника включены официально утвержденные методики определения галогенсодержащих углеводородов; органических соединений фосфора и олова; аминов и солей четвертичных аммонисвых оснований; кетонов, спиртов, нитрофенолов, простых эфиров; алифатических, алициклических, ароматических кислот и их производных; арилоксиалканкарбоновых кислот и их производных; производных карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот; производных мочевины, тиомочевины и сернистой кислоты; пятичленных гетероциклических соединений.

М 4105020000–058 / 035(01)–92 18–92

ББК 41.4

ISBN 5–10–002343–0 (т. 1)
ISBN 5–10–002772–X

© М. А. Клисенко, А. А. Калинина, К. Ф. Новикова, Г. А. Хохолькова, составление, 1992

СОКРАЩЕНИЯ

ГЖХ – газожидкостная хроматография

д.в. – *действующее вещество*

ДПР – детектор постоянной скорости рекомбинации

ДСД – допустимая суточная доза

ДЭЗ – детектор электронно-захватный

МДУ – максимально допустимый уровень

ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ПФД – пламенно-фотометрический детектор

СФ – спектрофотометрический

ТИД – термо-ионный детектор

т.кип. – температура кипения

т.пл. – температура плавления

ТСХ – тонкослойная хроматография

ТСХЭ – хроматоэнзимная тонкослойная хроматография

УФ – ультрафиолетовый

ФОП – фосфорорганические пестициды

ХОИ – хлорорганические инсектициды

ХОП – хлорорганические пестициды

х.ч. – химически чистый

ч. – чистый

ч.д.а. – чистый для анализа

ПРЕДИСЛОВИЕ

Экологические последствия использования пестицидов, их неблагоприятное влияние на здоровье населения хорошо известны. Одно из мероприятий, направленных на обеспечение безопасного применения этих веществ, – контроль за содержанием остаточных количеств препаратов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания, кормах, внешней среде. В соответствии с законодательными актами в нашей стране контроль за содержанием пестицидов возложен на контрольно-токсикологические лаборатории станций защиты растений, отделы токсикологии проектно-изыскательских станций химизации сельского хозяйства, санитарно-эпидемиологические станции, лаборатории.

Систематически выпускаются справочные издания по методам определения микроколичеств пестицидов. В настоящем выпуске обобщены рекомендации отечественных специалистов по определению остаточных количеств пестицидов в различных средах, апробированные и одобренные группой экспертов и имеющие законодательный характер. Все методические указания утверждены органами санитарно-эпидемиологической службы. Перед названием каждой методики приведены дата утверждения и номер. В отличие от предыдущих выпусков (1977 и 1983 гг.) в книгу включены унифицированные методики определения отдельных групп препаратов, рекомендованных специалистами, сотрудничающих в области агропромышленного комплекса по проблеме «Гигиена и токсикология пестицидов, изучение возможных отрицательных последствий применения пестицидов и их профилактика».

Методики предназначены для контроля за остаточными количествами пестицидов в экспортируемой продукции, но могут быть использованы также для контроля качества отечественной продукции. Методические указания сгруппированы по классам определяемых соединений, а внутри каждого подраздела для удобства пользования пестициды расположены по алфавиту. Такая форма изложения позволяет сделать обобщения по методам определения важнейших классов пестицидных препаратов. Методы определения биологических средств защиты растений выделены в специальный раздел во втором томе.

В сборник включены методики определения в продуктах питания, кормах, сельскохозяйственной продукции, воде, почве, воздухе, биологическом материале пестицидов различного химического строения в одной пробе, методики определения групп препаратов, близких по строению, методики определения в одной пробе смесей препаратов, используемых в интенсивных технологиях возделывания сельскохозяйственных культур, а также методики определения отдельных препаратов.

Методические указания включают краткую характеристику физико-химических свойств препарата, описание принципа метода определения, перечень необходимых реактивов и приборов, детальное изложение техники определения и способа расчета результатов анализа. Государственные стандарты на химические реактивы, аппаратуру и приборы периодически изменяются в связи с истечением срока годности, поэтому описание текущей нормативно-технической документации на реактивы и приборы вынесено в Приложение.

Предусмотрено, что при использовании всех методик пробы отбирают в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными 21.08.79 № 2051–79.

При определении остаточных количеств пестицидов необходимо руководствоваться Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях (отделениях, отделах) системы здравоохранения, № 2455–81 от 20.10.81.

В связи с важностью получения сопоставимых данных об остаточных количествах пестицидов для решения вопросов о возможности и путях реализации продукции растениеводства по назначению во втором томе приведены методические указания по контролю уровней и изучению динамики содержания пестицидов в почве и растениях, а также перечень утвержденных санитарно-гигиенических норм максимально допустимых уровней содержания пестицидов в пищевых продуктах (МДУ) и предельно допустимые концентрации пестицидов (ПДК) в почве и воде.

Книга предназначена для работников лабораторий, занимающихся контролем остаточных количеств пестицидов. Она полезна агрономам, врачам, биологам, химикам и другим специалистам, занятым защитой растений, охраной окружающей среды, профилактикой неблагоприятного воздействия пестицидов на население.

Утверждено 10.10.79

ЕДИНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДИКАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ)

Настоящие методические указания распространяются на методики определения содержания пестицидов в продуктах питания, воде, почве, кормах, биологическом материале, воздухе.

Указания устанавливают единые требования к построению, содержанию, изложению нормативных документов (аттестатов, технических условий, методических указаний) на методики определения содержания пестицидов в продуктах питания, кормах и объектах внешней среды,

требования к приборам, реактивам, к подготовке и проведению анализа, обработке результатов, метрологическому обеспечению.

Общие положения. Нормативные документы на методики определения содержания пестицидов в пищевых продуктах, кормах и объектах природной среды должны соответствовать современным требованиям нормативно-технической документации, принятым в нашей стране и международных организациях.

В документы нужно включать современные методы, проверенные в экспериментальных и производственных условиях, имеющие метрологическое обеспечение. Следует предусматривать использование приборов, прошедших государственные испытания, внесенных в Государственный реестр и выпускаемых серийно, а также приборов, требования к которым установлены в Государственных стандартах и нормативно-технической документации. Целесообразно предусматривать приборы с регистрацией показаний в форме, пригодной для статистической обработки, в том числе с выходом на вычислительные устройства.

В методики определения содержания пестицидов в пищевых продуктах, кормах и объектах окружающей среды необходимо включать аналогичные по точности дублирующие методики для повышения достоверности идентификации и для того, чтобы можно было использовать имеющиеся приборы.

В методики следует включать требования по обеспечению безопасности труда и производственной санитарии.

Срок действия временных нормативных документов устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

Единые требования к методикам. Нормативный документ должен содержать вводную часть и следующие разделы: «Краткая характеристика препарата», «Принцип метода», «Метрологическая характеристика метода», «Избирательность метода», «Реактивы и растворы», «Приборы и посуда», «Подготовка к определению», «Ход анализа», «Обработка результатов анализа», «Требования безопасности».

В заглавии должны найти отражение наименование пестицида, объекты анализа и принцип метода определения (например, «Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в почве хроматографическим методом»).

Вводная часть должна отражать назначение и область применения методики (или методик). Она должна содержать: характеристику действующего вещества (или действующих веществ); общепринятое название (Common name) и название по Госту; химическое название; структурную и эмпирическую формулы, молекулярную массу; синонимы или торговые названия; физические и химические свойства – цвет, запах, температуру кипения, упругость паров, стабильность, растворимость в воде и основных органических растворителях, коэффициенты распределения (если они известны); допустимую суточную дозу, максимально допустимые уровни и предельно допустимые концентрации; особые токсические свойства (возможность образования метаболитов с большей токсичностью и их характеристика); область применения пестицида; группу пестицида и перечисление культур, на которых его применяют (например, послевсходовый гербицид на посевах картофеля).

Раздел «Принцип метода» должен отражать принцип, на котором основана методика, с указанием основных параметров определения и

возможности определения основных токсических метаболитов (например: «Методика основана на хроматографировании ДДТ и его метаболитов ДДД и ДДЕ в тонком слое силикагеля в системе гексан – ацетон после экстракции из увлажненной почвы смесью растворителей *н*-гексан – ацетон и очистки экстракта концентрированной серной кислотой»).

Если действующее начало определяется в сумме с его токсическими метаболитами, следует их перечислить.

