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 4.1.1441-03

Дата введения: 30 июня 2003 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций Флуметсулама и Флорасулама в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Фирма производитель: Дау Агросайенсис

Торговое название: Прима, Дерби

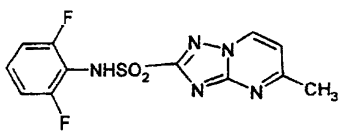
Название действующего вещества по ИСО: Флуметсулам

Синонимы: DE-498

Название действующего вещества по ИЮПАК:

2',6'-дифтор-5-метил-1,2,4-триазоло[1,5-α]пиримидин-2-сульфонамид

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_9F_2N_5S0_2$

Молекулярная масса: 325,9

Химически чистый флуметсулам представляет собой белый порошок со сладковатым запахом

Температура плавления: 235-254°С (с разложением)

Давление паров: 1 x10 $^{-12}$ Па (при 25°С)

Коэффициент распределения октанол-вода lg Kow = -1,21

Растворимость в воде 49,00 мг/л (pH 2,5 (25°С), 5,65 г/л (pH 7,0 (25°С)

Растворимость в органических растворителях (г/л при 20°С): ацетон - 16,0, ацетонитрил - 6,7, диметилформамид - 270,0, метанол - 4,2, октанол - 0,07. тетрагидрофуран - 12,0, циклогексанон - 9,90.

Растворимость в органических растворителях (г/л при 20°С): ацетон – 16,00, ацетонитрил – 6,70, диметилформамид – 270,00, метанол – 4,20, октанол – 0,07, тетрагидрофуран - 12,00, циклогексанон - 9,90.

Константа диссоциации рКа – 4,6.

Гидролитически стабилен.

Подвергается фотолизу в воде DT_{50} - 5-12 месяцев, устойчивость в почве DT_{50} – 3 месяца.

Может присутствовать в воздухе в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Флуметсулам относится к малоопасным соединениям по оральной($ЛД_{50}$ для крыс составляет более 5000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2000 мг/кг) токсичности и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 часа) более 1,2 мг/л) токсичности. Кумулятивные свойства Флуметсулама выражены слабо; не раздражает кожу и слабо раздражает слизистую оболочку глаз. Не проявляет тератогенных (крысы) и мутагененных свойств.

Гигиенические нормативы в России не установлены.

Область применения препарата:

Флуметсулам – гербицид системного действия, проникающий через корни и листья растений и ингибирующий активность ацетолактатсинтазы – ключевого фермента в биосинтезе изолейцина и валина. Рекомендуется для применения на посевах зерновых культур, сои и кукурузы. Хорошо подавляет развитие широколистных сорняков, может использоваться для предпосевной, довсходовой или повсходовой обработок с нормой расхода 3-5 г д.в./га.

Флуметсулам применяется как отдельно, так и в комбинации с другими препаратами (например, трифлуралином, метолахлором, флорасуламом).

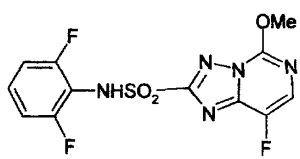
Название действующего вещества по ИСО: Флорасулам

Синонимы : XR-570, XDE-570

Название действующего вещества по ИЮПАК:

N-(2,6-дифторфенил)-8-фтор-5метокси-1,2,4-триазоло[1,5-с]пиримидин-2-сульфонамид

Структурная формула:



Молекулярная масса: 359,3

Эмпирическая формула: $C_{12}H_8F_3N_5SO_3$

Химически чистый Флорасулам представляет собой белый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 193-230^{0}C (с разложением).

Давление паров 1x10^{-5} Па (при 25^{0}C)

Коэффициент распределения октанол-вода: lg K_{ow} = 1,00, K_{ow} = 10(pH 4,0); lgK_{ow} = -1,22 , K_{ow} = 0,0603(pH 7,0); lg K_{ow} = -2,06, K_{ow} = 0,0087(pH 10,0).

Растворимость в воде: 84 мг/л (pH 5,0, 20^{0}C); 6,36 (pH 7,0 20^{0}C); 94,2 г/л (pH 9,0, 20^{0}C); в очищенной воде – 121 мг/л.

Растворим в органических растворителях (г/л при 20°C): ацетон – 123,0, ацетонитрил – 72,1, дихлорметан – 3,75, метанол – 9,81, этилацетат – 15,9, ксилол – 227,0 мг/л, н-гептан – 0,019 мг/л, октанол – 184,0 мг/л. Логарифм константа диссоциации pKa – 4,54.

Может присутствовать в воздухе в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Флорасулам относится к малоопасным соединениям по оральной($ЛД_{50}$ для крыс составляет более 6000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2000 мг/кг) токсичности и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 часа) более 5,0 мг/л) токсичности. Не вызывает покраснения кожных покровов и глаз кроликов.

Гигиенические нормативы в России не установлены.

Область применения.

Флорасулам – гербицид системного действия, проникает в растения через корни и листья, но не проникает в зерно, ингибирует ацетолактатсинтазу – ключевой фермент в пути синтеза лейцина, изолейцина и валина.

