Государственное
санитарно-эпидемиологическс
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 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

Методические указания
МУК 4.1.1142—02

1. Вводная часть

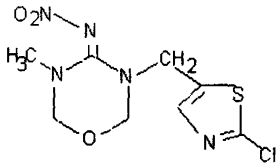
Фирма производитель: Сингента Агросервисиз АГ/Швейцария/.

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).

3-[(2-хлор-5-тиазолил)метил]тетрагидро-5-метил-N-нитро-4H-1,3,5-оксадиазин-4-имин (С.А.).



$C_8H_{10}ClN_5O_3S$ М. м. 291,7

Белый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 139,1 °С.

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

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = –0,13.

Растворимость (г/л) при 25 °С: 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} больше 1 года при pH 5 и 7; 4,2 дня при pH 9.

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

Краткая токсикологическая характеристика

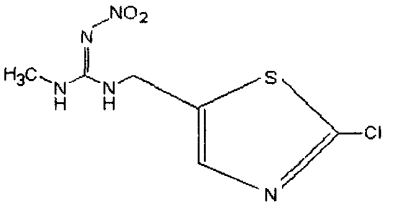
Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 560 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 3 720 мг/м^3 воздуха. Тиаметоксам не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика.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

Инсектицид нетоксичен для птиц, дафний, земляных червей, почвенных микроорганизмов и токсичен для пчел.

Гигиенические нормативы для тиаметоксама в России: ПДК в почве – 0,2 мг/кг; ПДК в воде – 0,01 мг/дм^3; МДУ для зерна хлебных злаков, клубней картофеля, огурцов и гороха – 0,05; томатов, баклажанов, перца – 0,2; плодовых семечковых – 0,1 мг/кг.

Основной метаболит тиаметоксама: ЦГА 322704.

N-(2-хлор-тиазол-5-илметил)-N-метил-N-нитро-гуанидин (ИЮПАК).



$C_6H_8ClN_5O_2S$ М. м. 249,7

Светло-кремовый порошок без запаха.

Метаболит не токсичен для рыб, дафний.

Другие физико-химические и токсикологические характеристики основного метаболита тиаметоксама отсутствуют.

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.

Тиаметоксам весьма лабильное соединение и при попадании в почву или растение в течение нескольких дней метаболизируется с образованием более устойчивого соединения - N-(2-хлор-тиазол-5-илметил)-N-метил-N-нитрогуанидина (ЦГА 322704).

2. Методика определения 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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении тиаметоксама и его метаболита ЦГА 322704 с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором после экстракции веществ из воды хлористым метиленом, из почвы и растительного материала водным ацетоном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем и концентрирующем патроне Диапак С16.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых, овощных и плодовых культур.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица 1

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$					
	Предел обнаружения, мг/дм^3 мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3 мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Относительное отклонение, %	Доверительный интервал среднего, %
ТИАМЕТОКСАМ						
Вода	0,0002	0,0002—0,002	92,7	2,6	2,8	± 2,4
Почва	0,01	0,01—0,1	84,9	4,0	4,7	± 3,7
Зерно	0,01	0,01—0,1	83,9	3,2	3,8	± 3,0
Солома	0,05	0,05—0,5	81,6	4,2	5,2	± 3,9
Картофель	0,01	0,01—0,1	82,6	4,6	5,6	± 4,3
Яблоки	0,01	0,01—0,1	81,6	3,9	4,8	± 4,6
Перец	0,01	0,01—0,1	84,7	4,6	5,4	± 5,4
Томаты	0,01	0,01—0,1	86,3	5,1	5,9	± 6,1
Огурцы	0,01	0,01—0,1	84,2	4,4	5,2	± 5,2
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,02	0,02—0,2	83,1	4,2	5,1	± 4,9
Свекла сахарная (ботва)	0,02	0,02—0,2	80,2	4,5	5,6	± 6,2
Горох (зерно)	0,01	0,01—0,1	87,1	4,6	5,3	± 6,4
Баклажаны	0,01	0,01—0,1	82,1	4,1	5,0	± 5,7
МЕТАБОЛИТ ЦГА 322704						
Вода	0,0002	0,0002—0,002	87,2	3,1	3,6	± 2,9
Почва	0,01	0,01—0,1	84,6	4,1	4,9	± 3,8
Зерно	0,01	0,01—0,1	83,5	3,6	4,3	± 3,4
Солома	0,05	0,05—0,5	80,4	2,9	3,6	± 2,8
Картофель	0,01	0,01—0,1	83,2	4,9	5,9	± 4,6
Яблоки	0,01	0,01—0,1	83,6	4,3	5,1	± 5,1
Перец	0,02	0,02—0,2	81,5	3,8	4,7	± 4,4
Томаты	0,01	0,01—0,1	89,0	3,6	4,0	± 4,3
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,02	0,02—0,2	81,3	3,8	4,7	± 4,6
Горох (зерно)	0,01	0,01—0,1	78,7	4,4	5,6	± 6,0
Огурцы	0,01	0,01—0,1	83,9	4,3	5,1	± 6,1
Свекла сахарная (ботва)	0,02	0,02—0,2	82,1	4,8	5,9	± 6,7