Раздел «Метрологическая характеристика метода» должен отражать следующие параметры: диапазон определяемых концентраций; предел обнаружения в мкг; предел обнаружения в мг/кг, мг/л или мг/м^3 (пределы обнаружения, кроме оговоренных специально случаев, не должны превышать МДУ или ПДК); среднее значение определения стандартных количеств пестицидов в пробе в % (для установления процента определения на различных культурах следует проводить анализ типичных представителей, а в случае узкой области применения пестицида – на тех культурах, для которых предназначен пестицид; число параллельных определений (n) не должно быть менее 5); стандартное отклонение; относительное стандартное отклонение; доверительный интервал среднего (при $p = 0{,}95$ и $n = 5$).

Среднее значение определения стандартных количеств и доверительный интервал среднего приводятся для трех концентраций: равной МДУ; равной удвоенному пределу обнаружения; равной половине МДУ (ПДК), если она выше предела обнаружения или, если МДУ (ПДК) не установлены, для трех концентраций в определенном диапазоне концентраций.

В разделе «Избирательность метода» характеризуют избирательность метода в присутствии пестицидов, близких по химическому строению и области применения. Если имеются мешающие определению примеси, дают (по возможности) их описание и указывают концентрацию, с которой начинает сказываться их влияние.

Раздел «Реактивы и растворы» должен содержать перечень применяемых реактивов и материалов с указанием степени их чистоты в соответствии с существующими стандартами, научно-технической документацией, а также растворов с указанием сроков хранения и необходимого количества.

В методиках газохроматографического определения остаточных количеств пестицидов должны быть указаны типы хроматографа и детектора и его селективность; материал, длина и диаметр хроматографической колонки.

В методиках по определению остатков пестицидов методом тонкослойной хроматографии должны быть указаны размер пластинок, толщина слоя, марка сорбента и его зернение.

В методиках по определению остатков пестицидов оптическими методами должны быть указаны тип прибора, тип и размеры кювет и тип катодной лампы (атомно-абсорбционная спектрофотометрия).

Раздел «Подготовка к определению» должен содержать требования ко всем подготовительным работам, предшествующим определению остаточного количества пестицидов: приготовлению стандартных, градуировочных и других растворов с указанием сроков их хранения; очистке растворителей; приготовлению хроматографических пластинок и наса-

док; кондиционированию хроматографических колонок; построению градуировочных графиков.

При использовании способов очистки растворителей, отличающихся от общепринятых, должно быть дано подробное их описание.

Раздел должен содержать требования к установке и подготовке всех средств определения в соответствии со стандартами и научно-технической документацией, с учетом требований безопасности.

Установление зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого вещества, построение градуировочного графика необходимо проводить в соответствии со стандартами и Научно-технической документацией на приборы.

Раздел «Ход анализа» должен содержать конкретные, подробные сведения о порядке выполнения всех операций по определению содержания остаточных количеств пестицидов в отобранных пробах пищевых продуктов, кормах, воде, почве.

Раздел должен содержать следующие подразделы: «Озоление, гидролиз пробы» (в случае необходимости), «Экстракция и очистка экстрактов» и др.

В методиках определения микроколичеств пестицидов методом газовой хроматографии следует приводить условия хроматографирования, а именно: необходимые газы и скорости их потока (мл/мин); температура термостата колонки, детектора, испарителя (°С); вводимые в испаритель объемы упаренных экстрактов; время удерживания – абсолютное и относительное (среднее из трех определений); способ построения градуировочного графика; линейный динамический диапазон детектирования; способ количественного определения.

В методиках определения остаточных количеств пестицидов хроматографией в тонком слое нужно приводить способы приготовления хроматографических пластинок: условия нанесения пробы на пластинку; условия хроматографирования; вид хроматографической камеры; подвижная фаза; способ и степень насыщения парами подвижного растворителя; длина пробега растворителя; проявляющий реактив; способ обработки хроматограмм (нагревание, облучение УФ-светом и т.п.); величина n (среднее из 5 определений); способ количественного определения. При использовании денситометра приводятся его основные параметры.

При фотоколориметрическом и спектрофотометрическом определениях способ приготовления градуировочных растворов должен быть представлен в виде таблицы и указана длина волны, при которой измеряется оптическая плотность градуировочных растворов.

Для повышения надежности идентификации пестицидов методика должна включать альтернативные способы очистки экстракта. Методика газохроматографического определения остаточных количеств пестицидов должна включать анализ не менее чем на двух хроматографических колонках, заполненных неподвижными фазами различной полярности. Методика определения остаточных количеств пестицидов методом тонкослойной хроматографии должна включать, как правило, альтернативные условия хроматографирования (разные сорбенты, проявляющие реагенты, не менее двух подвижных растворителей).

Раздел «Обработка результатов анализа» должен содержать сведения по обработке полученных данных и расчетные формулы. Содержание

остатков пестицидов в анализируемой пробе вычисляют как среднее из двух-трех параллельных определений. Результаты определения остаточных количеств пестицидов по действующему началу суммируют с результатом определения токсичных метаболитов в пересчете на исходное действующее вещество.

Содержание токсичных метаболитов в анализируемом субстрате определяют раздельно от исходного действующего вещества в том случае, если для них утверждены максимально допустимые уровни остаточных количеств.

Раздел «Требования безопасности» должен содержать специальные правила безопасности при выполнении операций определения содержания остаточных количеств и соответствовать «Правилам устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях (отделениях, отделах) санитарно-эпидемиологических учреждений системы Минздрава СССР» № 2455–81 от 20.10.81.

В методических указаниях должны содержаться сведения об авторе или авторских коллективах, принимавших участие в разработке методики (фамилия, и., о., место работы).

Если в разработке методики принимало участие несколько авторских коллективов, то их нумерация приводится в тексте методики в соответствующих разделах арабскими цифрами, а ссылки даются в скобках.

Если какая-либо часть методики утверждалась ранее, то следует указать номер утверждения и дату.

Для разработки методики определения микроколичеств пестицидов следует использовать типичные для анализируемых субстратов объекты:

Семечковые фрукты	Яблоки
Косточковые плоды	Сливы, вишни, персики
Ягоды	Черная смородина
Мягкие плоды	Клубника
Капуста	Белокочанная капуста
Листовые овощи	Шпинат, салат
Корнеплоды	Морковь
Плодовые овощи	Томаты
Тыквенные	Огурцы
Бобовые	Горох
Зерновые	Пшеница, кукуруза
Кормовые растения	Фураж, кормовые концентраты
Продукты переработки масличного сырья	Жмыхи, шроты, фосфатидные концентраты, лузга
Растительные масла	Подсолнечное масло
Специальные культуры	Определяются в соответствии с областью применения
Продукты животного происхождения	Жир, печень, мышечная ткань (мясо), яйца, молоко
Почва	С большим и малым содержанием гумуса
Вода	Питьевая вода
Воздух	Воздух рабочей зоны и атмосферный

При разработке методических указаний по определению остаточных количеств пестицидов, применяемых на небольшом числе культур, среднее значение определения устанавливают для каждой культуры. Широкое применение пестицидов на различных культурах предполагает установление среднего значения определения для наиболее типичных объектов, которые выбирают в соответствии с преимущественным содержанием в них растительных восков и масел, животных жиров, гумуса, пигментов и других коэкстрактивных веществ. В соответствии с этим методические указания практически могут быть использованы для анализа других объектов из субстратов указанного вида.

Утверждено 08.06.89 № 5023 – 89

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РИДОМИЛА В КАРТОФЕЛЕ, САХАРНОЙ СВЕКЛЕ, ОГУРЦАХ, ТОМАТАХ, ЛУКЕ, ВИНОГРАДЕ, ВИНОГРАДНОМ СОКЕ, ТАБАКЕ, ТАБАЧНОМ ДЫМЕ, ВОДЕ, ПОЧВЕ И БИОМАТЕРИАЛЕ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ *

Взамен № 2426 – 81 от 06.08.81

Краткая характеристика препарата. Ридомил – рацемат N-(2,6-диметилфенил)-N-(метоксиацетил) аланина метиловый эфир. Общепринятое название – металаксил. Брутто формула $C_{15}H_{21}NO_4$. Молекулярная масса 279,34. Действующее вещество – кристаллы белого цвета с т. пл. 71–72 °С. Летучесть при 20 °С 0,003 мг/м^3. Растворимость в воде при 20 °С 0,71%. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Устойчив при хранении. МДУ ридомила (мг/кг): в томатах, огурцах – 0,5, луке, свекле, картофеле – 0,05, винограде – 0,03, сухом хмеле – 5, табаке – 1. Ридомил – специфический системный фунгицид избирательного действия для борьбы в фитофторозом картофеля, томатов, милдью виноградной лозы, ложной мучнистой росой и корнеедом овощных культур и сахарной свеклы, болезнями табака.

