Государственное
санитарно-эпидемиологическое
нормирование
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 4.1.1025—1026—01
МУК 4.1.1130—1152—02
МУК 4.1.1154—1165—02

Выпуск 1

МОСКВА
2004

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 4.1.1025—1026—01;
МУК 4.1.1130—02—4.1.1152—02;
МУК 4.1.1154—02—4.1.1165—02

Выпуск 1

ББК 51.23
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава Росси, 2004.—352 с.

ISBN 5—7508—0491—7

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (чл.-корр. РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин, к. хим. н. Довгилевич А. В.); Всероссийским НИИ фитопатологии (А. М. Макеев и др.); Всероссийским НИИ защиты растений (В. И. Долженко и др.); Санкт-Петербургским НИИ лесного хозяйства (Маслаков С. Е., Л. В. Григорьева и др.), при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Минздраве России.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0491—7

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Измерение концентраций Ципродинила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1025—01 5
Определение остаточных количеств Ципродинила в воде, почве, яблоках, грушах и косточковых методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1026—01 13
Определение остаточных количеств Ацетамиприда в воде, почве, огурцах, томатах, клубнях и ботве картофеля, зерне и соломе пшеницы и в кормовом разнотравье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1130—02 22
Измерение концентрации Ацетамиприда в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1131—02 36
Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1132—02 42
Определение остаточных количеств этилгексилового эфира 2,4-Д в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1133—02 52
Измерение концентраций этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1134—02 57
Определение остаточных количеств карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1135—02 64
Измерение концентраций карфентразон-этила методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1136—02 76
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила по его основному метаболиту квизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, в семенах и масле льна, сои, подсолнечника и в соломке льна методом газожидкостной хроматографии МУК 4.1.1137—02 82
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила и его метаболитов в клубнях картофеля, ботве и корнеплодах сахарной и столовой свеклы, моркови и луке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1138—02 100
Измерение концентраций Квизалофоп-П-тефурила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1139—02 111
Определение остаточных количеств Люфенурона в воде, почве, яблоках и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1140—02 118
Измерение концентраций Люфенурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1141—02 128
Определение остаточных количеств Тиаметоксама и его метаболита (ЦГА 322704) в воде, почве, картофеле, зерне и соломе зерновых колосовых культур, яблоках, огурцах, томатах, перце, баклажанах, горохе и сахарной свекле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1142—02 134
Измерение концентраций Тиаметоксама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе: МУК 4.1.1143—02 148
Определение остаточных количеств Трифлусульфурон-метила в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1144—02 155
Измерение концентраций Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1145—02 166

Определение остаточных количеств Фамоксадона в воде, почве, клубнях картофеля, зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1146—02 174
Измерение концентраций Фамоксадона (ДРХ-JE 874) в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.1147—02 186
Определение остаточных количеств Флудиоксонила в воде почве зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне и соломе хлебных злаков зерне кукурузы семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1148—02 194
Определение остаточных количеств Цимоксанила в воде, почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, ягодах винограда, плодах огурца хроматографическими методами: МУК 4.1.1149—02 212
Измерение концентраций Цимоксанила методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1150—02 225
Определение остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1151—02 232
Измерение концентраций Этоксилата изодецилового спирта (ТРЕНДА 90) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1152—02 238
Газохроматографическое измерение массовой концентрации Ацетохлора в атмосферном воздухе: МУК 4.1.1154—02 244
Измерение концентраций Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами: МУК 4.1.1155—02 254
Измерение концентраций бенсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1156—02 267
Измерение концентрации бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1157—02 275
Измерение концентрации Бромоксинил октаноата в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1158—02 282
Измерение концентраций Бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1159—02 289
Измерение концентраций Диметипина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1160—02 296
Измерение массовой концентрации Карбендазима в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1161—02 303
Измерение массовой концентрации Карбофурана в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1162—02 316
Измерение концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1163—02 326
Измерение концентраций Прохлораза в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1164—02 334
Измерение массовой концентрации тетраконазола методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1165—02 343

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
Дата введения: 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1159—02

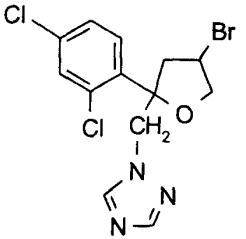
1. Вводная часть

Фирма производитель: Авентис (Германия), РонПуленк (Франция).

Торговое название: ГРАНИТ, ВЕКТРА.

Действующее вещество: бромуконазол.

1-[(2*RS*,4*RS*:2*RS*,4*SR*)-4-бромо-2-(2,4-дихлорфенил)тетрагидрофурфурил]-1*H*-1,2,4-триазол (ИЮПАК):



$C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$ М. м. 377,1

Изомерный состав: бромуконазол является смесью 2-х диастереоизомеров с кодовыми номерами – LS 850646 (изомер № 1) и LS 850647 (изомер № 2); типовое соотношение изомеров 54 : 46.

Белый порошок без запаха.

Температура плавления: 84 °С.

Плотность при 20 °С: 1,72 кг/м^3.

Давление паров при 25 °С: $0,3 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

Растворим в циклогексаноне (1320 мг), толуоле (480 мг), трибутилфосфате (420 мг), этаноле (178 мг), мало растворим в воде (50 мг). Растворимость приведена на 1 000 мл при 20 °С.

Стабилен в водных растворах. Возможно хранение бромуконазола при комнатной температуре в течение года, при 35 °С – 6 месяцев, при 50 °С – 3 месяцев.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность:

$ЛД_{50}$ крысы – 365 мг/кг;

$ЛД_{50}$ мыши – 1 151 мг/кг.