В России и странах СНГ проходят регистрационные испытания препараты (суспензионные эмульсии) под кодовыми названиями Дерби (EF-1381, 100,0 г/л Флуметсулама + 75,0 г/л Флорасулама) и Прима (EF-1383, 6,25 г/л Флорасулама + 452,5 г/л этилгексилового эфира 2,4-Д) в качестве гербицидов в посевах зерновых культур с нормой расхода 0,05-0,07 и 0,4-0,6 л/га по препарату соответственно при однократной обработке в фазу кущения.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЛУМЕТСУЛАМА И ФЛОРАСУЛАМА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении веществ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры "синяя лента". Идентификация веществ проводится по времени удерживания, количественное определение - методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративных форм, в том числе этилгексилового эфира 2,4-Д, а также пестицидов, применяемых при возделывании пшеницы.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (P = 0,95)

Число параллельных определений - 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме - 2 нг

Предел обнаружения в воздухе - 0,01 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха)

Диапазон определяемых концентраций - 0,01 - 0,1 мг/м^3

Среднее значение определения - 94,9% (для флуметсулама), 94,6% (для флорасулама).

Стандартное отклонение (S) - 2,41% (для флуметсулама); 1,92% (для флорасулама).

Относительное стандартное отклонение (DS) - 0,99% (для флуметсулама); 0,81% (для флорасулама).

Доверительный интервал среднего - 2,54% (для флуметсулама); 2,08% (для флорасулама).

Суммарная погрешность измерения не превышает 15% .

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, материалы и растворы

Флуметсулам, аналитический стадарт с содержанием д.в. 99,6%, фирма Дау Агросайенсис

Флорасулам, аналитический стадарт с содержанием д.в. 99,2%, фирма Дау Агросайенсис

Ацетон, о.с.ч., ТУ 6-09-3513-86

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии (УФ 210 нм), ТУ 6-09-3534-87

Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над KMO_4, ГОСТ 7602-72

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные, ТУ 6-09-2678-77, предварительно промытые ацетоном.

Калий марганцовокислый, ч.д.а., ГОСТ 20490-75

Кислота *орто*-фосфорная, х.ч., ГОСТ 6552-80

2.3.Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостной Уотерс (США) с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,0025 единиц адсорбции на шкалу или другой аналогичного типа.

Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм.

Микрошприц для жидкостного хроматографа, вместимостью 50-100 мкл

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76 или аналогичный

Весы аналитические типа ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75

Аспирационное устройство типа ЭА-1,ТУ 25-11-1414-78, или аналогичное

Барометр, ТУ 2504-1797-75.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0-55^0С, ГОСТ 215-73Е

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 и 1000 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 10, 250 и 500 мл.

Колбы грушевидные со шлифом, ГОСТ 10394-72, вместимостью 100 мл.

Пробирки центрифужные, ГОСТ 25336-82Е

Стаканы химические, ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Воронки химические, конусные, диаметром 34-40 мм, ГОСТ2533682 Е

Груша резиновая

Фильтродержатели

Стеклянные палочки

2.4.Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны."

Воздух со скоростью 4 л/мин пропускают через фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,01 мг/м^3 следует отобрать 20 л воздуха.

Отобранные пробы можно хранить в холодильнике при температуре 4 - 6^{0}С в течение 10-ти дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Приготовление растворов для жидкостной хроматографии

Используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

2.5.1.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 400 мл ацетонитрила и доливают до метки бидистиллированной водой, содержащей 0,05% об. ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.1.2. Подготовка фазы для растворения образцов и приготовления стандартных растворов

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 400 мл ацетонитрила и доливают до метки бидистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ подвижной фазой в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Стандартные растворы флуметсулама и флорасулама с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г вещества в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Растворы хранятся в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Для приготовления основного стандартного раствора, содержащего по 10 мкг/мл флуметсулама и флорасулама, в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают по 10 мл стандартных растворов веществ с концентрацией 100 мкг/мл и доводят смесью ацетонитрил-вода (40:60) до метки. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим следовательным разбавлением фазой для растворения образцов (п. 2.5.1.2.).

Рабочие стандартные растворы с концентрациями ниже 10 мкг/мл хранят в холодильноке не более 72-х часов.

2.5.4. *Построение градуировочных графиков*

Для построения градуировочных графиков в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного раствора смеси флуметсулама и флорасулама с концентрацией по 0,1; 0,2; 0,0 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочные графики (А и В) зависимости площади хроматографического пика в отн. единицах от концентрации флуметсулама и флорасулама в растворе в мкг/мл.

2.6.Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 5-7 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2 мл фазы для растворения образцов (п. 2.5.1.2.), фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

2.7.Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостной Уотерс (США) с ультрафиолетовым детектором

Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил - вода, содержащая 0,05% об. *орто*-фосфорной кислоты (40:60, по объему)

Скорость потока элюента: 1 мл/мин

Рабочая длина волны: 260 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 мкл

Время выхода флуметсулама: 7,8 - 8,0 мин

флорасулама: 6,4 - 6,6 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют фазой для растворения образцов (п. 2.5.1.2.).

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание флуметсулама и флорасулама рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$\bar{X} = \bar{C}*\bar{W}/\bar{V}$, где

X - содержание флуметсулама (или флорасулама) в пробе воздуха, мг/м^3,

C - концентрация флуметсулама (или флорасулама) в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W - обьем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V - обьем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20^{0}C), дм^3.

3. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4. РАЗРАБОТЧИКИ.

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук, Довгилевич Е.В., ст. н. сотр., канд. биол. наук, Калинина Т.С., ст.н.сотр., канд. с-х. наук, Довгилевич А.В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Устименко Н.В., ст. н. сотр., канд. биол. наук., Орехов Д.А.

Московская сельскохозяйственная академия имени К.А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевский пр., 2, кафедра химических средств защиты растений. Телефон: 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru