Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2983—4.1.2985—12; 4.1.2987—12; 4.1.2991—12; 4.1.3001—12; 4.1.3003—12; 4.1.3005—12

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—140 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редакторы Н. Е. Акопова, Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.10.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 8,75

Тираж 200 экз. Заказ 55

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке, капусте и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2983—12 4

Определение остаточных количеств римсульфурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2984—12 36

Определение остаточных количеств ацетамиприда в плодах и соке яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2985—12 47

Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2987—12 59

Определение остаточных количеств флудиоксонила в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2991—12 72

Определение остаточных количеств спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых культурах (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос), овощных культурах (томаты, перец, огурцы), хмеле, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3001—12 86

Определение остаточных количеств фенгексамида в ягодах (клубника, киви), томатах, огурцах, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3003—12 108

Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, цитрусовых культурах (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3005—12 124

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке, капусте и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2983—12

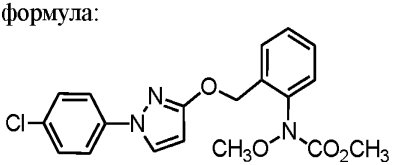
Свидетельство о метрологической аттестации от 25.05.2011 № 0092.24.05.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе кукурузы в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг, в зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке и капусте в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг, в клубнях картофеля в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: пираклостробин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: метил *N*-{2-[1-(4-хлорфенил)-1*H*-пиразол-3-илоксиметил] фенил}(*N*-метокси)карбамат.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 387,8.

Эмпирическая формула: $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$.

Цвет, запах: химически чистый пираклостробин представляет собой белый или светло-бежевый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 63,7—65,2 °С.

Давление паров: $2,6 \times 10^{-5}$ мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: $K_{ow}logP = 3,99$ (при 22 °С).

Растворимость в воде: 1,9 мг/дм^3 (при 20 °С).

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3 при 20 °С): ацетон – более 200, ацетонитрил – более 980, изопропанол – 40, метанол – 140.

Стабилен в течение более 30 дней при pH 5,7 и температуре 25 °С; подвержен фотолизу в воде – $ДТ_{50}$ составляет менее 2 ч.

Краткая токсикологическая характеристика

Пираклостробин относится к малоопасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) от 4 000 до 7 000 мг/м^3). Не вызывает раздражения слизистых оболочек глаз и кожи и не обладает мутагенным, тератогенным, эмбриотоксическим, канцерогенным действием.

Область применения

Пираклостробин – фунгицид из группы стробилуринов контактного и глубинного действия с длительным защитным эффектом. Высокоэффективен против возбудителей ложной и мучнистой настоящей росы, в том числе против рас возбудителя, устойчивых к металаксилу и производным триазола.

Рекомендуется для борьбы с фитопатогенными грибами на зерновых, овощных и плодовых культурах с нормой расхода 50—250 г д.в./га.

В России установлены следующие *гигиенические нормативы*: ДСД – 0,03 мг/кг массы человека; ПДК в воде водоемов – 0,01 мг/дм^3; ОДК в почве – 0,2 мг/кг; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3; в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3; МДУ в продукции (мг/кг): виноград – 2,0; плодовые (семечковые) – 0,3; зерно хлебных злаков – 0,1.

МДУ пираклостробина (в импортируемой продукции, мг/кг): зерно и масло кукурузы, семена и масло сои, подсолнечника и рапса, клубни картофеля – 0,02; плоды томата и томатный сок – 0,3; огурцы, лук-репка и капуста – 0,2; корнеплоды моркови – 0,1.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности

$P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов концентраций.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для пираклостробина

