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. 1440-03

Дата введения с момента утверждения.

30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по измерению концентрации Фенпироксимата в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

1. Вводная часть

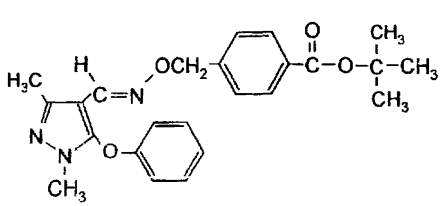
Фирма-производитель: Нихон Нохияку Компани, ЛТД, Япония.

Торговое название: Ортус

Название действующего вещества по ИСО: Фенпироксимат

Название действующего вещества по ИСО: *трет* - бутил (Е)-α-(1,3-диметил-5-феноксипиразол-4-ил-метиленамино -*р*- толуат-окси) метил бензоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{24}H_{27}N_3O_4$.

Молекулярная масса: 421,5.

Химически чистый Фенпироксимат представляет собой белое кристаллическое вещество, без запаха.

Давление паров – 0,0075 мПа (при 25°С).

Температура плавления - 101,1-102,4 °С.

Коэффициент распределения н-октанол-вода: K ow log P =5,01 (20°С).

Растворимость в воде составляет при 25°С - 1,46 х 10^{-2} мг/л.

Растворимость в органических растворителях (г/л при 25°С): дихлорметан- 1307, хлороформ - 1197, ацетон – 150, метанол - 15 г/л.

Краткая гигиеническая характеристика: Фенпироксимат относится к умеренноопасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ /крысы / 245-480 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ /крысы/ свыше 2000 мг/кг) токсичности веществам, но чрезвычайно опасным по ингаляционной ($ЛД_{50}$ /крысы/ 4 ч. 0,33-0,36 мг/л) токсичности. Вызывает очень слабое раздражение кожи и среднее раздражение слизистых оболочек глаз. При хроническом воздействии может оказывать слабое тератогенное действие.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,005 мг/кг/сут;

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,05 мг/$м^3$;

ПДК в воде – 0,001 мг/л;

ОДК в почве – 0,3 мг/кг;

МДУ (мг/кг) в яблоках, винограде – 0,2.

Область применения: Фенпироксимат является контактным акарицидом из группы пиразолов, предназначенным для уничтожения различных видов клещей. Зарегистрирован в России и странах СНГ под торговой маркой Ортус, ск (50 г/л) в качестве акарицида на яблоне с нормой расхода 0,5-0,9 л/га, а также на виноградниках с нормой расхода 0,6-0,9 л/га при 2- кратной обработке.

При определенных условиях может трансформироваться в растениях и объектах окружающей среды с образованием Z- изомера и деметилфенпироксимата.

2. Методика определения Фенпироксимата в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении Фенпироксимата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры "синяя лента". Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании плодовых культур и виноградников (хлор- и фосфорорганические соединения, синтетические пиретроиды, фенилмочевины, тио- и дитиокарбаматы и т.д.).

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (P=0,05)

Число параллельных определений - 6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 1 нг (значение для "Hewlett-Packard HP 1050"); 2 нг (значение для "Милихром-4").

Предел обнаружения в пробе - 0,01 мг/м^3 (при отборе 10 л воздуха)

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

Среднее значение определения – 92,2 %

Стандартное отклонение – 5,33 %

Относительное стандартное отклонение - 2,17%

Доверительный интервал среднего - 5,6%.

Суммарная погрешность измерения не превышает 25%

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, растворы и материалы

Фенпироксимат, х.ч., аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 %.

Ацетонитрил, ч., ТУ 6-09-3534-87.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Хлороформ, Фармакопея СССР.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Фильтры бумажные, ТУ-6-09-1678-86.

2.2.2. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостной хроматограф "Hewlett-Packard HP 1050" с ультрафиолетовым детектором или аналогичный (например, "Beckman Gold System").

Хроматографическая колонка обращенно - фазовая Hypersyl RP-18, размером 200 мм х 4, 6 мм или аналогичная.

Жидкостной хроматограф "Милихром 4" (Россия) с ультрафиолетовым детектором

Колонка аналитическая КАХ-4643, содержащая носитель Separon C18.

Встряхиватель механический, ТУ 64-1-1081-73.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 или аналогичный.

Насос водоструйный, ГОСТ 25336 или вакуумный насос масляный, типа ВН-461-М или аналогичный.

Микрошприцы, ГОСТ 20292-74.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850.

Колбы конические плоскодонный на 100 и 250 мл, с притертыми пробками (шлиф № 29), КПШ-100-29/32 и КПШ-250-29/32, ГОСТ 10394-72.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613

Воронки делительные стеклянные на 100 и 500 мл, ГОСТ 8613.

Колбы круглодонные на шлифах на 250 мл, ГОСТ 25336-83

Концентраторы конические НШ 19, КГУ-100-14/19, ТС, ГОСТ 10394-72.

Колбы грушевидные на шлифах, на 50 и 100 мл, КГУ 50-14/19 и КГУ 100-14/19, ТС, ГОСТ 10394-72.

Пробирки градуированные, стеклянные, на 10 и 25 мл, ГОСТ 1770-74 Е.

Пипетки мерные на 100 мл, ГОСТ 25336-82.

Стаканы стеклянные на 100 мл., ГОСТ 25336-82 Е.

Колбы мерные на 50, 100, 250 и 500 мл, ГОСТ 1770-74 Е.

Фильтры бумажные "синяя лента", ТУ 6-09-2678.

