Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2048—4.1.2061—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 148с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств сульфометурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2048-06.....4
2. Методические указания по измерению концентраций глифосата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2049-06.....17
3. Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2050-06.....28
4. Методические указания по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2051-06.....35
5. Определение остаточных количеств метальдегида в воде, почве, овощах (капуста, салат, Китайская капуста, шпинат, редис и др.), фруктах (яблоки, сливы и др.), ягодах (земляника, смородина и др.) и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2052-06.....44
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2053-06.....58
7. Методические указания по определению остаточных количеств Прохлораза в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2054-06.....67
8. Методические указания по определению остаточных количеств флудиоксонила в зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2055-06.....80
9. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2056-06.....91
10. Методические указания по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2057-06.....101
11. Методические указания по определению остаточных количеств флуазифоп-п-бутила в семенах и масле рапса, подсолнечника, зерне и масле сои, зерне гороха и луке по основному метаболиту флуазифоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2058-06.....109
12. Методические указания по определению остаточных количеств прометрина в семенах и масле подсолнечника и сои, зерне и масле кукурузы, зерне гороха, клубнях картофеля и корнеплодах моркови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2059-06.....117
13. Методические указания по определению остаточных количеств никосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2060-06.....126
14. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2061-06.....137

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей
и благополучия населения
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации

_____ Г.Г. ОНИЩЕНКО
2006 г.

МУК 4.1.2[illegible]06
Дата введения: с 1 мая 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ОКСИФЛУОРФЕНА В СЕМЕНАХ И МАСЛЕ ПОДСОЛНЕЧНИКА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

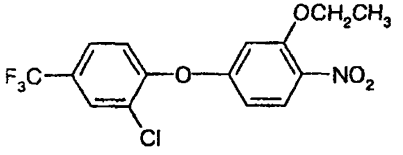
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в семенах и масле подсолнечника массовой концентрации Оксифлуорфена в диапазоне 0.05 - 0.5 мг/кг.

Оксифлуорфен - действующее вещество препарата Гоал 2Е, КЭ. 240 г/л; фирма - производитель – Дау АгроСайенсес (США);

Название действующего вещества по ИСО: Оксифлуорфен.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-хлор-1-(3-этокси-4-нитрофенокси)-4-трифторметил бензол.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$

Молекулярная масса: 361.7.

Физическое состояние химического материала – кристаллический порошок красно-коричневого цвета.

Давление насыщенного пара: $2,0 \times 10^{-6}$ Па при 25°С.

Температура плавления: 85 – 90°С.

Плотность при 73°С: 1,35.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: $K_{ow} \log P = 4,47$ (20°С).

Растворимость в воде: 0,116 мг/л при 25°С.

Растворимость в органических растворителях (г/100 г при 25°С): ацетон – 72.5, хлороформ – 50-55, хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Гидролитически стабилен, не существенный гидролиз в 28 дней при pH 5-9 (25^0С).

Период полураспада в почве: $ДТ_{50}$ – 292 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Оксифлуорфен относится к веществам мало опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы > 5000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ кролики > 10000 мг/кг) токсичности, но умеренно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы > 5400 мг/м^3).

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,003мг/кг/сутки; МДУ в семенах и масле подсолнечника – 0.2 мг/кг.

Область применения препарата: Оксифлуорфен – селективный контактный гербицид. Используется для борьбы с однолетними широколиственными сорняками посевах подсолнечника, лука, яблоневых садах и плантациях цитрусовых культур путем опрыскивания по всходам сорняков при нормах расхода 0,25 – 2 кг д.в./га.

В России зарегистрирован препарат Гоал 2Е, КЭ. 240 г/л фирмы Дау Агросаенсес для применения на подсолнечнике с нормой расхода 0,8 – 1,0 л/га, одноразовое внесение до всходов культуры.

2. Методика определения остаточных количеств Оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

2.1. Метрологическая характеристика метода.

Семена подсолнечника

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05 - 0,5 мг/кг

Среднее значение извлечения: 93,6%

Стандартное отклонение: 1,80%

Доверительный интервал среднего результата: ± 0,84%

Масло подсолнечника

Предел обнаружения: 0,1 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,1 – 1,0 мг/кг

Среднее значение извлечения: 90,8%

Стандартное отклонение: 3,52%

Доверительный интервал среднего результата: ± 1,65%

Таблица

Доверительный интервал и полнота определения Оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника (P = 0,95, n = 6 по каждой концентрации).

Среда	Добавлено Оксифлуорфена, мг/кг	Обнаружено Оксифлуорфена, мг/кг	Доверительный интервал, ±	Полнота определения, %
Семена	0,05	0,0469	0,0009	93,8
	0,1	0,0937	0,0026	93,7
	0,2	0,1839	0,0019	91,9
	0,5	0,4746	0,0108	94,9
Масло	0,1	0,091	0,0025	91,8
	0,4	0,178	0,0051	89,2
	0,2	0,351	0,0190	87,9
	1,0	0,941	0,0335	94,1

2.2. Принцип метода.

Метод основан на определении Оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после его экстракции из проб органическим растворителем, очистки экстракта путем перераспределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями, а затем концентрированной серной кислотой.

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

2.3. Избирательность метода.

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

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

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

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г, ГОСТ 19491-74.

Колбы мерные на 25, 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 мкл, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1; 2,0; 5,0; 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД.

Цилиндры мерные на 25, 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Оксифлуорфен, аналитический стандарт с содержанием не менее 99,7 % д.в., фирмы ДауАгросайенсес.

Ацетон, ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Ацетонитрил, ч.д.а., ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ-51-940-80.

Кислота серная концентрированная, ГОСТ 14262-78.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая, "Серьга", ТУ 3.836.008 или аналогичная.