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Зеленая масса кукурузы	0,05—0,1 вкл.	50	1,04	2,89	3,44
	0,1—0,5 вкл.	25	0,67	1,86	2,22
Зерно кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	0,97	2,70	3,21
	0,1—0,2 вкл.	25	1,08	3,00	3,57
Масло кукурузы	0,02—0,1 вкл.	50	0,76	2,12	2,52
	0,1—0,2 вкл.	25	0,31	0,86	1,03
Семена сои	0,02—0,1 вкл.	50	1,09	3,03	3,61
	0,1—0,2 вкл.	25	0,96	2,67	3,18
Масло сои	0,02—0,1 вкл.	50	0,59	1,64	1,95
	0,1—0,2 вкл.	25	0,81	2,26	2,69
Семена подсолнечника	0,02—0,1 вкл.	50	0,63	1,75	2,09
	0,1—0,2 вкл.	25	0,75	2,09	2,49
Масло подсолнечника	0,02—0,1 вкл.	50	0,84	2,34	2,78
	0,1—0,2 вкл.	25	0,92	2,55	3,03
Плоды томатов	0,1—1,0 вкл.	25	1,66	4,62	5,50
Томатный сок	0,1—1,0 вкл.	25	1,23	3,43	4,08
Плоды огурцов	0,1—1,0 вкл.	25	1,23	3,43	4,08
Корнеплоды моркови	0,1—1,0 вкл.	25	1,12	3,11	3,70
Лук-репка	0,1—1,0 вкл.	25	1,23	3,43	4,08
Капуста	0,1—1,0 вкл.	25	2,40	6,67	7,94
Клубни картофеля	0,01—0,1 вкл.	50	1,87	5,19	6,18
Семена рапса	0,02—0,1 вкл.	50	1,86	5,17	7,24
	0,1—0,2 вкл.	25	1,95	5,42	7,59
Масло рапса	0,02—0,1 вкл.	50	1,52	4,24	5,92
	0,1—0,2 вкл.	25	0,80	2,22	3,11

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для пираклостробина

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,05—0,5	77,33	1,61	0,58
Зерно кукурузы	0,02	0,02—0,2	87,08	2,20	0,90
Масло кукурузы	0,02	0,02—0,2	85,65	1,75	0,70
Семена сои	0,02	0,02—0,2	83,05	2,83	1,10
Масло сои	0,02	0,02—0,2	84,85	0,92	0,37
Семена подсолнечника	0,02	0,02—0,2	86,73	1,12	0,46
Масло подсолнечника	0,02	0,02—0,2	77,22	3,11	1,12
Плоды томатов	0,1	0,1—1,0	89,94	1,99	0,84
Томатный сок	0,1	0,1—1,0	80,36	1,29	0,49
Плоды огурцов	0,1	0,1—1,0	89,74	3,02	1,27
Корнеплоды моркови	0,1	0,1—1,0	86,73	1,58	0,64
Лук-репка	0,1	0,1—1,0	81,41	5,06	1,93
Капуста	0,1	0,1—1,0	82,99	2,95	1,15
Клубни картофеля	0,01	0,01—0,1	78,31	6,29	2,31
Семена рапса	0,02	0,02—0,2	73,24	2,03	0,70
Масло рапса	0,02	0,02—0,2	77,43	4,27	1,55

2. Метод измерений

Метод основан на определении пираклостробина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия, на колонках с силикагелем и концентрирующих патронах Диапак Амин и Диапак С16.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104—2001 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104—2001 – средний (III)	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ	Номер госрегистрации 10663
Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$)	Номер госрегистрации 16193—06
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерений иных производителей с аналогичными характеристиками.

3.2. Реактивы

Пираклостробин, CAS 175013-18-0, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,9 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО-9001-2000	
Алюминий окись для хроматографии, ч	ТУ 6-09-3916-75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513-86

Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий очищенный марки «А»	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны Диапак Амин и Диапак С 16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Натрия гидрокарбонат, хч	ГОСТ 2156—76
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Силикагель 60, для колоночной хроматографии, фирма «Merck», кат. № 107754	
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-$^{14}/_{23}$) для работы с концентрирующими патронами Диапак Амин и Диапак С 16	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 см^3, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OL-SZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см^3	ГОСТ 25336—82

Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, Zorbax Eclipce XDB-C18, зернение 5 мкм, фирма «Agilent»	
Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport	
Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipce XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent»	
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры бумажные, «красная лента»	ТУ-6-09-1678—86
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters»	
Центрифуга MPW-350e с числом оборотов 4 000 об./мин и набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

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

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов и колонки с окисью алюминия для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах и колонке с окисью алюминия, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$ и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанный ацетонитрил, очищенную воду и ледяную уксусную кислоту.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 600 $см^3$ ацетонитрила, 300 $см^3$ очищенной воды и 1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией пираклостробина 1,0 мг/$см^3$. Взвешивают 50 мг пираклостробина в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией пираклостробина 10,0 мкг/$см^3$. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных раство-

ров для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией пираклостробина 1,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией пираклостробина 0,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией пираклостробина 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией пираклостробина 0,1 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартные растворы с концентрацией пираклостробина 10; 5,0; 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы. Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 10; 5,0; 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3, и используют эти растворы с целью внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранится в холодильнике не более 30 суток.

Методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3, и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы масла. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранятся в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации пираклостробина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.12. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пираклостробина на ней

7.4.1. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на колонке с окисью алюминия

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением $^{40}/_{250}$ меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора пираклостробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями ацетонитрила объемом 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пираклостробин, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения пираклостробина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пираклостробина на ней

7.5.1. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на колонке с силикагелем

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г силикагеля и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на колонке с силикагелем

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора пираклостробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 этилацетата, тщательно обмывают стенки концентратора, добавляют 8 см^3 гексана и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают двумя порциями смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 8 объемом 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пираклостробин, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения пираклостробина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии силикагеля.

7.6. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения пираклостробина на них с использованием органических растворителей

7.6.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Амин устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1, затем 10 $см^3$ гексана. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.6.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак Амин

Из стандартного раствора пираклостробина в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С.

В исходный концентратор дважды добавляют по 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ гексана, перемешивают и полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пираклостробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюата.

Изучение поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак Амин проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.7. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения пираклостробина на них с использованием водно-органических смесей

7.7.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Амин устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, затем 10 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.7.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак Амин

Из стандартного раствора пираклостробина в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С.

В исходный концентратор дважды добавляют по 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ воды, перемешивают и полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пираклостробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюата.

Изучение поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак Амин проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.8. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения пираклостробина на них

7.8.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой соотношении 3 : 2, затем 10 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.8.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора пираклостробина в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2, затем двумя порциями по 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 3 : 2, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие пираклостробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюата.

Изучение поведения пираклостробина на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.9. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 или Zorbax Eclipse XDB-C18 с предколонкой Zorbax Eclipse устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин в течение 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», от 21.08.1979 № 2051—79, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб», 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», 17109—88 «Соя. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 53510—2009 «Масло соевое. ТУ», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. ТУ», 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 52465—2005 «Масло подсолнечное. ТУ», 53457—2009 «Масло рапсовое. ТУ», 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб», 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети» и 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ», 51783—2001 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие. ТУ», ГОСТ Р 51782—2001 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети», ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ», 27853—88, 13341—77 «Свежие и свежемороженые овощи, картофель, бахчевые, фрукты, ягоды, грибы. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 51809—2001 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети», ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. ТУ».

Пробы зеленой массы кукурузы, плодов томатов и огурцов, корнеплоды моркови, лука-репки, капусты и клубней картофеля хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до 2 лет.

Отобранные пробы зерна кукурузы, а также семян сои, подсолнечника и рапса подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы кукурузного, соевого, подсолнечного и рапсового масла, а также томатного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Зеленая масса кукурузы

9.1.1. Экстракция

Образец измельченной зеленой массы кукурузы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 75 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ (не растворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний водный слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 5 $см^3$ ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, затем прибавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в коническую колбу объемом 100 $см^3$.

Гексановый экстракт переносят в делительную воронку, промывают двумя порциями 5 %-го раствора гидрокарбоната натрия по 50 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в коническую колбу на 250 $см^3$.