Принцип метода. Метод основан на извлечении ридомила из сельскохозяйственной продукции и воды этилацетатом, из увлажненной почвы и зеленой массы растений – смесью ацетона с этилацетатом, из табака – этиловым спиртом, из биоматериала – гексаном или хлороформом; очистке экстракта хроматографией на колонке с оксидом алюминия (экстрактов табака – на колонке с силикагелем) или микросублимацией в вакууме и определении газожидкостной или тонкослойной хроматографией.

Метрологическая характеристика метода. Минимально детектируемое количество при использовании метода ГЖХ зависит от характеристики детектора и колеблется в пределах 0,5–10 нг. При использовании метода ТСХ минимально детектируемое количество зависит от применяемого проявителя: при проявлении *о*-толидином – 0,5 мкг, α-нафтолом – 2 мкг, бромфеноловым синим – 0,2 мкг, йод-крахмальным проявителем – 5 мкг. Остальные метрологические параметры представлены в таблице 79.

---

* Разработаны: Л.И. Лещинской, К.Ф. Новиковой (ВНИИХСЗР) [1]; Ю.А. Бунатян, А.Г. Мурадян (Филиал ВНИИГИНТОКС) [2]; Т.Н. Ипатовой, Г.А. Горкун (Филиал ВИЗР), Р.С. Горштейн (ВНИФС) [3]; Г.К. Васильевой, Т.В. Макаровой, В.П. Сухопаровой, Б.П. Стрекозовым, Н.В. Перфиловой (ИПФ АН СССР) [4]; Т.А. Пережогиной (ВИТИМ) [5]; Т.М. Петровой (ВИЗР) [6]; Э.В. Тволчрелидзе (ГрузНИИЗР) [7].

79. Метрологическая характеристика метода определения ридомила

Анализируемый объект	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг или мг/л	Предел обнаружения, нг(ГЖХ), мкг(ТСХ)	Среднее значение определения при $n = 15$, %	Доверительный интервал среднего определения при $n = 5$, $p = 0{,}95$, %
		ГЖХ		
Картофель [1]	0,04–4,00	4	87,9 ± 8,0	±9,9
Сахарная свекла [1]	0,04–4,00	4	84,8 ± 7,5	±9,3
Огурцы [1]	0,04–4,00	4	83,6 ± 10,3	±12,8
Томаты [1]	0,04–4,00	4	83,2 ± 9,2	±11,5
Табак [5]	0,05–4,00	10	85,0 ± 5,3	±6,4
Почва [6]	0,01–0,05	1	9,30 ± 1,6	±2,0
Вода [1]	0,002–0,100	4	81,1 ± 7,3	±9,1
Почва [4]	0,05–4,0	4	84,3 ± 9,7	±12,1
		ТСХ		
Картофель [1]	0,2–16,0	0,5	78 ± 7	±9
Сахарная свекла [1]	0,2–16,0	0,5	78 ± 6	±8
Огурцы [1]	0,2–16,0	0,5	85 ± 8	±10
Томаты [1]	0,2–16,0	0,5	81 ± 4	±5
Лук [1]	0,4–16,0	0,5	75 ± 4	±5
Листья винограда [7]	0,25–1,0	5	77 ± 4	±10
Виноградный сок [7]	0,35–1,0	5	79 ± 5	±15
Вода [1]	0,002–0,08	0,5	79 ± 7	±9
Почва [1]	0,1–32,0	0,5	80 ± 8	±10
Почва [3]	0,05–2,0	0,5	84 ± 9	±11
Биообъекты [2]:				
кровь	1,0–4,0	1	81 ± 11	±5
легкие	1,0–4,0	1	77 ± 10	±5
селезенка	1,0–4,0	1	80 ± 10	±5
сердце	1,0–4,0	1	77 ± 10	±5
почки	1,0–4,0	1	72 ± 10	±5
печень	1,0–4,0	1	78 ± 8	±4
мозг	1,0–4,0	1	69 ± 10	±5
моча	1,0–4,0	1	76 ± 8	±4
кал	1,0–4,0	1	71 ± 11	±5

Избирательность метода. Определению методом ГЖХ на колонках I и II мешают, а на колонке III не мешают *симм*-триазиновые гербициды. ФОП, в том числе метафос и карбофос, не мешают определению методами ГЖХ и ТСХ. *Симм*-триазиновые гербициды при определении ридомила методом ТСХ также не мешают.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием селективных детекторов, неподвижных фаз различной полярности при ГЖХ и различных систем подвижных растворителей и проявляющих систем при ТСХ, а также сочетанием методов ГЖХ и ТСХ.

Реактивы и растворы. Ацетон. Хлороформ свежеперегнанный. Бензол. *н*-Гексан. Этилацетат. Спирт этиловый, ректиф. Диэтиловый эфир х.ч., свежеперегнанный. Хлорид натрия. Сульфат натрия безводный х.ч. Оксид алюминия II степени активности по Брокману, нейтральный (производство фирмы Лахема или отечественный) для хроматографии [1, 2]. Силикагель (100–250 меш). Силикагель перед использованием высушивают в течение 4 ч при температуре 140 °С и переносят в склянку с притертой пробкой. К остывшему силикагелю осторожно, при непрерывном перемешивании добавляют 20 мл 0,005 н. HCl на каждые 80 г силикагеля. После тщательного перемешивания содержимого колбы силикагель выдерживают в течение 48 ч для равномерного распределения кислоты. Подготовленный таким образом силикагель хранят в склянке с притертой пробкой [5]. Активированный уголь [7]. Хлороводородная кислота х.ч., 10%-ный раствор и концентрированная. Гидроксид калия, 4 н. Гидроксид натрия, 10 н. *о*-Толидин. α-Нафтол. Натрий углекислый, кислый. Йодистое кали, 1%-ный раствор. Крахмал растворимый, 3%-ная суспензия в воде. Уксусная кислота, 1,5%-ный раствор. Перманганат калия, 1,5%-ный раствор. Нитрит натрия. Нитрат серебра. Бромфеноловый синий. Лимонная кислота, 2%-ный водный раствор.

Проявляющие реагенты. № 1: растворяют 0,16 г *о*-толидина в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят объем до 500 мл дистиллированной водой и прибавляют 1 г KJ. Раствор хранят в темной склянке. Годен к употреблению в течение длительного времени. На каждое определение расходуют 3–5 мл проявляющего реагента [1, 2];

№ 2: состоит из двух растворов. Для приготовления раствора *а* в 46 мл дистиллированной воды добавляют 4 мл концентрированной HCl и 1 г нитрита натрия. Для приготовления раствора *б* растворяют 2,8 г KOH в 50 мл дистиллированной воды и добавляют 0,1 г α-нафтола. Растворы *а* и *б* хранят не дольше 2 дней [1];

№ 3: смешивают в пропорции 9:1 0,5%-ный водно-ацетоновый раствор $AgNO_3$ (соотношение воды и ацетона 1:3) и 0,5%-ный ацетоновый раствор бромфенолового синего. Готовят перед применением [3];

№ 4: смесь равных объемов 1%-ного KJ и 3%-ной суспензии крахмала [2, 7].

