Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Сборник методических указаний
МУК 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03**

Выпуск 4

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03

Выпуск 4

ББК 51.21
О 37

О 37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 4—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—254 с.

Настоящий сборник содержит копии оригиналов методических указаний по определению остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды.

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В.Н. Ракитский, проф. Т.В. Юдина); Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К.А. Тимирязева (проф. В.А. Калинин, к.х.н. А.В. Довгилевич); при участии Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (А.П.Веселов). Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Методические указания рекомендовваны к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, академиком РАМН Г.Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ.л.16,0

Тираж 150 экз.

Тиражировано отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора

© Роспотребнадзор, 2007
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

Содержание

Определение остаточных количеств тритосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1437—03 4

Определение остаточных количеств трифлуралина в зеленой массе и зерне зерновых культур, в семенах и масле подсолнечника, сои и рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1438—03 20

Определение остаточных количеств фенпироксимата и его метаболитов в воде, почве, винограде и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1439—03 30

Измерение концентрации фенпироксимата в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1440—03 43

Измерение концентраций флуметсулама и флорасулама в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1441—03 50

Определение остаточных количеств флуметсулама и флорасулама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1442—03 59

Определение остаточных количеств флуазифоп-П-бутил по флуазифоп-П в воде, зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне гороха, семенах и масле сои, подсолнечника, рапса, льна методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1443—03 77

Определение остаточных количеств флутриафола в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы, винограде и яблоках методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1444—03 99

Определение остаточных количеств хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде, яблоках, хлороталонила и его метаболита – SDS 3701 (R 182281) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1445—03 113

Определение остаточных количеств эсфенвалерата в воде водоемов, почве, яблоках, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1446—03 128

Измерение концентраций карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1447—03 139

Определение остаточных количеств диниконазола в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1448—03 146

Измерение концентраций дикамбы в воздухе рабочей зоны газожидкостной и тонкослойной хроматографией: МУК 4.1.1453—03 153

Определению остаточных количеств имазамокса в воде, почве, зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1454—03 164

Определение остаточных количеств клефоксидима в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1455—03 176

Определение остаточных количеств кломазона в воде, почве, зерне, соломе риса, семенах и масле сои хроматографическими методами: МУК 4.1.1456—03 187

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в воде, почве, яблоках и его метаболита крезоксима в воде и почве газохроматографическим методом: МУК 4.1.1457—03 203

Определение остаточных количеств метазахлора в семенах и масле горчицы и рапса газохроматографическим методом: МУК 4.1.1458—03 215

Определение остатков пирипроксифена в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1459—03 223

Определение остаточных количеств тепралоксидима в воде, почве, сахарной свекле и сое методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1460—03 233

Определение остаточных количеств бромуконазола в воде, почве, зерне и зеленой массе зерновых колосовых культур, ягодах черной смородины и винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1467—03 245

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г.ОНИЩЕНКО
24 июня 2003 г.
МУК 4.1. 1458-03
Дата введения: 30 июня 2003 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАЗАХЛОРА В СЕМЕНАХ И МАСЛЕ ГОРЧИЦЫ И РАПСА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

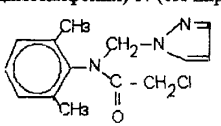
Фирма производитель: БАСФ (Германия)

Торговое название: БУТИЗАН

Действующее вещество: метазахлор

2-хлор-N-(пиразол-1-илметил)ацет-2',6'-ксилидид (ИЮПАК)

2-хлор-N-(2,6-диметилфенил)-N-(1H-пиразол-1-илметил)ацетамид (С.А.)



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{16}ClN_3O$

Молекулярная масса: 277,8

Желтоватое кристаллическое вещество без запаха

Температура плавления: 85°С

Давление паров при 20°С: 0,093 mPa

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 2,13

Растворимость (г/л) при 20°С: ацетон и хлороформ - более 1000, этилацетат - 590, этанол - 200, вода - 0,43.

Стабильно в течение по крайней мере 2 лет хранения при 40° С.

В биологически активных почвах в аэробных условиях метазахлор быстро разрушается: DT_{50} – 1-23 дня.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 2150 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 6810 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс - более 34,5 мг/л воздуха. LC_{50} для рыб 4 - 15 мг/л (96 час)

Метазахлор нетоксичен для пчел, птиц и диких животных.

Гигиенические регламенты применения метазахлора: ОДК в почве- 0,1 мг/кг; ПДК в воде водоемов - 0,002 мг/куб.дм; ПДК в воздухе рабочей зоны - 1,0 мг/куб.м; МДУ в капусте - 0,02 мг/кг.

Область применения препарата:

Метазахлор - системный гербицид, поглощается корнями и гипокотилями растений и подавляет прорастание семян. Применяется для борьбы с однолетними злаковыми и широколистными сорняками, в т.ч. подмаренником цепким, в посевах сои, рапса, картофеля, табака, подсолнечника, капустных культур, лука, чеснока, горчицы, табака при норме расхода 1,0-1,5 кг д.в./га путем довсходового внесения.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Бутизан 400 КС (400 г метазахлора в 1 л препарата) в качестве средства борьбы с сорняками на посевах горчицы и рапса с нормой расхода препарата не более 2,5 л/га (по д.в. не более 1,0 кг/га) и однократной довсходовой обработкой за сезон.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЗАХЛОРА В СЕМЕНАХ И МАСЛЕ ГОРЧИЦЫ И РАПСА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

2.1 Основные положения

2.1.1 Принцип методики

Методика основана на газохроматографическом определении метазахлора с ДПР на неподвижной фазе SE-52 после экстракции его из семян горчицы и рапса водным ацетоном, из масла ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2 Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания горчицы рапса.

2.1.3 Метрологическая характеристика метода

Таблица 1

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20					
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S %	Относит. стандарт отклон. DS, %	Доверительный интервал среднего, %
Семена	0,02	0,02-0,20	84,0	4,2	1,9	84,0 ± 4,0
Масло	0,04	0,04-0,40	83,2	3,9	1,7	83,2 ± 3,6

Таблица 2

Полнота определения метазахлора в модельных матрицах
(n = 5)

Матрица	Внесено метазахлора, мг/кг	Открыто метазахлора, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Семена	0,02	80,6	+/- 2,3
	0,04	84,0	+/- 3,3
	0,10	85,1	+/- 3,9
	0,20	86,1	+/- 1,9
Масло	0,04	81,6	+/- 5,2
	0,08	84,4	+/- 5,7
	0,20	81,9	+/- 2,5
	0,40	85,1	+/- 1,6

2.2 Реактивы, растворы, материалы

Метазахлор с содержанием д.в. 99,5% (БАСФ, Германия)
Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79
Ацетонитрил, ч., ТУ 6-09-3534-82
Вода бидистиллированная, ГОСТ 7602-72
Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78
Натрий сернокислый, безводный, хч., ГОСТ 4166-76
Натрий хлористый, хч., ГОСТ 4233-77
Этилацетат, ГОСТ 22300-76
Элюент N 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан - этилацетат, 90:10, по объему
Элюент N 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан - этилацетат, 80:20, по объему
Силикагель для адсорбционной хроматографии (Вельм, Германия) I степени активности или силикагель КСК (60-100 меш)
Стекловата
Фильтры бумажные, синяя лента, ТУ 6-09-1678
Целит 535 (2-15 мкм) /Серва, Германия/ или аналогичный

2.3 Приборы, аппаратура, посуда
Хроматограф газовый "Цвет-560" с детектором постоянной скорости рекомбинации или другой аналогичного типа
Колонка хроматографическая, стеклянная, 1800х2 мм, неподвижная фаза - 3% SE-52 на Supelcoport (80-100 меш)
Колонка хроматографическая, стеклянная, 1800х2 мм, неподвижная фаза - 5% SE-30 на Инертоне N-AW-DMCS (0,125-0,16 мм)
Шприц для ввода образцов в газовый хроматограф
Весы аналитические типа ВЛР-200, ГОСТ 19401-74
Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75
Встряхиватель механический, ТУ 64-1-1081-73
Гомогенизатор, МРТУ 42-1505-63
Прибор для перегонки при атмосферном давлении
Ротационный испаритель тип ИР-1М, ТУ 25-11-917-76
Баня водяная, ТУ 46-22-603-75
Воронка Бюхнера, ГОСТ 0147-73
Воронки делительные вместимостью 250 мл, ГОСТ 25336-82
Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75
Колба Бунзена, ГОСТ 5614-75
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100, 250 и 500 мл, ГОСТ 9737-70
Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл, ГОСТ

25336-82
Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74
Колбы грушевидные вместимостью 100, 250 и 500 мл, ГОСТ 25336-82
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 5 мл, ГОСТ 10515-75
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 250 и 500 мл, ГОСТ 1770-74

2.4 Отбор проб

Отбор проб производится соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" (N 2051-79 от 21.08.79 г.). Семена и масло горчицы и рапса хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодной комнате при температуре 4°С. Перед анализом семена измельчают на лабораторной мельнице.

2.5 Подготовка к определению

2.5.1 Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители перед началом работы сушат над хлористым кальцием и перегоняют в соответствии с типовыми методиками.

2.5.2 Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3% SE-52 на Supelcoport или 5% SE-30 на Инертоне N-AW-DMCS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250°С в течение 8-10 часов.

2.5.3 Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор метазахлора с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,5%д.в., в гексане в мерной колбе на 100 мл. Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,1 , 0,2 , 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора метазахлора соответствующим последовательным разбавлением гексаном. Все растворы хранят в холодильнике не более одного месяца.

2.5.4 Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл рабочего стандартного раствора метазахлора с концентрацией 0,1 , 0,2 , 0,5 и 1,0 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты

хроматографического пика в мм от концентрации метазахлора в растворе мкг/мл.

2.5.5 Подготовка колонки с силикагелем

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,8 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и приливают около 10 мл гексана. Затем в колонку вносят суспензию 5 г силикагеля в 20 мл гексана. Дают растворителю стечь до верхнегокрая сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 30 мл смеси гексан- этилацетат (90:10, по объему) со скоростью 1-2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

2.6 Описание определения

2.6.1 Экстракция метазахлора

2.6.1.1 Семена. К навеске (10 г) размолотых семян горчицы или рапса приливают 100 мл 50%-ного водного ацетона и суспензию перемешивают в течение 30 минут на аппарате для встряхивания. Добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу на 250 мл. Растительный остаток повторно экстрагируют 50 мл 50%-ного ацетона при встряхивании в течение 20 минут, и суспензию фильтруют. Из объединенного водно-ацетонового экстракта отбирают аликвоту раствора, эквивалентную 5 г растительного материала, и упаривают ее до водной фазы (до объема 25-30 мл) на роторном испарителе при температуре 40°С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.1.2 Масло. Навеску (5 г) масла помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, приливают 50 мл ацетонитрила и эмульсию энергично перемешивают в течение 1 часа на аппарате для встряхивания. Эмульсию центрифугируют 15 минут при 12000 g и отделяют ацетонитрильную фазу. Масло еще дважды экстрагируют ацетонитрилом (50+25мл) , отделяя каждый раз ацетонитрильную фазу после центрифугирования эмульсии. Из объединенного ацетонитрильного экстракта отбирают аликвоту раствора , эквивалентную 2,5 г масла, и упаривают ее досуха на роторном испарителе при температуре 30°С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.2 Очистка экстракта

Водный остаток экстракта семян (из п.2.6.1.1) переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, приливают 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 20 мл гексана. Смесь встряхивают в течение 1 минуты и после ее разделения отделяют органическую фазу. Водную фазу экстрагируют повторно 20 мл гексана. Объединенную органическую фазу высушивают над безводным сульфатом натрия и упаривают на роторном испарителе досуха при температуре 30°С.

Остаток экстракта масла (из п.2.6.1.2) переносят 10 мл смеси ацетонитрил-вода (1:1, по объему) в делительную воронку емкостью 100 мл и метазахлор трижды экстрагируют гексаном порциями по 50 мл при встряхивании. Объединенный гексановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30°С.

2.6.3 Очистка на колонке с силикагелем

Сухой остаток семян или масла (из п. 2.6.2) количественно перенося. тремя 1-мл порциями элюента N 1 (смесь гексан-этилацетат, 90:10, по объему) в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Промывают колонку 50 мл элюента N 1, которые отбрасывают. Метазахлор элюируют 30 мл элюента N 2 (смесь гексан-этилацетат, 80:20, по объму), отбрасывая первые 8 мл и собирая последующие 22 мл в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30°С. Сухой остаток экстракта семян или масла растворяют в 1 мл гексана и анализируют на содержание метазахлора по п. 2.7.

ПРИМЕЧАНИЕ: При использовании новой партии сорбента или растворителей проводится проверка хроматографического поведения метазахлора на колонке с силикагелем.

2.7 Условия хроматографирования

Газовый хроматограф "Цвет-560" с детектором постоянной скорости рекомбинации с пределом детектирования по линдану не выше $1{,}6 \times 10^{-14}$ г/куб.см.

Показания электрометра - 2×10^{9}

Скорость движения ленты самописца - 20 см/час

Колонка стеклянная, спиральная 1800х2 мм; неподвижная фаза -3% SE-52 на Supelcoport (80-100 меш)

Температура испарителя - 260°С, термостата колонки - 200°С, детектора - 300°С

Скорость потока газа-носителя (азот) - 30 мл/мин

Объем вводимой пробы - 2 мкл

Время удерживания метазахлора - 2 мин. 30 сек.

Предел детектирования - 0,2 нг

Линейный диапазон детектирования - 0,2-2 нг

Альтернативная фаза: 5% SE-30 на Инертоне N-AW-DMCS (0,125-0,16 мм); колонка стеклянная 1800х2 мм; температура термостата колонки - 210°С

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют гексаном.

2.8 Обработка результатов анализа

Содержание метазахлора рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \times A \times V}{H_o \times m}, \text{ где}$$

X - содержание метазахлора в пробе, мг/кг ;

H_1 - высота пика образца, мм;

H_o - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора метазахлора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m - масса анализируемой части образца (г) /для семян - 5 г, для масла - 2,5 г/.

3. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4. Разработчики

Дубовая Л.В., науч. сотр.; Назарова Т.А., науч. сотр.;
Микитюк О.Д., ст. науч. сотр.; Макеев А.М., зав. лаб.
ВНИИ фитопатологии, 143050 Московская обл., п/о Большие Вяземы,
тел. 592-92-86

Подпись руки Л.В.Дубовой, Т.Н.Назаровой, О.Д.Микитюка, А.М.Макеева заверяю

Зав. канцелярией ВНИИФ
(Эльцберг Е.Р.)

gost.e-ecolog.ru