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 Цимоксанила в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1150—02

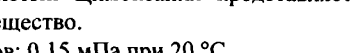
1. Вводная часть

Фирма-производитель: Дюпон, США.

Торговое название: Курзат, Танос.

Название действующего вещества по ИСО: Цимоксанил.

Название действующего вещества по IUPAC: 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевина.



$C_7H_{10}N_4O_3$ М. м. 198,2

Химически чистый Цимоксанил представляет собой бесцветное кристаллическое вещество.

Давление паров: 0,15 мПа при 20 °С.

Температура плавления: 160—161 °С.

Коэффициент распределения н-октанол – вода logP: 0,59 (pH 5); 0,67 (pH 7).

Растворимость в воде составляет 890 мг/л. Растворимость в органических растворителях (г/л): ацетон – 62,4; ацетонитрил – 57, бензол – 2, гексан – 1,85, диметилформамид –185, метанол – 22,9, метилен хлорид – 133, н-октанол – 1,43 толуол – 5,29, хлороформ – 103, этилацетат – 28.

Цимоксанил стабилен в интервале pH 2—5, в щелочных растворах быстро гидролизуется ($ДТ_{50}$ –149 дн. при pH 5, 34 ч при pH 7 и 31 мин при pH 9). В воде водоемов период полураспада составляет 1,8 дней.

В почве Цимоксанил быстро разрушается под действием микроорганизмов. В тепличных условиях период полураспада составляет около трех дней, в полевых условиях от 7 до 14 дней. Миграция по почвенному профилю слабая.

В растениях соединение быстро разрушается до нетоксичных метаболитов. Остатки Цимоксанила в клубнях картофеля не обнаруживаются. В ягодах винограда, по данным фирмы Дюпон, остатки составляли ниже 0,2 мг/кг при обработке за несколько дней до уборки.

Краткая гигиеническая характеристика

Цимоксанил относится к умеренно опасным соединениям по острой ($ЛД_{50}$ для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс – более 2 000 мг/кг) и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 часа) – 5 060 мг/м^3) токсичности, не вызывает раздражения глаз и слабо раздражает кожу.

В РФ установлены следующие гигиенические нормативы:

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

ОБУВ в атмосферном воздухе при применении – 0,003 мг/м^3;

Цимоксанил – контактный фунгицид с местным системным эффектом, обладающий защитным и лечащим действием. Высокоактивен против грибов, вызывающих фитофтороз и пероноспороз, не действует на возбудителей настоящей мучнистой росы. Длительность защитного действия составляет 4—6 дней, поэтому рекомендуется его использование в смеси с другими фунгицидами системного и защитного контактного действия.

Зарегистрирован в России под названием Танос (DPX-KP 481), диспергируемые в воде гранулы, 50 % (25 % Фамоксадона + 25 % Цимоксанила) на картофеле с нормой расхода 0,6 кг/га, трехкратная обработка за сезон.

2. Методика определения остаточных количеств Цимоксанила в воздухе рабочей зоны

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на хроматографическом выделении Цимоксанила в тонком слое сорбента с последующим проявлением хроматограмм после хлорирования, о-толидиновым реагентом.

Отбор проб осуществляется концентрированием на фильтрах АФА-ХА-20. Количественное определение проводится методом визуального сравнения величин пятен стандарта и пробы.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания овощных культур, картофеля и винограда (хлор- и фосфорорганические пестициды, пиретроиды, триазолы и дитиокарбаматы).

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения Цимоксанила в хроматографическом объеме – 0,6 нг.

Предел обнаружения в пробе воздуха – 0,05 мг/м^3 (при отборе 200 л воздуха).

Диапазон определяемых концентраций – 0,05—0,3 мг/м^3.

Среднее значение определения – 91,8 %.

Стандартное отклонение (S) – 2,63 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,07 %.

Доверительный интервал среднего – 2,75 %

Суммарная погрешность измерения ± 25 %.

Низший предел измерения Цимоксанила 0,2 мкг в хроматографируемой пробе.

Время выполнения измерения, включая отбор пробы воздуха, около одного часа.

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, материалы и растворы

Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Гексан, чда	ТУ 6-09-3375—78

Калия иодид, ч	ГОСТ 4232—74
Калия перманганат, ч	ГОСТ 20490—75
Кислота уксусная ледяная, ч	ГОСТ 18270—72
Кислота хлороводородная, концентрированная, ч	ГОСТ 3118—77
Спирт этиловый, ректиф., 96 %	ГОСТ 5963—67
о-Толидин, ч	ТУ 6-09-2232—75
Хлороформ, чда	ГОСТ 20015—74
Цимоксанил с содержанием д. в. 99,4%	

2.3. Приборы и оборудование

Бюксы с крышкой, вместимость 30 мл	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный, ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
или аналогичный с набором колб	ГОСТ 9737—70
Камера хроматографическая с пришлифованной крышкой или аналогичная	ГОСТ 25 336—82
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74 Е
Лампа УФ света, медицинская	МНУ 42-1618-61
или аналогичная	
Микропипетки на 0,1 мл	ГОСТ 20292—74
Микрошприц на 100 мкл	ГОСТ 20292—74
или аналогичный	
Пипетки с делениями на 10 и 1 мл	ГОСТ 20292—74
Пластинки хроматографические	
Силуфол 254, Хемапол, Чехия	
Пробирки градуированные на шлифах, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74
Пульверизаторы стеклянные	ГОСТ 25336—82
Устройство аспирационное	ТУ 64-1862—77
или аналогичное	
Фильтродержатель	
Фильтры АФА-ХА-20	
Чашки Петри	ГОСТ 25336—82
Эксикатор	ГОСТ 25336—82

2.4. Отбор проб

Воздух с объемным расходом 10 л/мин аспирируют через фильтр АФА-ХА-20, помещенный в фильтродержатель. Для измерения

0,5 ОБУВ следует отобрать 200 л воздуха. Срок хранения отобранных проб не более 7 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор № 1 готовят растворением 10 мг Цимоксанила в ацетоне в мерной колбе вместимостью 100 мл. Для приготовления стандартного раствора № 2 из раствора № 1 пипеткой отбирают 10 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки гексаном. Стандартные растворы №№ 1 и 2 стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

2.5.2. Приготовление проявляющего реагента

Растворяют 0,16 г о-толидина в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят до 500 мл дистиллированной водой и прибавляют 1 г иодида калия. Раствор хранят в темной склянке.

2.5.3. Подготовка хроматографической камеры

Хроматографическую камеру за один час до начала хроматографирования заполняют смесью подвижных растворителей гексан–ацетон (3 : 2) или хлороформом. Объем подвижного растворителя в камере должен по высоте находиться не выше, чем на 0,7—1,0 см от уровня дна камеры.

2.5.4. Подготовка камеры для хлорирования

Камеру для хлорирования готовят следующим образом: на дно эксикатора помещают чашку Петри с 5 г перманганата калия, а затем к ее содержимому осторожно приливают 15 мл концентрированной соляной кислоты. Эксикатор закрывают пришлифованной крышкой. Камера может быть использована через 5—10 мин.

2.6. Описание определения

Фильтр из патрона с помощью пинцета и стеклянной палочки переносится в стеклянный бюкс вместимостью 30 мл и заливают 10 мл этилового спирта. Фильтр несколько раз отжимают стеклянной палочкой в растворителе, а затем растворитель переносят в грушевидную колбу вместимостью 50 мл, отжимая капли растворителя с фильтра стеклянной палочкой. Эту процедуру повторяют еще два раза. Из объединенного спиртового раствора с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 5 мл гексана. Колбочку закрывают пробкой на шлифе и

ее стенки тщательно обмывают растворителем. Аликвотную часть раствора (100 мкг) с помощью микрошприца на 100 мкл или микропипетки на 0,1 мл наносят на хроматографическую пластинку Силуфол 254 Справа и слева таким же образом наносят серию градуировочных растворов Цимоксанила с содержанием 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0 мкг. Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках с пробками на шлифе вместимостью 10 мл, согласно табл. 1.

Таблица

Шкала стандартов

	Номер стандарта						
	1	2	3	4	5	...	9
Внесено стандартного раствора Цимоксанила 10 мкг/мл, мл	2	3	4	5	6	...	10
Добавлено гексана, мл	8	7	6	5	4	...	0
Концентрация Цимоксанила в полученном растворе, мкг/мл	2	3	4	5	6	...	10
Содержание Цимоксанила в хроматографируемый пробе, мкг	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	...	1,0

Хроматограммы развивают в системе гексан–ацетон (3 : 2) или в хлороформе. После развития хроматограммы высушенную пластинку помещают под Уф лампу на 10 мин, а затем на 10 мин в свежеприготовленную хлорирующую камеру. После удаления избытка хлора пластинку обрабатывают из пульверизатора проявляющим реактивом. Цимоксанил проявляется на хроматограммах темными пятнами на белом фоне с Rf $0,66 \pm 0,02$ в первой системе подвижных растворителей и $0,21 \pm 0,05$ в хлороформе. Линейный диапазон определения 0,2—1,0 мкг. Пятна стабильны в течение 5—8 мин.

Количественное измерение содержания Цимоксанила в пробе проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятен пробы и того стандарта, площадь и интенсивность окраски которого наиболее близка площади и интенсивности окраски рабочей пробы.

2.7. Обработка результатов анализа и расчет концентрации

Концентрацию Цимоксанила в воздухе C (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A\,V}{V_0\,V_1}, \text{ где}$$

A – содержание Цимоксанила, найденное в хроматографируемой пробе, мкг;

V – общий объем экстракта пробы, мл;

V_1 – объем пробы, взятой для хроматографирования, мл;

V_o – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, л.

Примечание. Для расширения диапазона измерения концентрации Цимоксанила в воздухе, при его большой концентрации, можно в грушевидную колбочку пипеткой добавлять большее, замеренное количество гексана или, наоборот, после концентрирования, добавлять в грушевидную колбочку пипеткой меньшее количество гексана.

3. Требования техники безопасности

Помещение, в котором проводится определение Цимоксанила, обязательно должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Работу с образцами, стандартами и растворителями следует проводить в вытяжном шкафу с использованием индивидуальных средств защиты.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами.

4. Разработчики

Ф. Р. Мельцер, К. Ф. Новикова, НИИХСЗР, г. Москва.

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