Хромосорб W (100–120 меш). Хроматон N-AW-HMDS (0,20–0,16 мм). Карбовакс 20 М (полиэтиленгликоль 20 000). Метилвинилсиликон Е-31. Хроматон N-AW-DMCS (0,20–0,25 мм) с 5% XE-60. Газ-хром Q, силанизированный (0,16–0,18 мм) с 3% карбовакса 20 М. Хроматон N-супер (0,20–0,25 мм) с 3% OV-225. Хроматон N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) с 3% OV-1. Газообразный азот особый чистоты или газообразный гелий в баллонах с редуктором. Водород из баллона или получаемый из генера-

тора водорода. Воздух из баллона с редуктором или нагнетаемый компрессором. Пластинки хроматографические «Силуфол». Стандартные растворы ридомила в ацетоне с концентрацией 100; 10 и 1 мкг/мл. Стандартные растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

Приборы и посуда. Хроматограф «Цвет-106» с ТИД и ДЭЗ или аналогичный прибор. Хроматографические колонки стеклянные длиной 1,1 м с внутренним диаметром 3,5 мм; 1,2 м и 4 мм; 1,1 м и 3,0 мм; 1 м и 3 мм. Хроматографические камеры с пришлифованными крышками. Камера для хлорирования – эксикатор вместимостью не менее 2 л. Механический встряхиватель. Ротационный вакуумный испаритель. Делительные воронки вместимостью 1500 мл. Колбы: круглодонные вместимостью 500 и 50 мл; плоскодонные вместимостью 250 мл; мерные на 100 мл; грушевидные на 50 мл. Цилиндры мерные. Пипетки вместимостью 10 и 1 мл с делениями. Чашки Петри. Лампа УФ-света медицинская (или аналогичная). Вакуумный сублиматор (см. рис. 1). Микрошприцы на 10 и 100 мкл стеклянные или микропипетка на 0,1 мл. Стеклянные пульверизаторы. Стеклянные хроматографические колонки с краном и оттянутым носиком длиной 10 см с внутренним диаметром 1 см (колонка I) [1]; длиной 20 см с внутренним диаметром 1,6 см (колонка II) [2, 3]; длиной 50 см с внутренним диаметром 2 см (колонка III) [5]. Воронка Бюхнера. Почвенное сито. Курительная машина.

Подготовка к определению. Хроматографические камеры перед началом хроматографирования на 1 ч заполняют смесью подвижных растворителей гексан – ацетон (2:1) [1, 2], бензол – этилацетат (4:5) [1], толуол – этилацетат – ацетон (40:40:10) [3] или этилацетат – уксусная кислота (95:5) [7].

Уровень подвижного растворителя в камере не должен быть выше, чем 0,7–1,0 см, от дна камеры.

В стеклянную хроматографическую колонку I с краном помещают ватный тампон, затем заполняют ее смесью 4 г оксида алюминия в 10 мл гексана при открытом кране. Избыток растворителя сливают, оставляя слой 1–2 мм над поверхностью сорбента. Кран закрывают [1]. В стеклянную хроматографическую колонку II насыпают оксид алюминия, перед нанесением пробы смачивают *н*-гексаном [3].

Хроматографическую колонку III заполняют 15 г силикагеля, поверх сорбента вносят сульфат натрия слоем 1,5–2 см, промывают колонку 50 мл гексана [5] .

Камеру для хлорирования готовят следующим образом: на дно эксикатора помещают чашку Петри с 5 г $KMnO_4$, затем к ее содержимому осторожно приливают 15 мл концентрированной HCl. Камеру закрывают пришлифованной крышкой. Камера может быть использована через 5–10 мин [1, 2, 7].

Подготовка проб к анализу. Для анализа картофеля, сахарной свеклы из отдельных клубней или корнеплодов средней пробы вырезают секторы толщиной 2–3 мм и измельчают на мелкие кусочки с размером граней не более 0,5 см. Лук шинкуют. Томаты и огурцы измельчают ножом на мелкие дольки, предварительно вырезав из каждого плода узкий сегмент. Подготавливают по 3–5 параллельных навесок анализируемых образцов массой по 25 г. Почву просеивают через почвенное сито и отбирают навески массой 10 г. Листья, побеги винограда про-

пускают через мясорубку, отбирают навески массой 20 г. Все плоды должны быть свежими, лук не должен быть проросшим.

Ход анализа. Э к с т р а к ц и я. Навеску анализируемой пробы *картофеля, сахарной и столовой свеклы, огурцов, томатов, винограда* [1] массой 25 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 мл, заливают 100 мл этилацетата и проводят экстракцию ридомила механическим встряхиванием колбы в течение 30 мин. Экстракт фильтруют в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл. Еще дважды повторяют операцию, используя по 75 мл растворителя. Этилацетат из экстракта удаляют порциями с помощью ротационного вакуумного испарителя, следы растворителя удаляют полностью. К сухому остатку добавляют 2–3 мл гексана и проводят очистку на колонке I с оксидом алюминия или с помощью микросублимации в вакууме.

Навеску *лука* [1] массой 25 г помещают в плоскодонную колбу на 500 мл, добавляют около 2 мл 4 н. КОН до pH среды 8 и проводят экстракцию так же, как из картофеля и свеклы. Экстракты очищают микросублимацией в вакууме.

Навеску *табака* [5] массой 10 г помещают в колбу Эрленмейера на 250 мл и экстрагируют ридомил 100 мл этилового спирта с помощью механического встряхивания колбы в течение 1 ч. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, остаток на фильтре промывают 4 раза этиловым спиртом порциями по 5 мл. К объединенному в делительной воронке фильтрату добавляют 150 мл 5%-ного раствора хлорида натрия и трижды экстрагируют ридомил хлороформом процями по 75 мл. Объединенный хлороформный экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия и с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют растворитель. Сухой остаток растворяют в 5 мл гексана. Далее экстракт очищают на колонке III с силикагелем.

Конденсат *табачного дыма* [5], собранный в электростатической ловушке, вымывают этиловым спиртом 4 раза порциями по 20 мл. Дальнейшую экстракцию проводят так же, как из пробы табака.

Из 20 мл *виноградного сока* [7] трижды экстрагируют ридомил хлороформом порциями по 50 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия. Окрашенные экстракты очищают активированным углем.

Листья и побеги виноградной лозы [7] массой соответственно 20 и 40 г замораживают с помощью жидкого азота (можно пропустить через мясорубку) и измельчают до порошкообразного состояния. Измельченные образцы помещают в колбу Эрленмейера с притертой пробкой на 250 мл и добавляют 50 мл хлороформа. Полученную смесь встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Экстракт отфильтровывают бумажным фильтром. Экстракцию ридомила повторяют еще два раза. Экстракты объединяют, высушивают безводным сульфатом натрия, промывают хлороформом и при температуре 40 °С упаривают до сухого остатка.

Для экстракции препарата из *почвы* применяют три способа.

I способ экстракции [1]. К 10 г почвы, растертой в фарфоровой ступке, добавляют 10 мл дистиллированной воды. Экстракцию ридомила проводят этилацетатом трижды порциями по 75 мл при механическом встряхивании колбы в течение 30 мин. Дальнейшие операции и очистку экстракта проводят так же, как из пробы картофеля и свеклы. При

очистке экстракта на колонке с оксидом алюминия берут пробу почвы массой 10 г. При очистке экстракта микросублимацией в вакууме массу пробы можно увеличить до 20 г. При определении остатков ридомила методом ТСХ следует использовать очистку только с помощью микросублимации в вакууме пробы почвы массой 10 г.

II способ экстракции из почвы с большим содержанием гумуса [3]. Навеску почвы 50 г помещают в колбу вместимостью 200–300 мл, увлажняют 50 мл дистиллированной воды (если почва сухая, оставляют на 30 мин), затем добавляют 50 мл ацетона и 20 мл этилацетата. Экстракцию ридомила проводят с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, остаток на фильтрате дважды промывают ацетоном порциями по 15–20 мл. Объединенный фильтрат концентрируют с помощью ротационного вакуумного испарителя. Из водного остатка ридомил трижды экстрагируют хлороформом порциями по 20 мл. Объединенный экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу на 100 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют растворитель. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона. Далее проводят очистку хроматографией на колонке II с оксидом алюминия.

III способ экстракции почвы [4,6]. Просеянную через почвенное сито почву массой 100 г заливают 130 мл смеси ацетон – гексан – 0,05 н. $CaCl_2$ (50:50:30 мл) и экстрагируют ридомил с помощью механического встряхивания колбы в течение суток. Пробы фильтруют, остаток дважды промывают на фильтре ацетоном порциями по 15–20 мл. Из объединенного экстракта отгоняют на ротационном вакуумном испарителе органическую фазу. К водному остатку добавляют 30 мл 0,1 н. HCl и полученный раствор фильтруют в делительную воронку. Колбу еще дважды промывают 0,1 н. HCl порциями по 15 мл. Раствор объединяют. Экстракт очищают перераспределением между двумя несмешивающимися жидкостями.