Гексан переносят в сухую делительную воронку объемом 250 $см^3$ и экстрагируют пираклостробин тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой собирают в кон-

центратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, наносят на подготовленную колонку, элюат собирают в концентратор. Исходную колбу обмывают 10 см^3 ацетонитрила и вносят на колонку. Элюаты объединяют и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток подвергают дальнейшей очистке на концентрирующих патронах Диапак Амин.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.3, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3. Исходный концентратор обмывают 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюаты объединяют, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.5. Повторная очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.4, прибавляют 5 см^3 ацетонитрила, обмывают стенки колбы, затем прибавляют 100 см^3 дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия толщиной 1 см и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.6. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.5, растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2, элюаты отбрасывают. Пираклостробин элюируют

15 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 3 : 2. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Зерно кукурузы и семена сои

9.2.1. Экстракция

Образец измельченного зерна кукурузы (или семян сои) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, прибавляют 40 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют, фильтруют, экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, прибавляют 5 см^3 ацетонитрила, обмывают стенки колбы, затем прибавляют 100 см^3 дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в коническую колбу на 250 см^3.

Затем гексановый экстракт переносят в сухую делительную воронку объемом 250 см^3 и экстрагируют пираклостробин тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.2, растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила и очищают на колонке с окисью алюминия, как указано в п. 9.1.3 и на концентрирующих патронах Диапак С16, как указано в п. 9.1.6.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Масло кукурузы и сои

9.3.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы кукурузного (или соевого) масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в коническую колбу объемом 100 $см^3$. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Ацетонитрильный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ и промывают одной порцией гексана объемом 100 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.4. Семена подсолнечника

9.4.1. Экстракция

Образец измельченных (размолотых на лабораторной мельнице) семян подсолнечника массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. После экстракции пробу центрифугируют 5 мин при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют в концентратор объе-

мом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют, фильтруют, экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3, упаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по пп. 9.1.2 и 9.2. 3.

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Масло подсолнечника.

9.5.1. Экстракция и очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Из пробы подсолнечного масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 тремя порциями гексана объемом по 30 см^3. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в коническую колбу объемом 100 см^3. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Ацетонитрильный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 см^3 и промывают одной порцией гексана объемом 100 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в концентратор объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.5.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.5.1, прибавляют 5 см^3 ацетона, обмывают стенки колбы, затем прибавляют 100 см^3 дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в коническую колбу объемом 100 см^3.

Затем гексановый экстракт переносят в делительную воронку, промывают двумя порциями 5 %-й соды по 50 см^3, встряхивая делительную

воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор на 250 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.3.

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.6. Капуста, плоды томатов и огурцов

9.6.1. Экстракция

Образец измельченных сегментов капусты (или плодов томатов и огурцов) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ (не растворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний водный слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по пп. 9.1.5 и 9.1.4.

Для капусты проводят дополнительную очистку на патронах Диапак С16 как указано в п. 9.1.6.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.7. Корнеплоды моркови и лук-репка

9.7.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов моркови массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну,

а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Для корнеплодов моркови проводят очистку экстракта по пп. 9.1.5, 9.1.4 и 9.1.6.

Для лука-репки проводят очистку экстракта по пп. 9.1.2, 9.1.4 и 9.1.3.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.8. Клубни картофеля

9.8.1. Экстракция

Образец измельченных клубней картофеля массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ (не растворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний водный слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по пп. 9.1.5, 9.1.3, 9.1.4 и 9.1.6.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.9. Томатный сок

9.9.1. Экстракция

Навеску томатного сока массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, добавляют 20 г хлористого натрия и 20 $см^3$ ацетонитрила и центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Затем смесь переносят в делительную воронку (не растворившуюся соль оставляют в банке) и после полного разделения слоев нижний водный слой возвращают в банку, а верхний ацетонитрильный собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще два раза, используя по 20 $см^3$ ацетонитрила и центрифугируя в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.4.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.10. Семена рапса

9.10.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченных семян рапса массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 $см^3$ через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще один раз, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 $см^3$.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 $см^3$ гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний слой (ацетонитрил) возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 50 $см^3$ гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 $см^3$, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по пп. 9.1.2, 9.1.4 и 9.1.3.

