**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе и зерне гороха, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3208—14**

Издание официальное

**Москва • 2015**

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе и зерне гороха, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3208—14**

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе и зерне гороха, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—24 с.

ISBN 978—5—7508—1392—6

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Е. В. Довгилевич, А. В. Довгилевич, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 июня 2014 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 30 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.23**

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 16.06.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 1,39

Тираж 150 экз. Заказ 44

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 8(495)952-50-89

**© Роспотребнадзор, 2015**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015**

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
30 июля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе и зерне гороха, в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3208—14

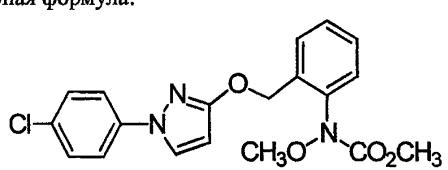
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.00282-2008/0188.19.12.13 от 19.12.2013.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе гороха и ботве сахарной свеклы в диапазоне 0,2—2,0 мг/кг, в зерне гороха и корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: пираклостробин.

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

Структурная формула:



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

Молекулярная масса: 387,8.

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 – 0,5; кукуруза (зерно, масло), соя (масло) – 0,02 мг/кг; соя (бобы) – 0,05 мг/кг.

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

## 1. Погрешность измерения

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), $\pm \delta$, % $P = 0,95$ | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$, % | Предел повторяемости, $r$, % | Предел воспроизводимости, $R$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Зеленая масса гороха | 0,2—2,0 вкл. | 25 | 1,70 | 4,73 | 6,62 |
| Зерно гороха | 0,1—1,0 вкл. | 25 | 1,59 | 4,42 | 6,19 |
| Ботва сахарной свеклы | 0,2—2,0 вкл. | 25 | 1,61 | 4,48 | 6,27 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,1—1,0 вкл. | 25 | 1,44 | 4,00 | 5,61 |

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 гороха | 0,2 | 0,2—2,0 | 72,69 | 1,97 | 0,67 |
| Зерно гороха | 0,1 | 0,1—1,0 | 86,37 | 1,50 | 0,61 |
| Ботва сахарной свеклы | 0,2 | 0,2—2,0 | 81,18 | 4,07 | 1,55 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,1 | 0,1—1,0 | 88,28 | 1,98 | 0,82 |

## 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 и на концентрирующих патронах № 1.

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 класса точности по ГОСТ Р 53228—08 – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г | |
| Весы лабораторные общего назначения класса точности по ГОСТ Р 53228—08 – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г | |
| 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 с диапазоном измерения 0…14 pH; ± 1 999 мВ | |
| Хроматографическая система, включающая:<br>– хроматограф жидкостный с диодно-матричным детектором, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$ для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему;<br>– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хромато- | |

| | |
|---|---|
| грамм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ | |
| Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |

**Примечание.** Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Пираклостробин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,9 % | CAS 175013-18-0 |
| 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 | 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 для твердофазной экстракции со слабоосновным сорбентом с размером частиц 63—200 мкм с привитыми аминогруппами (объем – 1 $см^3$, масса сорбента – 0,6 г) (патрон № 1) | ТУ 4215-002-05451931—94 |
| Натрий серно-кислый, безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233—77 |
| Натрий углекислый, кислый, хч | ГОСТ 4201—79 |

**Примечание.** Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.3. Вспомогательные устройства и материалы*

| | |
|---|---|
| Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами | ГОСТ 25336—82 |
| Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с | |

| | |
|---|---|
| максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту | |
| Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$ | |
| Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$ | |
| 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 вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С | |
| Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 и 4 000 $см^3$ ТС | ТУ 92-891.029—91 |
| Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18 | |
| Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс, с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин | |
| Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8 | |
| 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, низкой плотности | ТУ 6-09-1678—86 |
| Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм | |
| Шприц инъекционный многократного применения объемом 10 $см^3$ | ГОСТ 22967—90 |

**Примечание:** Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими 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—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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—91.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие 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 № 1 и колонки с окисью алюминия для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах № 1 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 рабочих растворов*

*7.2.2.1. Приготовление 5 %-го раствора гидрокарбоната натрия.*

В мерную колбу на 1 000 см$^3$ переносят 50 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 см$^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

*7.2.3. Приготовление градуировочных растворов*

*7.2.3.1. 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.

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

*7.2.3.3. 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 смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 3 ис-

пользуется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.4. 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 смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.5. 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 смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.6. 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 смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.7. Стандартные растворы с концентрацией пираклостробина 10; 5,0; 2,0 и 1,0 мкг/см$^3$ для внесения в контрольные образцы.*

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 10; 5,0; 2,0 и 1,0 мкг/см$^3$ и используют эти растворы с целью внесения в контрольные образцы. 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 10 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. 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$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 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 концентрирующих патронов № 1 для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения пираклостробина на них с использованием органических растворителей*

#### *7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 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 № 1 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.