Пробу *воды* объемом 1 л помещают в делительную воронку вместимостью 1,5 л, добавляют 5–7 г хлорида натрия и 100 мл этилацетата, насыщенного водой. Смесь в течение нескольких минут энергично встряхивают. После разделения слоев нижний слой переносят в другую делительную воронку, а верхний этилацетатный слой сливают в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл. Экстракцию ридомила проводят еще два раза этилацетатом порциями по 75 мл. Объединенный этилацетатный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (10–12 г), а затем порциями фильтруют в круглодонную колбу на 50 мл. Каждую порцию фильтрата концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до объема 1–2 мл. Из последней порции фильтрата растворитель удаляют полностью. При определении ридомила методом ГЖХ к сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл гексана и далее вводят в хроматограф 4 мкл полученного раствора. При определении методом ТСХ экстракт очищают на колонке I с оксидом алюминия или микросублимацией в вакууме (так же, как экстракты из картофеля и свеклы).

Пробу *крови* или *мочи* [2] объемом 5 мл помещают в коническую колбу с притертой пробкой, заливают 30 мл хлороформа, 2–3 мин перемешивают и оставляют на 3–4 ч. Затем органический слой отделяют и сливают через безводный сульфат натрия в колбу для выпаривания. Экстракцию оставшегося биосубстрата в колбе повторяют еще дважды

хлороформом порциями по 20 мл. Объединенный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани 30–35 °С досуха и количественно переносят гексаном на пластинку «Силуфол».

Пробу *кала* [2] массой 5 г помещают в коническую колбу на 100 мл, заливают 50 мл хлороформа, перемешивают 2–3 мин и оставляют на 3–4 ч. Затем хлороформ осторожно сливают через фильтр «синяя лента» в колбу для отгонки растворителя. Экстракцию хлороформом повторяют еще дважды порциями по 30 мл. Объединенный экстракт упаривают с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре 30–35 °С досуха. Сухой остаток с колбы смывают трижды порциями по 2 мл 2%-ным раствором едкого натра и переносят в делительную воронку на 100 мл. Из водной фазы ридомил осторожно (во избежание образования эмульсии) экстрагируют хлороформом. Собранный хлороформный экстракт несколько раз промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции последней. Растворитель сушат безводным сульфатом натрия и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30–35 °С досуха. Сухой остаток количественно переносят на пластинку «Силуфол» для дальнейшего хроматографирования.

Навеску органов животного (*легкие, сердце, печень, селезенка, почки, мозг* [2]) массой 5 г тщательно измельчают ножницами, помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 30 мл гексана и оставляют на ночь в холодильнике. На следующий день сливают гексан через слой безводного сульфата натрия в колбу для отгонки растворителя. Пробу экстрагируют еще дважды гексаном порциями по 30 мл встряхиванием в течение 5–10 мин. Объединенные экстракты выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30–35 °С досуха. Сухую колбу трижды тщательно ополаскивают 3 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Затем смыв нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра. Из водной фазы ридомил трижды перераспределяют в органическую экстракцией 30 мл гексана. Гексановый слой отделяют и сливают через безводный сульфат натрия в колбу для отгонки растворителя. Собранные экстракты выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при 30–35 °С досуха. Сухой остаток количественно переносят на пластинку «Силуфол» гексаном для последующего хроматографирования.

Очистка экстракта. Существует 6 способов очистки экстракта.

Очистка на колонке I с оксидом алюминия [1]. Экстракты из картофеля, сахарной и столовой свеклы, винограда, а также экстракт из почвы, подготовленный по способу I, очищают на колонке I с оксидом алюминия. Колонку готовят следующим образом. В колонку I (10 × × 1 см) помещают ватный тампон, затем заполняют ее смесью 4 г оксида алюминия в 10 мл гексана при открытом кране. Избыток растворителя сливают, оставляя слой 1–2 мм над поверхностью сорбента. При закрытом кране переносят на колонку сконцентрированный экстракт, затем кран колонки открывают, дают возможность экстракту впитаться в сорбент, не допуская при этом полного впитывания растворителя в сорбент (слой растворителя не должен быть ниже, чем 2–3 мм, над поверхностью носителя колонки). Стенки колбочки несколько раз обмывают гексаном (общим объемом 2 мл) и полученные растворы порциями

переносят на колонку. Фунгицид элюируют с колонки 10 мл хлороформа со скоростью 1 капля в секунду в грушевидную колбу на 20 мл. Равномерность скорости элюирования обеспечивается с помощью слабого вакуума. Из грушевидной колбы с помощью ротационного вакуумного насоса полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл гексана, колбу закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно обмывают растворителем. Определение ридомила в подготовленной пробе проводят методом ГЖХ или ТСХ.

Очистка на колонке II с оксидом алюминия [3]. Экстракт почвы с большим содержанием гумуса, подготовленный по способу II, очищают на колонке II (20 × 1,6 см), заполненной на высоту 10 см оксидом алюминия, смоченным 20 мл гексана. После удаления избытка растворителя на колонку переносят подготовленный экстракт, колбу дважды споласкивают гексаном порциями по 5 мл, дают возможность раствору впитаться в сорбент, затем элюируют ридомил 100 мл смеси гексана с диэтиловым эфиром (1:1). Из элюата полностью отгоняют растворитель. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона и далее проводят определение ридомила методом ГЖХ или ТСХ.

Очистка на колонке III с силикагелем [5]. Экстракт из табака очищают на колонке с силикагелем. Хроматографическую колонку III (50 × 2 см) заполняют 15 г силикагеля, обработанного кислотой. Поверх слоя добавляют слой безводного сульфата натрия толщиной 1,5–2 см, промывают колонку 50 мл гексана и вносят табачный экстракт. Колбу с экстрактом трижды промывают гексаном порциями по 5 мл и тоже вносят в колонку каждый раз после того, как мениск предыдущего раствора достигнет поверхности сульфата натрия. Промывают колонку 100 мл гексана, а затем элюируют ридомил 100 мл смеси гексана с диэтиловым эфиром (1:1). Из полученного элюента полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку добавляют 2–5 мл гексана и далее проводят определение ридомила методом ГЖХ.

Очистка экстрактов микросублимацией в вакууме [1]. Очистку экстрактов картофеля, свеклы, огурцов, томатов, винограда, лука, а также экстрактов почвы, полученных способом I, можно проводить с помощью микросублимации в вакууме. Для этого экстракт концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до объема примерно 5 мл, остаток количественно переносят в патрон сублиматора и после удаления растворителя на горячей водяной бане сублимируют ридомил при температуре 85–95 °С, давлении 73,3 Па (0,55 мм рт.ст.) в течение 30 мин (экстракты из томатов сублимируют в течение 45 мин). После окончания сублимации ридомил смывают с «пальца» сублиматора 10 мл гексана в грушевидную колбу вместимостью 20 мл. На ротационном вакуумном испарителе полностью удаляют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл гексана, колбу закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно обмывают растворителем. Определение ридомила в подготовленной пробе проводят методом ГЖХ или ТСХ.

Очистка активированным углем [7]. В экстракт из виноградного сока, листьев или побегов виноградной лозы добавляют 3–5 г мелкоизмельченного активированного угля и содержимое колбы в течение 30 мин – 1 ч периодически встряхивают. Обесцвеченный экстракт фильтруют через бумажный фильтр, остаток промывают гексаном. Из полученного фильтрата полностью отгоняют растворитель. Сухой оста-

ток растворяют в 1–2 мл гексана. Далее определение проводят методом ТСХ и ГЖХ.

Очистка перераспределением из одной системы растворителей в другую. Для очистки почвенного экстракта, полученного способом III, в делительную воронку добавляют 10 н. NaOH до pH 10 и трижды экстрагируют ридомил хлороформом порциями по 25 мл. Хлороформный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия и полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 5 мл гексана. Далее проводят определение ридомила методом ГЖХ.

Чтобы очистить экстракт листьев и побегов виноградной лозы, сухой остаток растворяют в холодной смеси ацетона с водой (2:1) и в течение 30 мин выдерживают на холоде. После этого экстракт отфильтровывают, промывают холодной смесью ацетон – вода. Из фильтрата выпаривают ацетон на ротационном испарителе при температуре 40 °С. Из водного раствора ридомил экстрагируют *н*-гексаном. Если получился подкрашенный экстракт, к нему добавляют 3–5 г мелкоизмельченного активированного угля и оставляют на 30 мин – 1 ч (при этом колбу периодически встряхивают). Обесцвеченный экстракт фильтруют через бумажный фильтр, остаток промывают гексаном, после чего экстракт концентрируют до объема около 0,05 мл. Далее проводят определение методом ТСХ.

Условия хроматографирования при использовании метода ГЖХ (с ТИД, ДЭЗ). Применяют следующие насадки для колонок:

колонка I – 3% карбовакса 20 М на хроматроне N-AW-HMDS (0,20–0,25 мм) [1];

колонки II, III, VII и VIII – 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW-DMCS (0,20–0,25 мм) [1, 2, 4, 7];

колонка IV – 5% Е-31 на хромосорбе W (0,100–120 мм) [1];

колонка V – 3% карбовакса 20 М на газ-хроме Q (0,16–0,18 мм) [5];

колонка VI – 3% OV-225 на хроматоне N-супер (0,20–0,25 мм) [2];

колонка IX – 3% OV-1 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) [4];

Конкретные параметры работы зависят от применяемого прибора. В таблице 80 приведены условия хроматографирования на приборе «Цвет-106» с ТИД и ДЭЗ.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом по высоте пиков при работе с ТИД и методом абсолютной калибровки по градуировочному графику при работе с ДЭЗ.

Метод ТСХ. Для определения остаточных количеств ридомила тонкослойной хроматографией аликвотную часть экстракта, очищенного на колонках I–III, а также микросублимацией в вакууме и активированным углем (50–100 мкл), с помощью микрошприца наносят на пластинку «Силуфол». При определении остаточных количеств ридомила в луке на пластинку следует наносить аликвоту 50 мкл. Экстракты биообъектов (крови, мочи, кала, органов животных) [2] наносят на пластинку полностью. По бокам от рабочей пробы микрошприцем наносят серию стандартных растворов ридомила 5; 10; 20; 30; 40 мкл, что составляет 0,5; 1; 2; 3 и 4 мкг фунгицида. Пластинку помещают в хроматографическую камеру и развивают хроматограмму в системе под-

80. Условия хроматографирования

Параметры	Номер колонки				
	I	II	III	IV	V
Размеры колонок (длина × внутренний диаметр), см	110 × 3,5	110 × 3,5	100 × 3	120 × 3,5	100 × 3
Температура, °С:					
колонки	190	230	210	190	210
испарителя	200	230	230	200	230
детектора	–	–	–	–	–
Скорость, мл/мин:					
азота	75	40	26	75	40
H_2	12–15	12–15	26	13–14	40
воздуха	400	400	240	400	400
Скорость протяжки диаграммной ленты, мм/мин	240	240	240	240	240
Линейный диапазон детектирования, нг	4–160	4–160	1–26	4–160	1–25
Время удерживания	3 мин 51 с	2 мин 15 с	–	3 мин 58 с	1 мин 38 с

Продолжение

Параметры	Номер колонки			
	VI	VII	VIII	IX
Размеры колонок (длина × внутренний диаметр), см	100 × 3	180 × 3	100 × 3	100 × 3
Температура, °С:				
колонки	180	190	170	180
испарителя	240	240	225	250
детектора	–	–	280	280
Скорость, мл/мин:				
азота	25	25	60	60
H_2	15–18	20	–	–
воздуха	170	400	–	–
Скорость протяжки диаграммной ленты, мм/мин	240	240	240	240
Линейный диапазон детектирования, нг	1–25	10	0,5–50	1–5
Время удерживания	10 мин 6 с	7 мин	1 мин 30 с	2 мин 20 с

Примечание. У ТИД объем вводимой пробы 2 мкл, шкала электрометра $2 \cdot 10^{-10}$А; у ДЭЗ соответственно 5 мкг и $2 \cdot 10^{-12}$А. На колонках I–VII определение проводят с ТИД, на колонках VIII, IX – с ДЭЗ.

вижных растворителей гексан – ацетон (2:1) [1, 2] или бензол – этилацетат (4:5) [1]. После развития хроматограммы высушенную пластинку на 20 мин помещают по УФ-лампу, а затем на 5 мин в камеру для хлорирования. После удаления избытка хлора пластинку обрабатывают из пульверизатора проявляющим реагентом № 1 (*о*-толидиновым проявителем). Ридомил проявляется на пластинках в виде синих пятен на белом фоне с R_f 0,47 ± 0,02 в первой системе подвижных растворителей и R_f 0,35 ± 0,02 – во второй. Пятна стабильны в течение 5–8 мин, затем пластинка начинает темнеть. Линейность определения сохраняется в пределах 0,5–4 мкг. Вместо *о*-толидина в качестве проявителя можно использовать смесь равных объемов 1%-ного раствора KI и 3%-ной суспензии крахмала [2, 7]. Ридомил проявляется на пластинке в виде темно-голубых пятен с линейным диапазоном определения 5–20 мкг.

При проявлении хроматограмм проявляющим реагентом № 2 (α-нафтолом) [1] пластинку обрабатывают раствором *а*, затем раствором *б*. Ридомил проявляется в виде розовых пятен на белом фоне. Пятна стабильны в течение длительного времени. Линейность определения сохраняется в пределах 2–8 мкг.

В качестве альтернативных могут быть использованы системы толуол – этилацетат – ацетон (4:4:1) [3] и этилацетат – уксусная кислота (95:5) [7], а для проявления хроматограмм пластинки обрабатывают сначала проявляющим реагентом № 3, а затем 2%-ным раствором лимонной кислоты. В этом случае ридомил проявляется на хроматограммах в виде бледно-сиреневых пятен на ярко-желтом фоне с R_f 0,46 ± 0,02 в первой системе и R_f 0,63 ± 0,02 – во второй. Линейный диапазон определения 0,2–5,0 мкл.

Обработка результатов анализа. Содержание ридомила в анализируемой пробе (X, мг/кг или мг/л) при определении м е т о д о м Г Ж Х с Т И Д вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_{ст} H_{рп} V}{H_{ст} V_a P},$$

где $C_{ст}$ – масса стандарта ридомила, введенного в хроматограф, нг; $H_{рп}$ – высота пика рабочей пробы, мм; $H_{ст}$ – высота пика стандарта, мм; V – общий объем рабочего раствора, мл; V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл; P – навеска анализируемого образца или объем пробы воды, г, мл.

При определении м е т о д о м Г Ж Х с Д Э З содержание ридомила рассчитывают по формуле

$$X = \frac{AV}{V_a P},$$

где A – количество ридомила, найденное по градуировочному графику в хроматографируемой пробе, нг; V, V_a и P – те же показатели, что и в предыдущей формуле.

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», в хроматограф вводят меньшие объемы рабочей пробы и стандартов или к рабочему раствору пипеткой добав-

ляют известное количество гексана и хроматографируют разбавленный раствор.

При использовании м е т о д а Т С Х количественное определение ридомила в пробе проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен рабочей пробы и серии стандартных растворов.

Содержание ридомила в анализируемой пробе (X, мг/кг или мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{AV}{V_a P},$$

где A – количество ридомила, найденное в хроматографируемой пробе, мкг; V – общий объем раствора, из которого отбирают аликвоту для хроматографирования, мл; V_a – объем аликвоты, нанесенный на хроматографическую пластинку, мл; P – навеска анализируемой пробы или объем пробы, г или мл.

Требования безопасности. Соблюдают правила безопасности, принятые для работы с легковоспламеняющимися жидкостями и пестицидами.

СОДЕРЖАНИЕ

Сокращения 3

Предисловие 4

Единые требования к методикам определения содержания остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и объектах окружающей среды (методические указания) 5

Глава 1. Галогенсодержащие углеводороды 11

Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (γ-изомера ГХЦГ, α-изомера ГХЦГ, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) при совместном присутствии в воде хроматографическими методами 11

Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани и грудном женском молоке) 19

Методические указания по определению хлорорганических инсектицидов в гуза-пае и хлопковой шелухе хроматографическими методами . . 25

Методика определения ГХЦГ, ДДТ и метаболитов в гуза-пае . . 25

Методика определения γ-ГХЦГ и ДДТ в хлопковой шелухе методом тонкослойной хроматографии 28

Методические указания по идентификации γ-ГХЦГ, его изомеров (α-, β- и δ-ГХЦГ) и метаболитов (полихлорированных фенолов) в биологических жидкостях (крови), органах, тканях и субклеточных фракциях печени теплокровных животных методом тонкослойной хроматографии 30

Методические указания по определению ГХЦГ и ДДТ в илово-сульфидных лечебных грязях газожидкостной хроматографией 38

Методические указания по определению ДД в воде методом газожидкостной хроматографии 42

Методические указания по определению ДД и ДДБ в почве методом газовой хроматографии 44

Методические указания по определению дилора в меде методом тонкослойной хроматографии 46

Методические указания по определению комманда в бобовых хроматографическими методами 49