9.10.2. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток, полученный в п. 9.10.4, растворяют в 2 см^3 этилацетата, тщательно обмывают стенки концентратора, добавляют 8 см^3 гексана и наносят на подготовленную колонку, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 10 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 8 и вносят на колонку. Элюаты собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток подвергают дальнейшей очистке на концентрирующих патронах Диапак Амин.

9.10.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин

Сухой остаток, полученный по п. 9.10.5, растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 воды, перемешивают и вносят на патрон, подготовленный по п. 7.7.1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3. Исходный концентратор обмывают 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюаты объединяют, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.6.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.11. Масло рапса

9.11.1. Экстракция и очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы рапсового масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 тремя порциями гексана объемом по 30 см^3. Пираклостробин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в коническую колбу объемом 100 см^3. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Ацетонитрильный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 см^3 и промывают одной порцией гексана объемом 100 см^3, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в концен-

тратор объемом 250 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по пп. 9.1.2, 9.1.4, 9.1.3, 9.10.5, 9.10.6 и 9.1.6.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.12. Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$).

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм × 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–ледяная уксусная кислота в соотношении 600 : 300 : 1.

Длина волны: 270 нм.

Время удерживания пираклостробина: 9,175 мин ± 3 %.

Чувствительность не менее 10 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

Альтернативные условия хроматографирования *(для плодов томата и огурца, томатного сока, корнеплодов моркови, лука-репки, капусты, клубней картофеля, семян и масла рапса).*

Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$).

Колонка стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Zorbax Eclipce XDB-C18, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм × 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–ледяная уксусная кислота в соотношении 600 : 300 : 1.

Длина волны: 270 нм.

Время удерживания пираклостробина: 5,832 мин ± 3 %.

Чувствительность не менее 10 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Agilent Technologies ChemStation for LC 3D.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание пираклостробина рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_{\text{ï}\grave{o}} \text{Ч} \grave{A} \text{Ч} V}{100 \text{Ч} S_{\text{ñ}\grave{o}} \text{Ч} m} \text{Ч} P \text{, где}$$

X – содержание пираклостробина в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемого образца, г (см^3);

P – содержание пираклостробина в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \text{Ч} \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \text{Ч} 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \text{J} \; r \text{, где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \times \sigma_г$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{O} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности $P = 0,95$, где

$\bar{O}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \delta \times \frac{\bar{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг*»*.

* – *0,01 мг/кг – предел обнаружения*.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики для пираклостробина проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 6 месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2, 3, 4, 5 и 6 – каждый месяц, а также в начале и после окончания каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание пираклостробина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 1{,}57$$

X – концентрация этаметсульфурон-метила контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора пираклостробина в ацетонитриле, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

1,57 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 1,57 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов пираклостробина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = D_{л,\bar{O}} + D_{л,\bar{O}\check{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{л,\bar{O}}$ ($\pm D_{л,\bar{O}\check{y}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \delta \times \frac{\bar{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\check{y} - \bar{O} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{C}$ў, $\bar{C}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{C}ў} + D^2_{\ddot{e},\bar{C}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук, Довгилевич Е. В., ст.н.сотр., канд. биол.наук, Довгилевич А. В., ст.н.сотр., канд.хим.наук, Щербинкина Е. Н., мл.н.сотр.

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.