Острая дермальная токсичность:

$ЛД_{50}$ крысы – более 2 000 мг/кг;

Острая ингаляционная токсичность:

$ЛК_{50}$ крысы – 5 050 мг/м^3.

Бромуконазол отнесен к классу «не раздражающих кожу и глаза» препаратов.

Гигиенические нормативы

ОБУВ бромуконазола в воздухе рабочей зоны – **0,1 мг/м^3**

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м^3

Область применения препарата

Бромуконазол является новым стеролингибирующим системным фунгицидом с широким спектром действия, принадлежащим к семейству триазолов. Препарат предназначен для предупреждения грибковых заболеваний злаков, фруктов, винограда, овощных и тропических культур. Норма расхода препарата Вектра 10 % с. к. – 0,3 л/га. Гранит 20 % с. к. рекомендуется для применения на яровой и озимой пшенице с нормой расхода препарата 1,0 л/га.

Содержание действующего вещества в техническом препарате – 96 %.

2. Методика измерения концентраций бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении бромуконазола газожидкостной хроматографией с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента».

Количественное определение каждого из изомеров бромуконазола проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания яблок, винограда, озимой и яровой пшеницы (хлор- и фосфорорганические пестициды, сим-триазины, фенилмочевины, тио- и дитиокарбаматы).

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

Число параллельных определений	10
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	1 нг (0,5 нг для каждого изомера)
Предел обнаружения в пробе	0,05 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха)
Диапазон определяемых концентраций	0,05—0,40 мг/м^3
Среднее значение определения	92,25 %
Стандартное отклонение (S)	6,52 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	2,06 %
Доверительный интервал среднего	4,67 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 14 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Изомер бромуконазола № 1 (LS 850646) с содержанием д. в. 99,7 %

Изомер бромуконазола № 2 (LS 850647) с содержанием д. в. 99,2 %

Ацетон, осч — ГОСТ 2603—79

Хроматон-супер с 5 % OV-225 (0,16—0,20 мм), Хемапол

Хроматон-супер с 5 % OV-17 (0,16—0,20 мм), Хемапол

Бумажные фильтры «синяя лента», предварительно промытые ацетоном

Азот, осч — ГОСТ 9293—74

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичный	ГОСТ 34104—80Е
Аспирационное устройство достаточной разрешающей способности (типа ЭА-1)	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 0,1 и 1 мл	ГОСТ 20292—74
Фильтродержатель	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

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

В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 5,0 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента». Для измерения 0,5 ОБУВ следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике не более 10 дней.

2.5 .Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % OV-225 на Инертоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 10—12 часов.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Готовят две серии стандартных растворов изомера № 1 и изомера № 2 бромуконазола.

Стандартный раствор каждого изомера (№ 1 или № 2) с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г LS 850646 (LS 850647) в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мкг/мл готовят из растворов, содержащих 100 мкг/мл изомера № 1 или изомера № 2 соответствующим разбавлением ацетоном. Растворы хранятся в холодильнике в течение 7 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика на определение одного из изомеров (изомера № 1 или № 2) в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора LS 850646 (или LS 850647) с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят средние значения высот хроматографических пиков для каждой концентрации.

Строят 2 градуировочных графика (№ 1 и № 2) зависимости высоты хроматографического пика в мм от содержания изомеров № 1 или № 2 в пробе в нг.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Далее объединенный экстракт упаривают в грушевидных колбах на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетона и 1 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый «Цвет-550», с детектором постоянной скорости рекомбинации.

2.7.1. Неподвижная фаза – 5 % OV-225 на Инертоне-супер (0,16—0,20 мм)

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра	$128 \cdot 10^{10}$ Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	220 °С
детектора	300 °С
испарителя	260 °С
Скорость газа-носителя (азот)	50 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания изомера № 1	7 мин 58 с
изомера № 2	6 мин
Линейный диапазон детектирования	0,5—4 нг (для каждого изомера).

Среднюю высоту пика вычисляют из результатов 3 последовательных вводов пробы в испаритель хроматографа. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 4 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.7.2. Альтернативная хроматографическая фаза

Неподвижная фаза 5% OV-17 на Инертоне-супер (0,16—0,20 мм)

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм

Рабочая шкала электрометра	$128 \cdot 10^{10}$ Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температуры термостата колонки	250 °С
детектора	300 °С
испарителя	280 °С
Скорость газа-носителя (азота)	40 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания изомера № 1	4 мин 45 с
изомера № 2	3 мин 58 с
Линейный диапазон детектирования	0,5—2 нг (для каждого изомера)

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 2 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание бромуконазола в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{(A_1 + A_2)\,B}{b\,V}, \text{ где}$$

C – содержание бромуконазола в воздухе, мг/м^3;

A_1 – количество изомера № 1, найденное по градуировочному графику № 1 в анализируемом объеме пробы, нг;

A_2 – количество изомера № 2, найденное по градуировочному графику № 2 в анализируемом объеме пробы, нг;

B – общий объем пробы для хроматографирования, мл;

b – объем пробы, вводимый в хроматограф, мкл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), л.

$$V = 0{,}386\frac{P}{273 + T} \cdot ut\text{, где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455-81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на приборы.

4. Разработчики

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Мошлакова Л. А., Ларькина М. В. Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана)

г. Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2.

Телефон: (095) 586-12-76.

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых *продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах* окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 1

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В. Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 29.01.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 22.0

Тираж 1500 экз. Заказ 6417

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции
ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия
«Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

gost.e-ecolog.ru