2.2. Реактивы, материалы

Силикагель для адсорбционной хроматографии (Вельм, Германия) I степени активности или силикагель КСК (60—100 меш)	
Стекловата	
Целит 535 (2—15 мкм) /Серва, Германия/ или аналогичный	
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Altex (США) или аналогичный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Диасорбом-130-С16 Т или Диасорбом-130-С8 Т (АО БиоХимМак, РФ; 119899, Москва, Ленинские горы)	
Шприц для ввода образцов в жидкостный хроматограф	
Шприц медицинский с разъемом Льюера для ввода образцов в концентрирующий патрон Диапак	
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Иономер ЭВ-74 или аналогичный	ГОСТ 22261—76
Прибор для перегонки при атмосферном давлении	
Мельница электрическая лабораторная или аналогичная	ТУ 46-22-236—79
Ротационный испаритель тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Сито с диаметром отверстий 1 мм	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные, вместимостью 100, 250 и 1 000 мл	ГОСТ 25336—82
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 9737—70

Колбы конические с притертыми пробками, вместимостью 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы грушевидные, вместимостью 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Пипетки мерные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 5 и 10 мл	ГОСТ 10515—75
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 1770—74

2.4. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79).

Отобранные пробы зерна и соломы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более трех месяцев. Плоды, клубни и корнеплоды замораживают при температуре –18 °С и хранят в морозильной камере не более трех месяцев. Пробы воды хранят при температуре не выше 4 °С в течение 3 дней, при температуре –18 °С в течение месяца.

Пробы почвы высушивают при комнатной температуре в отсутствии прямого солнечного света до воздушно-сухого состояния и хранят в темном сосуде не более трех месяцев.

Перед анализом зерно и солому размалывают на мельнице, плоды, клубни и корнеплоды измельчают на терке, сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка растворителей и материалов

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан и хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем растворители последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

Этилацетат промывают равным объемом 5 %-ного раствора углекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Силикагель I степени активности встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 150 °С в течение 1 часа.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

При подготовке подвижной фазы для анализа тиаметоксама и его метаболита отмеряют 330 мл метанола, переносят в колбу на 1 000 мл, добавляют 670 мл бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ при анализе тиаметоксама или его метаболита смесью метанол-вода (33 : 67, по объему) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 мл/мин. Включить детектор и подождать стабилизации базовой линии (5—15 минут).

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 хранят в холодильнике при температуре 12 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,02; 0,04; 0,10 и 0,20 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.

Основной стандартный раствор метаболита ЦГА 322704 с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,0 % д. в., в метаноле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре –12 °С не более 30 дней.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,02; 0,04; 0,10 и 0,20 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора метаболита соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2). Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более 3 дней.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 50 мкл рабочего стандартного раствора тиаметоксама или метаболита с концентрацией 0,02; 0,04; 0,10 и 0,20 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации тиаметоксама или метаболита в растворе в мкг/мл.

2.5.6. Подготовка колонки с силикагелем и концентрирующего патрона Диапак С16 для очистки экстракта

При анализе тиаметоксама и его метаболита в нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 0,8 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и приливают около 10 мл гексана. Затем в колонку вносят суспензию 5 г силикагеля в 20 мл гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 10 мл смеси гексан–этилацетат (40 : 60, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

Концентрирующий патрон Диапак С16 промывают последовательно с помощью медицинского шприца 20 мл метанола и 10 мл смеси метанол–вода (20 : 80, по объему) со скоростью 5 мл/мин.

2.5.7. Проверка хроматографического поведения тиаметоксама на колонке силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 мл отбирают 0,1 мл стандартного раствора тиаметоксама с концентрацией 10 мкг/мл, отдувают растворитель потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2—3 мл элюента № 2 (смесь гексан–этилацетат, 15 : 85) и наносят на подготовленную колонку. Промывают колонку 70 мл элюента № 2 и затем 60 мл элюента № 3 (смесь этилацетат–метанол, 80 : 20) со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 5 мл каждая, упаривают, остаток растворяют в 2,5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2) и анализируют на содержание тиаметаксама по п. 2.7.1.

Фракции, содержащие тиаметаксам, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл подвижной фазы для ВЭЖХ и вновь анализируют по п. 2.7.1. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Аналогичным способом проводится проверка хроматографического поведения метаболита ЦГА322704 на колонке с силикагелем.

Примечание: Профили вымывания тиаметаксама и его метаболита могут меняться при использовании новых партий сорбента и растворителей.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция тиаметоксама и метаболита ЦГА 322704

2.6.1.1. *Вода.* 100 мл предварительно отфильтрованной воды помещают в делительную воронку емкостью 250 мл. Добавляют 30 мл хлористого метилена и встряхивают 1 минуту. Нижний органический слой отделяют, собирая в коническую колбу на 200 мл. Водный слой экстрагируют хлористым метиленом еще дважды (30 + 20 мл). Объединенную органическую фазу пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают на роторном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С. Остаток растворяют в 1 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2) и анализируют на содержание тиаметоксама по п. 2.7.1 и метаболита ЦГА 322704 по п. 2.7.2.

