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

Г.Г. Онищенко
МУК 4.1.
« 10 » апреля 2006 г.

Дата введения: с 1 мая 2006

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

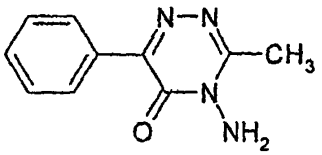
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАМИТРОНА В БОТВЕ И КОРНЕПЛОДАХ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в ботве и корнеплодах сахарной свеклы массовой концентрации Метамитрона в диапазоне 0,03 - 0,5 мг/кг.

Метамитрон - действующее вещество препарата Голтикс; СП, 700 г/кг, фирма - производитель: Мактешим Аган (Израиль);

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-амино-3-метил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{10}N_4O_2$;

молекулярная масса: 202,2;

агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

цвет, запах: бесцветный, без запаха;

температура плавления: 166,6 °С;

летучесть (давление паров): 8,6 $\times 10^{-4}$ mPa (при 20°C) и 2×10^{-4} mPa (при 25°C).

растворимость в воде при 20 ^{0}C: 1,7 г/л; растворимость в органических растворителях: дихлорметане – 30-50; циклогексане – 10-50; изопропаноле – 5,7; толуоле – 2,8; гексане - <0,1; метаноле – 23; этаноле – 1,1; хлороформе – 29 г/л при 20°C.

Метамитрон стабилен в кислой среде, быстро гидролизуется сильными щелочами (pH>10); DT_{50} (при 22°C) – 410 дней (pH 4), 740 часов (pH 7), 230 часов (pH 9).

коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 ^{0}C: Kow logP=0,83.

Очень быстро разлагается в воде водоемов и почве.

Краткая гигиеническая характеристика:

Метамитрон относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 2000 и мышей – 1450 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс >4000 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности ($ЛС_{50}$ для крыс 330 мг/м^3).

Не раздражает кожу и слизистую оболочку глаз.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,025 мг/кг/сут.

МДУ в сахарной и столовой свекле – 0,03 мг/кг.

Область применения:

Метамитрон – избирательный системный гербицид, ингибирует фотосинтез. В растения проникает через корни, но может проступать и через листья. Препарат на основе Метамитрона фирмы Мактешим Аган - Голтикс; СП, 700 г/кг - применяется для борьбы с однолетними двудольными сорняками при возделывании сахарной, столовой и кормовой свеклы при нормах расхода 1,5-2 кг/га путем опрыскивания почвы до посева (с заделкой), до всходов или в фазу 1-2-х настоящих листьев культуры.

Рекомендовано совместное использование с другими гербицидами, применяемыми в посевах свеклы, в том числе с метолахлором и фенмедифамом.

1. Метрологическая характеристика метода.

Ботва сахарной свеклы

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05- 0,50 мг/кг

Среднее значение извлечения: 81%

Стандартное отклонение: 1,4%

Доверительный интервал среднего результата: ± 0,83%

Корнеплоды сахарно свеклы

Предел обнаружения: 0,03 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,03- 0,30 мг/кг

Среднее значение извлечения: 82%

Стандартное отклонение: 2,1%

Доверительный интервал среднего результата: ± 1,2%

Таблица

Полнота извлечения Метамитрона из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы

(6 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Предел обнаружения, мг / кг (л)	Среднее значение определения, мкг / кг (л)	*Полнота определения, %*	*Стандартное отклонение SD, %*	Доверительный интервал среднего результата ± SE, %
Ботва				
0,05	0,0412	82,4	1,61	0,0018
0,10	0,0808	81,9	1,91	0,0043
0,25	0,2020	80,8	1,89	0,0110
0,50	0,4062	81,2	1,68	0,0190
Корнеплоды				
0,03	0,0242	80,7	1,44	0,0010
0,06	0,0508	84,7	2,31	0,0033
0,15	0,1215	81,0	3,47	0,0120
0,30	0,2477	82,6	2,44	0,0170

2. Метод измерений

Метод основан на извлечении Метамитрона из ботвы и корнеплодов сахарной свеклы ацетонитрилом, переэкстракции в хлористый метилен, очистке полученного экстракта от мешающих анализу веществ на колонке, заполненной Флоризилом, и окончательным определением Метамитрона методом ГЖХ с использованием термоионного детектора.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы в присутствии других пестицидов.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с термоионным детектором на азот (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Весы лабораторные технические ВЛТК-500 ГОСТ 7328;

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74;

Микрошприцы вместимостью 10 мкл, Гамильтон;

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

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Метамитрона с содержанием 99,5% д.в., ГСО 7659-99;

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

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

Метилен хлористый, ч., ГОСТ 19433-88.