Приложение 1

Полнота извлечения пираклостробина из зеленой массы, зерна и масла кукурузы, из семян и масла сои и подсолнечника, из плодов томатов и огурцов, томатного сока, корнеплодов моркови, лука-репки, капусты и клубней картофеля (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено пираклостробина, мг/кг	Обнаружено пираклостробина, мг/кг	Полнота извлечения, %
1	2	3	4
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0387 ± 0,0005	77,4
	0,10	0,0760 ± 0,0006	76,0
	0,20	0,1580 ± 0,0012	79,0
	0,50	0,3841 ± 0,0032	76,8
Зерно кукурузы	0,02	0,0178 ± 0,0001	88,9
	0,04	0,0347 ± 0,0004	86,7
	0,10	0,0883 ± 0,0008	88,3
	0,20	0,1687 ± 0,0023	84,3
Масло кукурузы	0,02	0,0171 ± 0,0002	85,6
	0,04	0,0335 ± 0,0004	83,8
	0,10	0,0878 ± 0,0003	87,8
	0,20	0,1707 ± 0,0007	85,4
Семена сои	0,02	0,0172 ± 0,0001	85,9
	0,04	0,0324 ± 0,0005	81,0
	0,10	0,0845 ± 0,0003	84,5
	0,20	0,1615 ± 0,0020	80,0
Масло сои	0,02	0,0169 ± 0,0001	84,5
	0,04	0,0342 ± 0,0003	85,5
	0,10	0,0840 ± 0,0009	84,0
	0,20	0,1708 ± 0,0004	85,4
Семена подсолнечника	0,02	0,0172 ± 0,0001	85,9
	0,04	0,0344 ± 0,0003	86,0
	0,10	0,0879 ± 0,0008	87,9
	0,20	0,1743 ± 0,0006	87,2
Масло подсолнечника	0,02	0,0155 ± 0,0002	77,4
	0,04	0,0303 ± 0,0003	75,8
	0,10	0,0808 ± 0,0009	80,8
	0,20	0,1496 ± 0,0009	74,8

Продолжение

1	2	3	4
Плоды томатов	0,1	0,0918 ± 0,0008	91,8
	0,2	0,1758 ± 0,0017	87,9
	0,5	0,4548 ± 0,0040	91,0
	1,0	0,8906 ± 0,0184	89,1
Томатный сок	0,1	0,0793 ± 0,0010	79,3
	0,2	0,1598 ± 0,0025	79,9
	0,5	0,4061 ± 0,0045	81,2
	1,0	0,8097 ± 0,0025	81,0
Плоды огурцов	0,1	0,0938 ± 0,0014	93,8
	0,2	0,1799 ± 0,0018	90,0
	0,5	0,4386 ± 0,0063	87,7
	1,0	0,8748 ± 0,0063	87,5
Корнеплоды моркови	0,1	0,0888 ± 0,0009	88,8
	0,2	0,1722 ± 0,0015	86,1
	0,5	0,4307 ± 0,0019	86,1
	1,0	0,8587 ± 0,0119	85,9
Лук-репка	0,1	0,0876 ± 0,0013	87,6
	0,2	0,1613 ± 0,0021	80,6
	0,5	0,4038 ± 0,0024	80,8
	1,0	0,7658 ± 0,0090	76,6
Капуста	0,1	0,0863 ± 0,0014	86,3
	0,2	0,1623 ± 0,0031	81,2
	0,5	0,4159 ± 0,0050	83,2
	1,0	0,8132 ± 0,0242	81,3
Клубни картофеля	0,01	0,0078 ± 0,0001	77,6
	0,02	0,0144 ± 0,0003	71,9
	0,05	0,0426 ± 0,0006	85,2
	0,10	0,0785 ± 0,0009	78,5
Семена рапса	0,02	0,0147 ± 0,0003	73,5
	0,04	0,0288 ± 0,0003	71,9
	0,10	0,0727 ± 0,0018	72,7
	0,20	0,1497 ± 0,0011	74,9
Масло рапса	0,02	0,0165 ± 0,0003	82,3
	0,04	0,0311 ± 0,0006	77,8
	0,10	0,0756 ± 0,0008	75,6
	0,20	0,1479 ± 0,0008	74,0

gost.e-ecolog.ru