Методические указания по определению метоксихлора в воде, ботве и клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии 53

Методические указания по определению митрана в воде, яблоках и капусте газохроматографическим методом 55

Глава 2. Органические соединения фосфора 59

Унифицированная методика определения фосфорорганических пестицидов в продуктах растительного и животного происхождения, лекарственных растениях, кормах, воде, почве хроматографическими методами . . 59

Методика определения фосфорорганических пестицидов методами ГЖХ и ТСХ 66

Унифицированная методика определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов хроматоферментным методом . . . 78

Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (базудин, гетерофос, карбофос, метафос, фосфамид, этафос) в табаке методом газожидкостной хроматографии 86

Методические указания по определению актеллика и базудина в чае методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 91

Методические указания по определению базудина и гетерофоса в почве и табаке методом газожидкостной хроматографии 94

Методические указания по определению дефолианта хлопчатника бутифоса в хлопковой шелухе методом тонкослойной хроматографии . . 97

Методические указания по определению гетерофоса в растениях лаванды методом газожидкостной хроматографии 99

Методические указания по определению гетерофоса, этафоса и их метаболитов в биологическом материале, молоке, яйцах методом газожидкостной хроматографии 101

Методические указания по определению алара, ГМК-Na, гидрела, дигидрела в воде, растительном материале (томаты, яблоки, свекла) спектрофотометрическим методом 108

Методические указания по определению гидрела, дигидрела, декстрела, кампозана М в воде, почве, растительном материале методом газовой хроматографии 111

Методические указания по определению диазинона и фосфамида в биологических средах методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 117

Методические указания по определению ДДВФ в молоке, органах и тканях животных методом газожидкостной хроматографии 123

Методические указания по определению карбофоса и трихлорметафоса-3 в чае методом газожидкостной хроматографии 126

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129

Методические указания по определению метафоса и фосфамида в почве методом газожидкостной хроматографии 136

Методические указания по определению плондрела в почве, воде, огурцах и яблоках методом тонкослойной хроматографии 138

Методические указания по определению фосфорорганического пестицида релдана в зерне и воде методом газожидкостной хроматографии . . 141

Методические указания по определению рицида-П в рисе, воде и почве методом газожидкостной хроматографии 144

Методические указания по определению трихлорметафоса-3 и его метаболитов в биологическом материале методом газожидкостной хроматографии 148

Методические указания по определению хлорофоса в картофеле методом тонкослойной хроматографии 150
Методические указания по определению хостаквика в овощах, фруктах, биологическом материале, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 153
Методические указания по определению цианокса в меде методом тонкослойной хроматографии 156
Методические указания по определению этафоса в молоке и мясопродуктах методом газожидкостной хроматографии 158
Методические указания по определению этрела и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, зерне злаков, семенах хлопчатника и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии 160
Методические указания по определению препарата ЭФ-34 (гаметана) в зерне методом газожидкостной хроматографии 165
Методические указания по определению препарата ЭФ-165 (эфогама) в зерне методом газожидкостной хроматографии 167
Методические указания по определению препарата ЭФ-165 (эфогама) в подсолнечном масле методом газожидкостной хроматографии . . . 169

Глава 3. Органические соединения олова 171

Методические указания по определению перопала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии 171
Методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (оксида дициклогексилолова, циклогексилоловянной кислоты) в воде, почве и растительном материале методом тонкослойной хроматографии и олова в тех же средах спектрофотометрическим методом 173
Методические указания по определению пликтрана и его метаболитов (дициклогексилоловооксида, циклогексилоловянной кислоты) в биосубстратах методом тонкослойной хроматографии 179
Методические указания по определению пликтрана в растениях и почве методом тонкослойной хроматографии 183
Методические указания по определению действующего вещества препарата торк и его метаболита в воде, почве и растительном материале методом тонкослойной хроматографии 185

Глава 4. Амины и соли четвертичных аммониевых оснований . . 190

Методические указания по определению банкола в клубнях картофеля и воде методом тонкослойной хроматографии 190
Методические указания по определению ботрана в почве, воде, растительной продукции методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 192
Методические указания по определению паарлана в почве, табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии 195
Методические указания по определению раундапа в воде методом тонкослойной хроматографии 199
Методические указания по определению стомпа в табаке методом газожидкостной хроматографии 202
Методические указания по определению стомпа в эфиромасличных растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии . . 205

Методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами 208
Методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, рапса и клещевины методом газожидкостной хроматографии . . 210
Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии 212
Методические указания по определению трефлана в сладком перце методом осциллографической полярографии 214
Методические указания по определению трефлана в почве, табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии 215
Методические указания по ускоренному определению трефлана в воде, почве, овощах, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии 218

Глава 5. Кетоны, спирты, нитрофенолы, простые эфиры . . . 221

Методические указания по определению акрекса, диносеба в крови и моче методом тонкослойной хроматографии 221
Методические указания по определению блазера в воде, почве, сое и зеленых листьях методом тонкослойной хроматографии 223
Методические указания по определению глифтора в органах и тканях животных фотометрическим методом 226
Методические указания по определению гоала в воде, почве и растительных объектах методом тонкослойной хроматографии 229
Методические указания по определению гоала в почве, эфиромасличных растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии 232
Методические указания по определению изофена и его метаболита диносеба в сельскохозяйственной продукции (огурцы, томаты, апельсины, яблоки, груши, сахарная свекла), в воде и почве хроматографическими методами 235
Методические указания по определению изофена и его метаболита диносеба в хлопковом масле методом тонкослойной хроматографии . . 241
Методические указания по определению препарата Краснодар-1 в перце сладком, томатах, зерне, воде, почве методом тонкослойной хроматографии 244
Методические указания по определению набу в воде, почве, капусте, сое и зеленых листьях методом тонкослойной хроматографии . . . 247
Методические указания по определению набу в моркови методом газожидкостной хроматографии 250

Глава 6. Алифатические, алициклические, ароматические кислоты и их производные 252

Методические указания по определению аланапа в воде, почве и огурцах методом тонкослойной хроматографии 252
Методические указания по определению амибена в почве методом тонкослойной хроматографии 254
Методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне, зеленой массе кукурузы и сои методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 256
Методические указания по определению бромоксинила в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии . . 261

Методические указания по определению бутизана С в белокочанной капусте, репе, турнепсе и рапсе методом тонкослойной хроматографии 263
Методические указания по определению гиббереиба в луке, чесноке, картофеле, огурцах, кабачках, баклажанах, капусте, горохе, фасоли, винограде методом тонкослойной хроматографии 265
Методические указания по определению даконила в растительной продукции, почве и воде методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 268
Методические указания по определению дактала в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии 271
Методические указания по определению далапона в воде, почве, моркови, винограде и семенах хлопчатника методом тонкослойной хроматографии 273
Методические указания по определению далапона в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии 276
Методические указания по определению девринола в почве, растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии 278
Методические указания по определению девринола в семенах подсолнечника методом тонкослойной хроматографии 281
Методические указания по определению лассо в почве, зеленой массе кукурузы и рапсовом масле методом тонкослойной хроматографии . . 283
Методические указания по определению маврика в воде, плодовых и овощных культурах методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 285
Методические указания по определению менида и пропанида в воде методом газожидкостной хроматографии 288
Методические указания по определению панорама и сикарола в воде, почве и зерне методом газожидкостной хроматографии 290
Методические указания по определению пентадина в семенах и зеленой массе люпина, редиса методом газожидкостной хроматографии . . . 293
Методические указания по определению синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин) в растениях, почве, воде водоемов методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии . . 296
Методические указания по определению новой группы синтетических пиретроидов (карате, циболт, децис, фастак, данитол) в растениях, почве, воде водоемов хроматографическими методами 301
Методические указания по определению синтетических пиретроидов (амбуш, цимбуш) в биологическом материале методом газожидкостной хроматографии 307
Методические указания по определению полидима в зерне, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 309
Методические указания по определению рамрода, лассо и дуала в воде, почве и растительных пробах методом тонкослойной хроматографии 313
Методические указания по определению ридомила в картофеле, сахарной свекле, огурцах, томатах, луке, винограде, виноградном соке, табаке, табачном дыме, воде, почве и биоматериале методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 316
Методические указания по определению суми-альфа в воде, плодовых и овощных культурах хроматографическими методами 328
Методические указания по определению тотрила в луке зеленом и репчатом методом тонкослойной хроматографии 330

