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

Выпуск 4
Часть 1
МУК 4.1.1426—4.1.1429—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний

Выпуск 4
Часть 1
МУК 4.1.1426—4.1.1429—03

ББК 51.23+51.21
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—Вып. 4.—Ч. 1.—64 с.

ISBN 5—7508—0527—1

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.); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Барабанова Т. Л., Максакова Е. И.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 22.04.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,0
Тираж 3000 экз. Заказ 37

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

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

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

Содержание

Определение остаточных количеств Беномила по Карбендазиму и Карбендазима в воде, почве, семенах рапса (горчицы) и подсолнечника, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной свеклы, яблоках, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1426—03 4

Определение остаточных количеств Бенсултапа в воде, почве, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур, томатах и баклажанах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1427—03 23

Измерение концентраций Десмедифама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1428—03 43

Определение остаточных количеств Десмедифама в воде, почве, корнеплодах и зеленой массе сахарной, столовой и кормовой свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1429—03 50

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Десмедифама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1428—03

1. Вводная часть

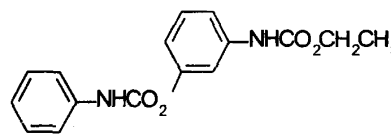
Фирма производитель: Авентис КропСайенс.

Торговое название: Бетанал АМ, Бетанал Прогресс Ам.

Название действующего вещества по ИСО: Десмедифам.

Название действующего вещества по ИЮПАК: Этил-3-фенилкарбамоилоксифенилкарбамат; этил-3-фенилкарбамоилоксикарбанилат; 3-этоксикарбониламинофенил фенилкарбамат

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{16}N_2O_4$.

Молекулярная масса: 300,3.

Химически чистый Десмедифам представляет собой белый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 120 °С.

Давление паров $4,0 \times 10^{-5}$ мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода K_{ow} lg P - 3,39 (pH 5,9).

Растворимость в воде – 7 мг/л (при 20 °С).

Растворимость в органических растворителях (г/л при 20 °С): ацетон – 400,0; метанол – 180,0; толуол – 4,2; этилацетат – 149,0; хлороформ – 80,0; дихлорэтан – 17,8; бензол – 1,6; толуол – 1,2; гексан – 0,5.

Стабилен в течение 2 лет при 70 °С. Стабилен в кислой водной среде, гидролизуется в нейтральной и щелочной средах. Время полуразложения в водном растворе при pH 3,8 на свету составляет 224 часа. Гидролизуется наполовину при pH 5 – 70 дней, при pH 7 – 20 часов, при pH 9 – 10 мин.

Десмедифам относительно быстро разлагается в почве ($ДТ_{50}$ –34 дня) с образованием этил 3-гидроксикарбоната, который подвергается дальнейшей деградации. Десмедифам слабо передвигается в почве и не попадает в грунтовые воды. В сахарной свекле основным метаболитом Десмедифама является этил *N*-(3-гидроксифенил)карбамат, который затем превращается в *m*-аминофенол.

Краткая токсикологическая характеристика

Десмедифам относится к малоопасным соединениям по оральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 10 250 мг/кг, для мышей – более 5 000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 4 000 мг/кг) токсичности и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ для крыс – 4 часа – более 7,4 мг/л) токсичности.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД (мг/кг/сут.) – 0,025.

ПДК в воздухе рабочей зоны (мг/м^3) – 1,0.

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

Область применения препарата

Десмедифам – узко избирательный системный гербицид, проникающий в растения через листья и подавляющий процесс передачи электронов при фотосинтезе. Подавляет развитие широколистных сорняков, включая щирицу запрокинутую, в посевах свеклы. Особенно эффективен в стадии проростков сорных растений. Его действие не зависит от типа почвы и влажности. Используется, в основном, как компонент смесей с Фенмедифамом и Этофумезатом.

В России и странах СНГ зарегистрированы препараты: Бетанал С, Бетанал АМ 11, Бетанал Прогресс АМ и Бетанал Прогресс ОФ, в качестве гербицидов в посевах сахарной и кормовой свеклы с нормой расхода 1—6 л/га по препарату (70—480 г Десмедифама на га) при однотрехкратной обработках в фазу от 2 настоящих листьев культуры.

2. Методика измерения концентраций Десмедифама в воздухе рабочей зоны и атмосфрном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана 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, в т. ч. фенмедифама.

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

Число параллельных определений	6.
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	2 нг.
Предел обнаружения в воздухе при отборе 60 дм^3 воздуха	0,005 мг/м^3.
Диапазон определяемых концентраций	0,005—0,05 мг/м^3 (при отборе 60 дм^3 воздуха); 0,3—3,0 мг/м^3 (при отборе 1 дм^3 воздуха)
Среднее значение определения	95,6 %.
Стандартное отклонение (S)	2,34 %.
Относительное стандартное отклонение (DS)	0,95 %.
Доверительный интервал среднего	2,44 %.
Суммарная погрешность измерения	не превышает 19 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Десмедифам с содержанием д.в. 99,5 %	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии (УФ 210 нм)	ТУ 6-09-4326—6
Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над KMO_4	

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф Waters (США) с ультрафиолетовым детектором или другой аналогичного типа	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB-C18, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм	
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 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

Воздух со скоростью 1—5 $дм^3$/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,005 мг/м^3 следует отобрать 60 дм^3 воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при температуре 6 ± 2 °С в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 450 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 500 мл бидистиллированной воды, фильтруют и дегазируют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ подвижной фазой при скорости подачи растворителя 1 мл/мин в течение 30—45 мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор Десмедифама с содержанием 1,0 мг/мл готовят растворением 0,1005 г препарата, содержащего 99,5 % д.в., в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике при 6 ± 2 °С в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением ацетонитрилом. Растворы хранят в холодильнике при 6 ± 2 °С не более 10 дней.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного Десмедифама с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ · мин) от концентрации Десмедифама в растворе (мкг/мл).

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 10—15 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр

стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 3 мл ацетонитрила, фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Waters (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB-C18, зернением 5 мкм

Температура колонки	комнатная.
Подвижная фаза	ацетонитрил–вода (45 : 50, по объему).
Скорость потока элюента	1 мл/мин.
Рабочая длина волны	235 нм.
Чувствительность	0,005 ед. абсорбции на шкалу.
Объем вводимой пробы	20 мкл
Время выхода Десмедифама	12,805—13,059 мин
Линейный диапазон детектирования	2,0—20 нг

2.7.2. *Альтернативная неподвижная фаза:* колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм

Подвижная фаза	ацетонитрил–вода (60 : 40, по объему)

Условия хроматографирования те же.

Время выхода Десмедифама	5,07—5,023 мин

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют ацетонитрилом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание Десмедифама рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W}{V}, \text{ где}$$

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

C – концентрация Десмедифама в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному 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), $дм^3$.

3. Требования безопасности

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

4. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с-х. н.; Довгилевич Е. В., к. биол. н.; Калинина Т. С., к. с-х. н.; Довгилевич А. В., к. хим. н.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный 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