Весы аналитические ВЛР-200 г, ГОСТ 24104-80.

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

Фильтродержатели

2.3. Подготовка к определению

2.3.1. Подготовка растворителей и приготовление подвижных фаз для ВЭЖХ-хроматографии.

2.3.1.1. Метод очистки ацетонитрила.

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентаоксидом фосфора несколько раз, до тех пор, пока ацетонитрил не перестанет окрашиваться. После этого ацетонитрил отгоняют, и перегоняют еще раз над карбонатом калия.

2.3.1.2. Метод очистки гексана

Гексан (1 л) выдерживают 15 часов с концентрированной серной кислотой (0,1 л). Гексан аккуратно декантируют в делительную воронку и трижды промывают: дистиллированной водой, 2%-ным водным раствором гидроксида натрия и снова водой. Осушают гексан гидроксидом калия, после чего перегоняют.

2.3.1.3. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ с обращенной фазой.

Бидистиллят получают с помощью лабораторного бидистиллятора. Для получения подвижной фазы (ВЭЖХ) 750 мл ацетонитрила смешивают с 250 мл бидистиллята (800 мл и 200 мл для "Милихрома"). Полученную фазу тщательно дегазируют путем продувки гелием или вакуумированием в течение 10 мин (до окончания вскипания при встряхивании).

2.3.2. Подготовка хроматографической системы к проведению анализа.

Подготовку хроматографической системы проводят согласно заводской инструкции по эксплуатации хроматографа.

2.3.3. Приготовление стандартных растворов

На аналитических весах взвешивают 10 мг фенпироксимата в колбу на 100 мл. Навеску растворяют в очищенном ацетонитриле и доводят объем до метки.

Полученный раствор с концентрацией 0,1 мг/мл (стандартный раствор № 1) хранят в холодильнике в течение 1 месяца.

Непосредственно перед анализом готовят серийные разведения стандартных растворов с концентрацией 2, 1, 0,5 и 0,1мкг/мл. Для этого из стандартного раствора с концентрацией 100 мкг/мл (стандартные растворы № 1и № 2) отбирают 2 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки ацетонитрилом и тщательно перемешивают. Затем бинарными разведениями получают стандартные растворы с требуемой концентрацией.

Вводят в хроматограф по 10 мкл каждого раствора, измеряют высоты пиков и строят график зависимости высоты пика от концентрации анализируемого вещества.

2.4. Отбор проб

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

Воздух со скоростью 5 л/мин пропускают через фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

2.5. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой измельчают ножницами, помещают в колбу емкостью 100 мл и экстрагируют 50 мл гексана в течение 1 часа. Экстракт отфильтровывают, навеску фильтра вновь экстрагируют 50 мл гексана.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе досуха, при температуре водяной бани 40 °С. Остаток растворяют в 1 мл перегнанного ацетонитрила и хроматографируют.

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов

2.6.1. Жидкостной хроматограф "Hewlett-Packard HP 1050" или аналогичный.

Детектор ультрафиолетовый, длина волны 258 нм.

Подвижная фаза: ацетонитрил/вода (75:25).

Скорость потока – 1,5 мкл/мин.

Объем дозирования – 10 мкл.

Чувствительность детектора – 2,000 aufs.

Показания атенюатора – 2^2.

Скорость протяжки ленты – 0,2 мм/мин.

Линейный диапазон – 1-60 нг/колонку.

Время удерживания фенпироксимата – 9,8 – 10,0 мин.

Хроматограф "Милихром 4".

Колонка обращенно-фазовая КАХ-4643

Детектор ультрафиолетовый, длина волны 258 нм.

Подвижная фаза: ацетонитрил/вода (80:20).

Скорость потока – 50 мкл/мин.

Объем дозирования – 10 мкл.

Чувствительность детектора – 0,002 ед.оп.

Масштаб регистрации – 0,08

Чувствительность самописца –0,1 V.

Скорость протяжки ленты – 0,2 мм/мин.

Линейный диапазон – 2-60 нг/колонку.

Объем удерживания фенпироксимата – 590 мкл (11,8 мин).

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы с концентрацией больше, чем 5 мкг/мл (по стандартному раствору) разбавляют ацетонитрилом.

2.6.2. Обработка результатов анализа.

Содержание Фенпироксимата рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{Mst * Hob * Vob}{Hst * Vин * Мн},$$

где X - содержание Фенпироксимата в пробе воздуха, мг/м^3;

Mst – количество стандарта, введенного в хроматограф, нг;

Hob – высота пика вещества в образце, мм;

Hst - высота пика вещества в стандарте, мм;

Vob – объем образца, подготовленного для хроматографирования, мл;

Vин – объем образца, введенного в хроматограф, мкл;

Мн – масса навески, взятой для анализа (100 л для воздуха)

3. Требования техники безопасности.

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

4. Разработчики

А.В. Чигрин, главный специалист контрольно-токсикологической лаборатории "Краснодарская", кандидат биологических наук; Т.Ю. Тимофеева, химик-аналитик контрольно-токсикологической лаборатории "Краснодарская".

Телефон: 8-61-224-48-67.

В.А. Калинин, профессор, профессор, канд. с.-х.. наук.

Московская сельскохозяйственная академия имени К.А. Тимирязева, Испытательная лаборатория пищевой и сельскохозяйственной продукции, Кафедра химических средств защиты растений.

127550, Москва, Тимирязевский пр., 2.

Телефон: (095) 976-02-20.

gost.e-ecolog.ru