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

Воронки делительные 250 мл, ГОСТ 25336-82Е.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Встряхиватель механический ТУ 64-1-1081-73.

Испаритель ротационный вакуумный R-114 с водяной баней B-461 фирмы Buchi, Швейцария

Виалы с тефлоновыми прокладками емкостью 40 мл, кат. № Z 27,702-9, фирма Aldrich.

Колбы конические плоскодонные на 250 мл, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-5 , 5 % фенил- и 95 % метилсиликон (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм фирмы Хьюлетт Паккард.

Концентраторы грушевидные (конические) 250 мл, ГОСТ 10394-72.

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

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.

Центрифуга, MPW-350e с набором полипропиленовых банок.

Допускается применение хроматографических колонок и другого 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики хроматографа.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшими количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор Оксифлуорфена для градуировки (концентрация 1000 мкг/см^3).

Взвешивают на аналитических весах 100 мг Оксифлуорфена в мерной колбе на 100 мл, растворяют навеску в н-гексане и доводят объем до метки н-гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор №1 можно хранить в холодильнике в течение 6 месяцев.

Растворы № 2 - 5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.2.2. Рабочие растворы №№ 2 - 5 Оксифлуорфена для градуировки (концентрация 0,025 - 0,25 мкг/см^3).

Для калибровки прибора при определение остаточных количеств Оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом последовательного разбавления в н-гексане готовят

рабочие растворы №№ 2 – 5 Оксифлуорфена с концентрациями: 0,25; 0,1; 0,05 и 0,025 мкг/мл.

При постановке метода в лаборатории для внесения в образцы семян подсолнечника аналогичным образом готовят стандартные растворы Оксифлуорфена в ацетоне с концентрациями в диапазоне 0,5 – 5,0 мкг/мл.

Растворы хранятся в холодильнике не более месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Оксифлуорфена в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В испаритель хроматографа, подготовленного к измерению согласно инструкции к прибору и капиллярной колонке, вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор проб

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).

Пробы семян и масла подсолнечника анализируют в день отбора. Для длительного хранения пробы семян подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света и хранят в бумажной или тканевой упаковке в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов. Пробы масла подсолнечника хранят в плотно закрытой таре в холодильнике при температуре +4°С.

Перед анализом пробы семян подсолнечника измельчают на лабораторной мельнице.

9. Выполнение определения

9.1. Семена подсолнечника.

9.1.1. Экстракция

Навеску 10 г измельченных семян подсолнечника помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетона и помещают в УЗВ на 10 минут, затем встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. Экстракт центрифугируют 10 минут при 4000 об./мин. Супернатант фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетона, встряхивая

смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Остаток в концентраторе растворяют в 30 мл гексана и переносят в делительную воронку, добавляют в концентратор 100 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в ту же делительную воронку. Добавляют в воронку 5 г хлорида натрия и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают делительную воронку и экстрагируют Оксифлуорфен ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

Остаток в концентраторе растворяют в 50 мл гексана и переносят в делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь в течение 2 минут. После полного разделения слоёв, нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор. Оксифлуорфен экстрагируют из гексана еще два раза, используя для этого каждый раз 30 мл ацетонитрила. Объединённый ацетонитрильный экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С.

9.1.3. Очистка пробы концентрированной серной кислотой.

Внимание! Осторожно, работу следует проводить в вытяжном шкафу!

Сухой остаток в концентраторе переносят в виалу двумя порциями гексана по 5 мл. Добавляют в виалу 1 мл концентрированной серной кислоты и плотно закрывают крышкой. Смесь встряхивают и оставляют на 10 минут. Далее, в виалу добавляют 10 мл дистиллированной воды (**Внимание! Осторожно, возможно разбрызгивание раствора и разогрев посуды!**), смесь аккуратно встряхивают. После разделения фаз из верхнего гексанового слоя аликвоту 5 мл переносят в концентратор и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С.

Остаток в колбе, растворяют 10 $см^3$ гексана и анализируют на содержание Оксифлуорфен по п. 9.3.

9.2. Масло подсолнечника.

9.2.1. Экстракция

Навеску 5 г масла растворяют в 50 мл гексана и переносят в делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь в течение 2 ми-

нут. После полного разделения слоёв, нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор. Оксифлуорфен экстрагируют из гексана еще два раза, используя для этого каждый раз 30 мл ацетонитрила. Объединённыйо ацетонитрильный экстракт упаривают до капель масла в концентраторе на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С.

Далее проводят очистку масла от коэкстрактивных веществ, как указано в пункте 9.1.3

9.3. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3

Капиллярная кварцевая колонка HP-5 (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 300^{0}С, испарителя – 260^{0}С, программированный нагрев колонки с 220^{0}С (выдержка 2 минуты) по 5 град/мин до 240^{0}С (выдержка 9 минут).

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 18 см/с, давление 91,66 кПа.

Газ 2 (гелий) – 100 мл/мин: расход 0,5 мл/мин; сброс 1:200.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 40 мл/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Абсолютное время удерживания Оксифлуорфена - 6 мин 12 сек. ± 2%.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,025 - 0,25 нг.

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

Образцы, дающие пики больше, чем градуировочный раствор с концентрацией Оксифлуорфена 0,25 мкг/мл соответственно разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание Оксифлуорфена рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где X - содержание Оксифлуорфена в пробе, мг/кг;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мВ;

Sпр - высота (площадь) пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Оксифлуорфена в аналитическом стандарте, %.

Альтернативная обработка результатов.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук, Калинина Т.С.., ст.н.сотр., канд. с-х. наук, Рыбакова О.И., науч. сотр., Третьякова О.А., инженер.

Российский государственный аграрный университет- МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru