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

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

Определение остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии

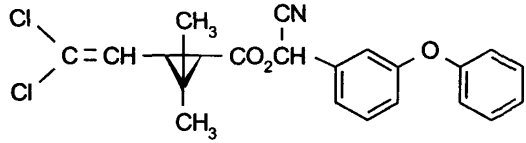
Методические указания
МУК 4.1.1151—02

1. Вводная часть

Торговое название: ИНТА-ВИР ВРП (37,5 г/кг).

Действующее вещество: Циперметрин.

(1RS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-1,1-диметилцикло-пропанкарбоновой кислоты *(RS)-α*-циан-3-феноксибензиловый эфир.



$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ М. м. 416,3

Технический продукт (90 % основного вещества) – вязкая желтоватая масса, превращающаяся в жидкость при температуре 60 °С.

Давление паров при 20 °С: менее 190 нПа.

Растворимость в органических растворителях при 21 °С (г/дм^3) ацетон, хлороформ, циклогексанон, ксилол – более 450; этанол – 337 гексан – 103. Растворимость технического продукта в воде при 20 °С 0,01—0,2 мг/дм^3. Более устойчив в кислой, чем в щелочной среде.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 251 4 123 мг/кг; для мышей 138 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD для кроликов – более 2 400 мг/кг.

Гигиенические нормативы

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3, ПДК м. р. в атмосферном воздухе – 0,04 мг/м^3.

МДУ в шампиньонах – 0,1 мг/кг.

Область применения препарата

Применяется для борьбы с вредителями овощных, плодовых, бахчевых, ягодных, цветочных культур, виноградной лозы. Дает удовлетворительные результаты (в г/га) против сосущих (15—25) и грызущих (50—100) вредителей, в т. ч жуков.

2. Методика определения остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на извлечении циперметрина из анализируемых проб смесью ацетона с гексаном (1 : 1), очистке экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, количественном определении методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР). Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания шампиньонов.

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

Число параллельных определений	24
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	0,2 нг
Предел обнаружения в пробе	0,008 мг/кг
Диапазон определяемых концентраций	0,008—0,04 мг/кг
Среднее значение определения	87,1
Относительное стандартное отклонение (DS)	2,06 %
Доверительный интервал среднего	± 4,24 %

Таблица

Полнота определения Циперметрина в шампиньонах (6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Стандартное отклонение, ±	Полнота определения, %
Шампиньоны	0,008	0,00719	0,000796	89,86
	0,02	0,01761	0,002559	88,07
	0,032	0,02714	0,001549	84,82
	0,04	0,03422	0,002818	85,55
Среднее				87,1

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Циперметрин с содержанием д. в. 99,0 % (ВНИИХСЗР, г. Москва)
Азот, осч, из баллона — ГОСТ 9293—79
Ацетон — ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72
н-гексан, хч — ТУ 6-09-4521—77
Натрий серно-кислый безводный, хч — ГОСТ 1277—81
Хроматон-супер с 5 % OV-17 (0,16—0,20 мм), Хемапол, Чехия
Фильтры бумажные «синяя лента» — ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет-560», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3 — ТУ 2.722.150
или другой с аналогичными или улучшенными характеристиками
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с — ТУ 64-1-2851—78
Весы аналитические типа ВЛА-200 — ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный — ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный — ТУ 25-11-917—76
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм
Воронки делительные, вместимостью 500 дм^3 — ГОСТ 3613—75
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм — ГОСТ 25336—82Е

Колбы мерные, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394—72
Колбы плоскодонные конические, емкостью 300 см^3	ГОСТ 10394—63
Микрошприц типа МШ-1	ТУ 5Е2-833—024
Пипетки, вместимостью 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 20292—74Е
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770—74Е

2.4. Отбор проб

Отбор, хранение и подготовка проб проводится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными за № 2051-79 от 21.08.79.

Отобранные образцы шампиньонов можно хранить в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более 2 дней, в морозильной камере при температуре – 18 °С – в течение месяца.

Перед анализом грибы измельчают с помощью ножа или скальпеля на кубики, с длиной граней около 5 мм.

2.5. Подготовка к определению

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографических колонок и установление градуировочной характеристики.

2.5.1. Подготовка и кондиционирование хроматографических колонок

Готовую насадку (5 % OV-17 на Хроматоне-супер, 0,16—0,20 мм) засыпают в стеклянную колонку длиной 1 м, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270 °С в течение 10—12 часов.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

2.5.2.1. *Исходный раствор циперметрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г циперметрина, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

2.5.2.2. *Раствор № 1 для градуировки (соответствует концентрации циперметрина 10 мкг/см³).* В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного стандартного раствора циперметрина (с концентрацией 100 мкг/см³), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

2.5.2.3. *Рабочие растворы №№ 2—5 для градуировки (соответствуют концентрации циперметрина 0,2—1 мкг/см³).* В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят с помощью пипетки 2, 5, 8 и 10 см³ раствора № 1 концентрации 10 мкг/см³ в гексане (п. 2.5.3.2) и доводят до метки гексаном. Получают растворы №№ 2—5 с концентрациями 0,2; 0,5; 0,8 и 1,0 мкг/см³.

Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора, соответствующего концентрации циперметрина 0,2; 0,5; 0,8 и 1,0 мкг/см³.

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 в мкг/см³.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция и очистка экстракта

Измельченную пробу массой 25 г помещают в коническую колбу емкостью 250—300 см³, добавляют 100 см³ смеси ацетона с гексаном в объемном соотношении 1 : 1, вносят 25 г безводного сульфата натрия и извлекают циперметрин при механическом встряхивании в течение 30 минут. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Остаток на фильтре промывают гексаном (20 см³). Полученный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, вносят 10 см³ воды, встряхивают 2—3 мин, нижний водный слой отбрасывают. Операцию промывки повторяют дважды. Гексановую фазу сушат безводным сульфатом натрия, упаривают на ротационном испарителе почти досуха при температуре, не превышающей 40 °С, отдувают потоком воздуха. Остаток в колбе растворяют в 1 см³ гексана и хроматографируют.

2.6.2. Условия хроматографирования

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

Хроматографическая колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5 % OV-17 на Хроматоне-супер (0,16—0,20 мм)

Температура термостата колонки	270 °С
детектора	320 °С
испарителя	280 °С
Скорость газа-носителя (азота)	40 ± 1 $см^3$/мин
Рабочая шкала электрометра	64 × 10^{10} Ом
Скорость диаграмной ленты	200 мм/ч
Время удерживания циперметрина	4 мин 50 с
Линейный диапазон детектирования	0,2—1,0 нг

2.7. Обработка результатов анализа

Содержание циперметрина в анализируемой пробе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = A \frac{V}{V_{ал}\, m}, \text{ где}$$

X – содержание циперметрина в пробе, мг/кг;

A – количество вещества, найденное по градуировочному графику в хроматографируемом объеме раствора, нг;

V – конечный объем пробы, подготовленной для хроматографирования, $см^3$;

$V_{ал}$ – объем аликвоты пробы, введенной в хроматограф, $мм^3$;

m – масса анализируемой пробы, г.

3. Требования техники безопасности

При выполнении определения остаточных количеств циперметрина в шампиньонах необходимо соблюдать требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического 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.

4. Разработчики

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., Мошлакова Л. А., Рогачева С. К. (ФНЦГ 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