Методические указания по определению фудзивана в воде методом тонкослойной хроматографии 332
Методические указания по определению цитразона в цитрусовых методом тонкослойной хроматографии 334
Методические указания по определению этоксилина в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии . . 336

Глава 7. Арилоксиалканкарбоновые кислоты и их производные 339

Методические указания по определению 2,4-Д и аминной соли 2,4-Д в почве методом газожидкостной хроматографии 339
Методические указания по определению 2,4-ДМ и бутилового эфира 2,4-ДМ в воде и почве методом газожидкостной хроматографии . . 344
Методические указания по определению 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты (2М-4Х) в воде, почве, растительном масле и продуктах питания методом тонкослойной хроматографии 349
Методические указания по определению 2М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии 352
Методические указания по определению фюзилада в семенах и листьях сои методом тонкослойной хроматографии 360

Глава 8. Производные карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот 362

Методические указания по определению альдикарба и его основных метаболитов (сульфоксида и сульфона) в воде, почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 362
Методические указания по определению бетанала (фенмедифама) в воде, почве, сахарной свекле методом газожидкостной хроматографии 368
Методические указания по определению видата в растительной продукции, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 370
Методические указания по определению дитиокарбаматов в растительном материале парофазным газохроматографическим методом . . . 373
Методические указания по определению карбина и хлор-ИФК в биологических средах спектрофотометрическим методом и методом тонкослойной хроматографии 377
Методические указания по определению промета в растениях, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 381
Методические указания по определению ронита и его метаболитов в биологических средах методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 383
Методические указания по определению гербицидов – производных тиокарбаминовой кислоты (вернам, ронит, сутан, тиллам, эптам, ялан) в воде, растительном материале, биосубстратах и воздухе газохроматографическим методом 388
Методические указания по определению ТМТД и продуктов его превращения в воде, зерновых культурах и растительном материале методом тонкослойной хроматографии 393
Методические указания по определению триаллата в воде, почве и зерне пшеницы методом газожидкостной хроматографии 395
Методические указания по определению триаллата в маке масличном методом газожидкостной хроматографии 398

Методические указания по определению фенмедифама и десмедифама в воде природных водоемов методом тонкослойной хроматографии . . 400
Методические указания по определению фурадана в растениях, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 402
Методические указания по определению цинеба в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом по сероуглероду 406

Глава 9. Производные мочевины, тиомочевины и сернистой кислоты 410

Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон, котоpан, томилон, монурон, диурон, дикуран, дозанекс, тенoран, фалоран, арезин, линурон, паторан, малоран) в воде, почве, растительном материале, овощах и по определению гербицидов (арезин, линурон, паторан, малоран) и их метаболитов – ароматических аминов – в воде при совместном присутствии методом газожидкостной хроматографии 410
Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон, котоpан, монурон, диурон, дикуран, дозанекс, тенoран, фалоран, арезин, линурон, паторан, малоран) в воде, почве, растительной массе, овощах методом тонкослойной хроматографии . . . 420
Методические указания по определению остатков глина (хлорсульфурона) в зерне и соломе зерновых колосовых культур, в семенах и полове льна-долгунца методом высокоэффективной жидкостной хроматографии 426
Методические указания по определению глина (хлорсульфурона) в почве, воде и растительном материале методом иммуноферментного анализа 430
Методические указания по определению дифлубензурона в воде, почве, лесной растительности, клубнике, цитрусовых, картофеле, баклажанах и капусте хроматографическими методами 434
Методические указания по определению топсина-М в яблоках, персиках, фейхоа и хурме методом тонкослойной хроматографии 438
Методические указания по определению топсина-М и БМК при совместном присутствии в персиках, фейхоа и хурме методом тонкослойной хроматографии 440
Методические указания по определению топсина-М в персиках, фейхоа, хурме и зеленой растительности методом газожидкостной хроматографии 442
Методические указания по ускоренному определению фенурона, которана, дикурана в воде и почве методом газожидкостной хроматографии 444
Методические указания по определению остаточных количеств омайта в меде методом тонкослойной хроматографии 447

Глава 10. Пятичленные гетероциклические соединения . . . 449

Методические указания по определению АТГ и АТГ-ф в воде, почве растительном и биологическом материале методом тонкослойной хроматографии 449
Унифицированная методика определения байлетона, байтана в сельскохозяйственной продукции, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 453

Методические указания по определению байлетона в картофеле, огурцах, томатах, яблоках, персиках, винограде, цитрусовых (лимонах, апельсинах, мандаринах), зерне, зеленой массе растений, сырье лекарственных культур, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 460
Методические указания по определению байтана и байтана-универсала в зерне, почве и воде хроматографическими методами 468
Методические указания по определению беномила и БМК в растениях, почве и воде природных водоемов полярографическим методом . . . 472
Методические указания по определению БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, вине, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 477
Методические указания по определению дефолиантов хлопчатника: бутилкаптакса и хлората магния в воде, семенах хлопчатника и продуктах их промышленной переработки 480
Методические указания по определению бутилкаптакса в почве, воде и растительном материале методом газожидкостной хроматографии . . 485
Методические указания по определению виджила в растительном материале, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 487
Методические указания по определению ГМП, ТМДИ, ГМДИ, ГХИ в воде, почве, растительном материале методом тонкослойной хроматографии 491
Методические указания по определению дефолианта дроппа в волокнах, листьях и почве методом тонкослойной хроматографии 494
Методические указания по определению дроппа в семенах хлопчатника и винограде методом тонкослойной хроматографии 497
Методические указания по определению дроппа в воде, почве, семенах хлопчатника, волокне, хлопковом масле, шроте методом газожидкостной хроматографии 499
Методические указания по определению картоцида (фитона) в картофеле, свекле, огурцах, томатах, яблоках, цитрусовых, луке, жоме, мелассе, сахаре, воде и биологическом материале методом тонкослойной хроматографии 501
Методические указания по определению КМП и его метаболита МП в воде, почве, растительном и биологическом материале методом тонкослойной хроматографии 506
Методические указания по определению кротонолактона в зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии 509
Методические указания по определению ниссорана в воде, почве, растительном материале (зеленая масса и плоды винограда, яблоки) методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 511
Методические указания по определению рейсера в воде, почве и растительных объектах методом тонкослойной хроматографии 515
Методические указания по определению ровраля в воде, почве, томатах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине методом тонкослойной хроматографии 518
Методические указания по определению ровраля в биосубстратах методом тонкослойной хроматографии 521
Методические указания по определению ровраля в растительном материале, почве, воде методом газожидкостной хроматографии . . . 525

Методические указания по определению ронстара в почве, растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии 527
Методические указания по определению сумилекса в воде, почве, семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии 531
Методические указания по определению сумилекса в биологических средах методом газожидкостной хроматографии 536
Методические указания по определению тачигарена в почве методом тонкослойной хроматографии 538
Методические указания по определению тиабендазола (текто) в овощах и фруктах (яблоки, лимоны, апельсины, томаты, морковь, лук, картофель, свекла, капуста), зерновых (пшенице, рисе), почве и воде методом тонкослойной хроматографии 541
Методические указания по определению тилта в растениях, почве и воде методом газожидкостной хроматографии 545
Методические указания по определению тилта в почве и зерне методом газожидкостной хроматографии 547
Методические указания по определению топаза в сельскохозяйственных культурах, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии 550
Методические указания по определению трифумина и его метаболитов в овощах, фруктах, зерне, почве и воде методом тонкослойной хроматографии 552

Справочное издание

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Справочник. Том 1

Составители: Клисенко Марта Архиповна, Калинина Альбина Акимовна, Новикова Кира Федоровна, Хохолькова Галина Алексеевна

Зав. редакцией А.С. Максимова
Художественный редактор А.И. Бершачевская
Технический редактор Н.Н. Зиновьева
Корректор Л. А. Котова

ИБ № 7381

Сдано в набор 27.12.90. Подписано к печати 05.11.91. Формат 60 × 88$^{1}/_{16}$. Бумага кн.-журн. Гарнитура Литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 34,79. Усл. кр.-отт. 34,79. Уч.-изд. л. 42,21. Изд. № 103. Тираж 5000 экз. Заказ № 731.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Колос», 107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-Спасская, 18.

Московская типография № 11 Министерства информации и печати РСФСР. 113105, Москва, Нагатинская ул., 1.

gost.e-ecolog.ru