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 Тиаметоксама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1143—02

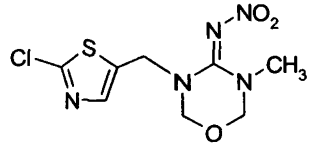
1. Вводная часть

Фирма производитель: НОВАРТИС АГРО АГ (Швейцария).

Торговое название: АКТАРА.

Действующее вещество: тиаметоксам (ЦГА 293343).

3-(2-хлор-тиазол-5-илметил)-5-метил-[1,3,5]оксадиазинан-4-илиден-N-нитроамин (ИЮПАК).



$C_8H_{10}ClN_5O_3S$ М. м. 291,7

Белый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 139,1 °С.

Давление паров при 25 °С: $6{,}6 \times 10^{-9}$ Па.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K $\log P_{ow} = -0{,}13$.

Растворимость при 25 °С (г/л): ацетонитрил – 78, ацетон – 42,5 дихлорметан – 43, метанол – 10,2, этилацетат – 5,7, толуол –0,6, вода – 4,1.

Стабильность к гидролизу при 25 °С: DT_{50} более 1 года (pH 5 и 7), 4,2 дня (pH 9).

В присутствии света в водных фотолитических условиях тиаметоксам быстро деградирует с периодом полураспада 2,3 дня.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 560 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/г; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 3 720 мг/м^3 воздуха. Тиаметоксам не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика. LC_{50} для рыб более 100 мг/л (96 ч).

Гигиенические нормативы

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 мг/м^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

Область применения препарата

Тиаметоксам является системным инсектицидом. Он воздействует на никотиново-ацетилхолиновый рецептор нервной системы насекомых, обладает быстрой желудочной и контактной активностью. Вещество обладает широким спектром активности против сосущих, грызущих и почвенных насекомых на овощных, зерновых и цветочных культурах, фруктовых и цитрусовых деревьях, хлопчатнике и рисе.

2. Методика измерения концентраций Тиаметоксама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента». 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	1 нг
Предел обнаружения в воздухе при отборе 20 дм^3 воздуха	0,005 мг/м^3
Диапазон определяемых концентраций	0,005—0,05 мг/м^3
Среднее значение определения	95,0 %
Стандартное отклонение (*S*)	6,85 %
Относительное стандартное отклонение (*DS*)	2,96 %
Доверительный интервал среднего	7,61 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 23 %

2.2. Реактивы и материалы

Тиаметоксам с содержанием д. в. 99,3 %, (Новартис, Швейцария)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над KMO_4	
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном, затем ацетонитрилом	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Altex (США) или аналогичный

Хроматографическая колонка стальная, длиной 20 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Лихросорбом Р8, зернением 7 мкм

Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Диасорбом-130-С16 Т или Диасорбом-130-С8 Т, зернением 7 мкм (АО БиоХимМак, РФ; 119899, Москва, Ленинские горы)

Микрошприц для жидкостного хроматографа, вместимостью 50—100 мкл

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	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 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 25 и 500 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Фильтродержатели	
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» или ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух со скоростью 4 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,005 мг/м^3 следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в морозильной камере при температуре –12 °С в течение 30 дней, в холодильнике при 4—6 °С – в течение 7 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетонитрил сушат над пентоксидом фосфора и перегоняют; отогнанный растворитель повторно перегоняют над углекислым калием. Ацетон очищают перегонкой над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 330 мл метанола, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 670 мл бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью метанол–вода (33 : 67, по объему) в течение 30—45 мин при скорости подачи растворителя 0,7 мл/мин. Включить детектор и подождать стабилизации базовой линии (5—15 мин).

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор тиаметоксама с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,3 % д. в., в метаноле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в морозильной камере при – 12 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора тиаметоксама соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2). Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более 2 дней.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 50 мкл рабочего стандартного тиаметоксама с концентрацией 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации тиаметоксама в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетонитрила, помещают на встряхиватель на 10—12 минут. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетонитрила объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2), фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.2. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Altex (США)

Колонка стальная длиной 20 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Лихросорбом RP8, зернением 7 мкм.

Температура колонки	комнатная
Подвижная фаза	метанол–вода (33 : 67, по объему)
Скорость потока элюента	0,7 мл/мин
Рабочая длина волны	255 нм
Чувствительность	0,01 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы	50 мкл
Время удерживания тиаметоксама	5,14—5,62 мин
Линейный диапазон детектирования	110 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,2 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2).

Альтернативные неподвижные фазы:

• Хроматографическая колонка стальная (15 см × 4 мм), заполненная Диасорбом-130-С8 Т (5 мкм).

Условия хроматографирования те же.

Время удерживания тиаметоксама: около 5 мин 30 с.

• Хроматографическая колонка стальная (15 см × 4 мм), заполненная Диасорбом-130-С16 Т (7 мкм).

Условия хроматографирования те же.

Время удерживания тиаметоксама: около 5 мин.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание тиаметоксама рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

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

C – концентрация тиаметоксама в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – обьем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

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

3. Требования техники безопасности

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

4. Разработчики

Дубовая Л. В., Макеев А. М., к. биол. н.

ВНИИ фитопатологии, 143050 Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел. 592-92-20.

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