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 концентрации Бромоксинил октаноата в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

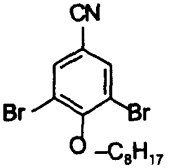
Методические указания
МУК 4.1.1158—02

1. Вводная часть

Фирмы производители: Рон Пуленк (Франция), Аган Кемикал Мануфакчерс Лтд (Израиль).

Торговое название: БРОМОТРИЛ, ПАРДНЕР, БЮКТРИЛ D.

Действующее вещество: бромоксинил октаноат
2,6-дибром-4-цианофенил октаноат (ИЮПАК).



$C_{15}H_{17}Br_2NO_2$ М. м. 403,0

Воскообразное твердое вещество кремового цвета.

Температура плавления: 45—46 °С.

Давление паров при 25 °С: 0,2 мПа.

Коэффициент распределения н-октанол-вода: K_{ow} logP = -6,12.

Растворимость в органических растворителях при 20—25 °С (г/дм^3): ацетон, этанол – 100; бензол, ксилол – 700; хлороформ, дихлорметан – 800; циклогексанон – 550; вода – 3.

Стабилен в водных растворах при pH 3—5, 7 при 20 °С. При pH выше 9 легко гидролизуется до бромоксинила.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля и паров.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность:

LD_{50} для крыс – 400 мг/кг (самцы), 238 мг/кг (самки);

Острая дермальная токсичность:

LD_{50} для кроликов – более 2 000 мг/кг (самцы), более 1 660 мг/кг (самки);

Острая ингаляционная токсичность:

LD_{50} крысы – 810 мг/м^3 (самцы), 720 мг/м^3 (самки).

Гигиенические нормативы

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3 (бромоксинил).

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м^3 (бромоксинил).

Область применения препарата

Бромоксинил октаноат – контактный гербицид с некоторой системной активностью. Рекомендуется для однократного применения в послевсходовый период на посевах зерновых культур (яровая и озимая пшеница, ячмень) и кукурузы с нормой расхода от 1—1,5 л/га до 2,2—3,5 л/га.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении бромоксинил октаноата с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием вещества на фильтр из пенополиуретана. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы.

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

Число параллельных определений	6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	0,1 нг
Предел обнаружения в воздухе (при отборе 10 $дм^3$)	0,1 $мг/м^3$
Диапазон определяемых концентраций	0,1—1,0 $мг/м$
Среднее значение определения	95,95 %
Стандартное отклонение (S)	9,46 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	3,86 %
Доверительный интервал среднего	± 9,92
Суммарная погрешность измерения	24 %

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Бромоксинил октаноат с содержанием д. в. 99,6 %, (Рон Пуленк, Франция)	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293—79
Ацетон, ч	ГОСТ 2603—79
Инертон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 5 % Е-301 (Хемапол, Чехия)	
Супелкопорт (0,16—0,20 мм) с 3 % OV-210 (Хемапол, Чехия)	
Пенополиуренат пористый ППУ	ТУ 2254-153-04691277—95
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Спирт этиловый, ректификованный	ГОСТ 5962—67
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77
Стекловата	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} $г/см^3$	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мкл	ТУ 2.833.105
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е

Воронка Бюхнера, диаметром 65 мм	ГОСТ 9147—80Е
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—83Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Пипетки, вместимостью 1, 2 и 5 мл	ГОСТ 20292—74
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Стеклянные палочки	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Фильтродержатели	
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е

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».

Воздух с объемным расходом 1 дм^3/мин аспирируют в течение 10 мин через фильтр из пенополиуретана, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения 0,5 ОБУВ следует отобрать 7 дм^3 воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 20 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Инертон N-AW-DMCS с 5 % Е-301) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 4—6 часов.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор бромоксинил октаноата с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в метаноле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Для приготовления стандартного раствора бромоксинил октаноата с содержанием 10 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10 мл основного стандартного раствора (100 мкг/мл), доводят объем до метки ацетоном. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят путем последовательного разбавления раствора, содержащего 10 мкг/мл бромоксинил октаноата ацетоном. Растворы хранятся в холодильнике в течение 15 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1мкл рабочих стандартных растворов бромоксинил октаноата с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика (в мм) от концентрации бромоксинил октаноата в растворе (в мкг/мл).

2.5.4. Приготовление фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Фильтр 3 раза промывают ацетоном порциями 25—30 $см^3$ на воронке Бюхнера, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 20 мл ацетона, помещают на 10 мин на аппарат для встряхивания. Растворитель фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в конусную воронку, в грушевидную колбу на шлифе. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями растворителя объемом 10 и 5 мл.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 35—40 °С почти досуха, оставшийся

растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 10 мл ацетона и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Цвет-560» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

2.7.1. Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Инертоном N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 5 % Е-301

Рабочая шкала электрометра	128×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	215 °С
детектора	300 °С
испарителя	250 °С
Скорость газа-носителя (азота)	32 ± 1 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время выхода бромоксинил октаноата	2 мин 15 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

2.7.2. Альтернативная насадка

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

Супелкопортом (0,16—0,20 мм) с 3 % OV-210

Рабочая шкала электрометра	128×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	230 °С
детектора	300°С
испарителя	250 С
Скорость газа-носителя (азота)	32 ± 1 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время выхода бромоксинил октаноата	2 мин 20 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание бромоксинил октаноата рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание бромоксинил октаноата в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация бромоксинил октаноата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

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

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., Волчек С. И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

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