#### *7.5.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на концентрирующих патронах № 1*

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 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 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

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

Изучение поведения пираклостробина на концентрирующих патронах № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

### *7.6. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения пираклостробина на них с использованием водно-органических смесей*

#### *7.6.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 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 № 1 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.

#### *7.6.2. Проверка хроматографического поведения пираклостробина на концентрирующих патронах № 1*

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 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 № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

### *7.7. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии*

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 0,5 $см^3$/мин 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», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—11 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб» и ГОСТ Р 52647—06 «Свекла сахарная. ТУ»

Отобранные пробы зерна гороха подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы зеленой массы гороха и ботвы сахарной свеклы, а также корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

## 9. Выполнение определения

### *9.1. Ботва сахарной свеклы*

#### *9.1.1. Экстракция*

Образец измельченной ботвы сахарной свеклы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ 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 низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ 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.

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

*9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1 с использованием органических растворителей*

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, 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, выпа-

ривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.2. Корнеплоды сахарной свеклы*

#### *9.2.1. Экстракция*

Образец измельченных корнеплодов сахарной свеклы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ 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 низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ 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.

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 п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.3. Зерно гороха*

#### *9.3.1. Экстракция*

Образец измельченного зерна гороха 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 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. Экстракты объе-

диняют в концентраторе объемом 250 см$^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

*9.3.2. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия*

Сухой остаток 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 растворяют в 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.4. Зеленая масса гороха*

*9.4.1. Экстракция*

Образец измельченной зеленой массы гороха массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см$^3$, прибавляют 50 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 низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 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 п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и по п. 9.3.2 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия».

*9.4.2. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1 с использованием водно-органических смесей*

Сухой остаток растворяют в 1 см$^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см$^3$ воды, перемешивают и вносят на

патрон, подготовленный по п. 7.6.1. 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.

Сухой остаток растворяют в 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 10 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.5. Условия хроматографирования*

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф жидкостный с диодно-матричным детектором, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером с дозирующим объемом от 0,1 до 100,0 мм$^3$ для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–уксусная кислота (конц.) в соотношении 600 : 300 : 1.

Длина волны: 270 нм.

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

Объем вводимой пробы: 10 мм$^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

## 10. Обработка результатов

Содержание пираклостробина в пробах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P$$, 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:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \text{ где} \qquad (1)$$

$X_1, X_2$ – результаты параллельных определений, мг/кг или мг/дм$^3$;
$r$ – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

$\delta$ – 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—02 «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 при окончании 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:

$$A = \frac{(X - C)\cdot 100}{C} \leq 1{,}77, \text{ где}$$

$X$ – концентрация пираклостробина контрольного измерения, мкг/см$^3$;

С – известная концентрация градуировочного раствора пираклостробина в смеси ацетонитрила с водой, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см$^3$;

1,77 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения ($A$) превышает 1,77 %, 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:

$$C_д = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – 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:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости ($R$):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

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

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

Приложение 1

**Полнота извлечения пираклостробина из зеленой массы и зерна гороха, из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы**
(5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

| Среда | Внесено пираклостробина, мг/кг | Обнаружено пираклостробина, мг/кг | Полнота извлечения, % |
|---|---|---|---|
| Зеленая масса гороха | 0,2 | 0,1460 ± 0,0027 | 73,0 |
| | 0,4 | 0,2862 ± 0,0053 | 71,6 |
| | 1,0 | 0,7413 ± 0,0132 | 74,1 |
| | 2,0 | 1,4404 ± 0,0304 | 72,0 |
| Зерно гороха | 0,1 | 0,0862 ± 0,0012 | 86,2 |
| | 0,2 | 0,1715 ± 0,0024 | 85,7 |
| | 0,5 | 0,4286 ± 0,0040 | 85,7 |
| | 1,0 | 0,8787 ± 0,0173 | 87,9 |
| Ботва сахарной свеклы | 0,2 | 0,1522 ± 0,0018 | 76,1 |
| | 0,4 | 0,3285 ± 0,0048 | 82,1 |
| | 1,0 | 0,8190 ± 0,0164 | 81,9 |
| | 2,0 | 1,6913 ± 0,0185 | 84,6 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,1 | 0,0859 ± 0,0015 | 85,9 |
| | 0,2 | 0,1784 ± 0,0028 | 89,2 |
| | 0,5 | 0,4482 ± 0,0045 | 89,6 |
| | 1,0 | 0,8831 ± 0,0106 | 88,3 |

gost.e-ecolog.ru