

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

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 России, 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 соломе 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 Люфенулона в воде, почве, яблоках и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1140—02	118
Измерение концентраций Люфенулона 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 высокoeffективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1146—02	174
Измерение концентраций Фамоксадона (ДРХ-ЖЕ 874) в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокoeffективной 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 высокoeffективной 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 Этиоксилата изодесилового 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 высокoeffективной 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 высокoeffективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1161—02	303
Измерение массовой концентрации Карбофурана в воздухе рабочей зоны методом высокoeffективной 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 высокoeffективной 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 здраво-
охранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

Дата введения: 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций Люфенурана
в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.1141—02**

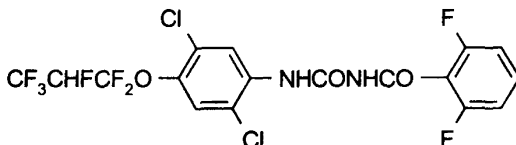
1. Вводная часть

Фирма производитель: Сингента (Швейцария).

Торговое название: МАТЧ.

Действующее вещество: люфенуран (ЦГА 184699).

(RS)-1-/2,5-дихлор-4-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропокси)-фенил/-3-(2,6-дифторбензил)-мочевина (ИЮПАК).



$C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$

М. м. 511,2

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха.

Температура плавления: 168,7—169,4 °С.

Давление паров при 25 °С: менее 4×10^{-3} мПа.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{ow} \log P = 5,12$

Хорошо растворим в ацетоне (460 г/л), толуоле (72 г/л), этаноле (41 г/л); плохо растворим в гексане (0,13 г/л) и практически не растворим в воде (0,06 мг/л).

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT 160 дней (pH 5), 70 дней (pH 7) и 32 дня (pH 9); при 70 °С: DT 185 дней (pH 5), 8,66 часа (pH 2—7) и 0,69 часа (pH 9).

В биологически активных почвах в аэробных условиях люфенурон быстро разлагается: $DT_{50} = 13—20$ дней.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для мышей и крыс – более 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 2,35 мг/л воздуха. LC_{50} для рыб 30—70 мг/л (96 часов).

Гигиенические нормативы

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,8 мг/м³.

Область применения препарата

Люфенурон – инсектоакарицид из группы ингибиторов синтеза хитина, эффективно уничтожает листогрызущие личинки чешуекрылых и жесткокрылых, эриофидных клещей на хлопчатнике, сое, овощных культурах, винограде, семечковых плодовых, картофеле и кукурузе в течение вегетационного периода.

2. Методика измерения концентраций Люфенурана в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении люфенурана с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе 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, а также пестицидов, применяемых при возделывании яблоневых садов и картофеля.

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

Число параллельных определений – 6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 5 нг
 Предел обнаружения в воздухе – 0,1 мг/м³ (при отборе 20 л воздуха)
 Диапазон определяемых концентраций – 0,1—1,0 мг/м³
 Среднее значение определения – 93,1 %
 Стандартное отклонение (S) – 2,76 %
 Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,05 %
 Доверительный интервал среднего – 2,70 %
 Суммарная погрешность измерения не превышает 13 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Люфенурон с содержанием д. в. 99,7 %, (Сингента, Швейцария)
 Ацетонитрил, ч ТУ 6-09-3534—82
 Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМпО
 Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные предварительно промытые 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 25 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Диасорбом-130-С8 Т (АО БиоХим-Мак, РФ; 119899, Москва, Ленинские горы)
 Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Lichrosorb RP-8, зернением 5 мкм
 Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа
 Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М ТУ 25-11-917—76 или аналогичный
 Весы аналитические типа ВЛР-200 ГОСТ 19401—74
 Насос водоструйный ГОСТ 10696—75
 Аспирационное устройство типа ЭА-1 ТУ 25-11-1414—78 или аналогичное
 Барометр ТУ 2504-1797—75
 Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С ГОСТ 215—73Е

Прибор для перегонки при атмосферном давлении

Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл ГОСТ 1770—74

Цилиндры мерные, вместимостью 10, 50, 500 и 1 000 мл ГОСТ 1770—74Е

Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл ГОСТ 10394—72

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—82 Е

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».

В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 4,0 л/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента».

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике не более 7 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 600 мл ацетонитрила, переносят в колбу на 1 000 мл, добавляют 400 мл воды, перемешивают и дегазируют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил—вода (6 : 4, по объему) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин. Включить детектор и подождать стабилизации базовой линии (5—15 мин).

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор люфенулона с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,7 % д. в., в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора люфенулона соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.1). Рабочие растворы хранят в холодильнике не более недели.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 100 мкл рабочего стандартного раствора люфенулона с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 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 люфенулона в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетонитрила, оставляют на 2—3 минуты, периодически перемешивая. Растворитель сливают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетонитрила объемом 7 мл.

Доводят объем объединенного экстракта до 24 мл, добавляют 16 мл воды, раствор перемешивают, фильтруют и анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором А1 (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм	
Температура колонки:	комнатная
Подвижная фаза:	ацетонитрил—вода (60 : 40, по объем
Скорость потока элюента:	1 мл/мин
Рабочая длина волны:	254 нм
Чувствительность:	0,005 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы:	100 мкл

2.7.1. Неподвижная фаза: Диасорб-130-С8 Т, зернением 7 мкм

Время выхода люфенурона: около 16 мин.

**2.7.2. Альтернативная неподвижная фаза: Lichrosorb RP-8,
зернением 5 мкм**

Время выхода люфенурана: около 13 мин

Линейный диапазон детектирования: 5—50 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание люфенурана рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание люфенурана в пробе воздуха, мг/м³;

C – концентрация люфенурана 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), л.

$$P = 0,383 \frac{P}{273 + T} \text{ ит, где}$$

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

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

$и$ – расход воздуха при отборе пробы, дм³/мин;

t – длительность отбора пробы, мин.

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 60х88/16

Тираж 1500 экз.

Печ. л. 22.0

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