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

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 - 80 меш, фирма Мерк.

Стандартный раствор Метамитрона в ацетоне - 1 мг/мл (хранить в холодильнике, срок годности 120 сут).

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73;

Банки с крышками для экстракции на 250 мл, полипропилен, кат.№3120-0250, NALGENE.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75;

Воронки делительные на 250 мл, ГОСТ 10054-75;

Вакуумный ротационный испаритель МР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B 461;

Колбы грушевидные (концентраторы), ГОСТ 10394-74;

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

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая DB-1701 (14% цианопропилфенилмиликона + 86% метилсиликона), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

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

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±5)^{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

7.1. Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстрактов ботвы и корнеплодов сахарной свеклы.

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. За день до очистки экстракта колонку промывают последовательно 20 мл ацетона и 10 мл гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.2. Проверка хроматографического поведения Метамитрона на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Метамитрона на колонке. В концентратор вносят 2 мл стандартного раствора Метамитрона с концентрацией 3 мкг/мл, добавляют 8 мл гексана, перемешивают содержимое концентратора и наносят на колонку. Промывают колонку 15 мл гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 мл смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 мл смеси гексан:ацетон – 2:3, отбирая последовательно по 5 мл элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 2 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мкл. По результатам обнаружения Метамитрона в каждой фракции определяют объем смеси гексан:ацетон-2:3, необходимый для полного вымывания Метамитрона.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения Метамитрона следует проводить обязательно при постановке методики и /или получении новой партии Флоризила, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

7.3. Приготовление рабочих растворов

<u>7.3.1. Приготовление 2% раствора хлористого натрия.</u>

20 г хлористого натрия вносят в мерную колбу на 1л, добавляют 600-700 мл бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

50 мг Метамитрона (аналитического стандарта) взвешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/ $см^3$). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Метамитрона с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 мкг/ $см^3$, которые могут храниться в холодильнике не более 30 сут.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Метамитрона в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 мкг/ $см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор и хранение 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 г.

Пробы ботвы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0-4 ^{0}С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранятся в морозильной камере при температуре -18^{0}С.

9. Выполнение определения

9.1. Ботва и корнеплоды сахарной свеклы.

9.1.1. Экстракция гербицида из анализируемой пробы

Навеску измельченной ботвы и корнеплодов сахарной свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовые банки объемом 250 мл, заливают 70 мл (для ботвы) или 50 мл (для корнеплодов) ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. Экстракт отфильтровывают через воронку с бумажным фильтром в концентратор емкостью 250 мл. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 мл ацетонитрила и встряхивая смесь в течение 15 мин.

Экстракты отфильтровывают и объединяют в концентраторе. Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{0}С до водного

остатка. **(Выпаривание проводить осторожно, так как возможно вспенивание ацетонитрила).**

Добавляют в концентратор 5 мл ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, приливают 50 мл 2% раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое, и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Приливают в делительную воронку 50 мл хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 1-2 минут. После разделения слоев нижний слой хлористого метилена сливают в концентратор емкостью 250 мл через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 мл хлористого метилена. Экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

9.1.2. Очистка экстракта на набивной колонке, заполненной Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 мл ацетона, добавляют 8 мл гексана, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и наносят на колонку с Флоризилом. Промывают колонку 15 мл гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 мл смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 15 мл смеси гексан : ацетон – 2:3, собирая элюент в концентратор, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток растворяют в 2 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мкл.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый "Кристалл 2000м" с термоионным детектором на азот (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка DB-1701 (14% цианопропилфенил – 86% метил), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 180°С, выдержка - 4 мин; нагрев колонки по 25°С/мин., до 270°С; выдержка 5 мин.

Продувка детектора после анализа азотом - 65 мл/мин в течение 3 минут с нагревом колонки до 280°С.

Температура испарителя – 280°С, детектора – 370°С.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Splitless.

Газ 1 – гелий, линейная скорость – 23 см/сек, давление на входе – 32,84 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1,0 мл/мин; сброс 1:60.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 мл/мин.

Расход водорода – 16 мл/мин, воздуха – 180 мл/мин.

Абсолютное время удерживания Метамитрона - 8 мин 49 сек.

Минимально детектируемое количество Метамирона в анализируемом объеме – 0,3 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,3 – 5,0 нг.

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Метамитрона 5,0 мкг/мл соответственно, разбавляют.

Количественное определение Метамитрона проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Метамитрона с концентрацией 0,03 – 5,0 мкг/мл.

10. Обработка результатов анализа

Для определения содержания Метамитрона в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

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

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

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Метамитрона в аналитическом стандарте, %.

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., Калинина Т.С.

Российский государственный аграрный университет- МСХА имени К.А. Тимирязева.

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