2.6.1.2. *Почва.* Навеску (20 г) воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл 50 %-ного водного ацетона. Суспензию перемешивают в течение 40 минут на аппарате для встряхивания, добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Почву повторно экстрагируют 50 мл 50 %ного водного ацетона в течение 20 минут и суспензию фильтруют. Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (35 мл), эквивалентную 5 г почвы. Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.1.3. *Зерно, солома.* Навеску размолотого зерна (10 г) или соломы (5 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 75 мл (100 мл для соломы) 50 %-ного водного ацетона и перемешивают в течение 1 часа на аппарате для встряхивания. К суспензии добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Растительный материал на фильтре промывают 30 мл 50 %-ного ацетона. Из объединенного экстракта муки или соломы отбирают половину объема раствора, эквивалентную соответственно 5 г зерна или 2,5 г соломы. Дальнейшую очистку экстрактов проводят по пп. 2.6.2, 2.6.3 и 2.6.4.

2.6.1.4. *Плоды, клубни и корнеплоды.* Навеску измельченного растительного материала (25 г) заливают 100 мл 50 %-ного водного ацетона

и гомогенизируют в течение 5 минут при 8 000 об./мин. К гомогенату добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Остаток на фильтре промывают 50 мл 50 %-ного водного ацетона. Из объединенного экстракта отбирают аликвоту, эквивалентную 5 г растительного материала (для корнеплодов сахарной свеклы отбирают аликвоту, соответствующую 2,5 г). Дальнейшую очистку экстракта проводят по пп. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.2. Очистка экстрактов

Аликвоты растительного (из п.п. 2.6.1.3 и 2.6.1.4) и почвенного (из п. 2.6.1.2) экстрактов упаривают до водной фазы на роторном испарителе при температуре 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл, приливают 15 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 15 мл гексана. Смесь встряхивают в течение 1 минуты и гексановый слой отбрасывают. Водную фазу обрабатывают 30 мл хлористого метилена при встряхивании и органический слой собирают в колбу вместимостью 200 мл. Экстракцию хлористым метиленом повторяют еще два раза (30 + 20 мл). Объединенный дихлорметановый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия и выпаривают на роторном испарителе досуха при температуре 30 °С.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в колбе, полученный при упаривании очищенных по п. 2.6.2 экстрактов растительного материала и почвы, количественно переносят тремя 1-мл порциями смеси гексан–этилацетат (40 : 60, по объему) в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.6). Колонку промывают 50 мл смеси гексан–этилацетат (30 : 70, по объему), которые отбрасывают. Метаболит ЦГА 322704 элюируют 50 мл смеси гексан–этилацетат (15 : 85, по объему), а тиаметоксам 40 мл смеси этилацетат–метанол (80 : 20, по объему) и элюаты собирают в 100 мл грушевидные колбы. Растворы упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С, сухие остатки элюатов зерна, почвы, плодов, клубней и корнеплодов растворяют в 2,5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2) и анализируют соответственно на содержание тиаметоксама по п. 2.7.1 и метаболита ЦГА 322704 по п. 2.7.2. Сухой остаток элюата соломы, содержащего тиаметоксам, растворяют в 6,25 мл подвижной фазы для ВЭЖХ и анализируют непосредственно по п. 2.7.1, а сухой остаток элюата соломы, содержащего метаболит ЦГА 322704, дополнительно очищают на концентрирующем патроне Диапак С16.

2.6.4. Очистка на концентрирующем патроне Диапак

Сухой остаток элюата соломы (из п. 2.6.4), содержащего метаболит ЦГА 322704, количественно переносят двумя 1-мл порциями смеси метанол–вода (20 : 80, по объему) в подготовленный концентрирующий патрон Диапак С16 (п. 2.5.6) и фильтрат отбрасывают. Метаболит ЦГА 322704 элюируют 5 мл смеси метанол–вода (33 : 67, по объему) со скоростью 5 мл/мин. Объем элюата доводят подвижной фазой для ВЭЖХ до объема 6,25 мл и анализируют на содержание метаболита ЦГА 322704 по п. 2.7.2.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Тиаметоксам

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Altex (США)

Колонка стальная длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасорб-130-С16 Т, 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	около 5 минут
Линейный диапазон детектирования	1—10 нг
Альтернативная неподвижная фаза	Диасорб-130-С8 Т (5 мкм)
Время удерживания тиаметоксама	около 5 мин 30 с

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

2.7.2. Метаболит ЦГА 322704

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Altex (США).

Колонка стальная длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасорб 130-С16 Т, зернением 7 мкм.

Температура колонки	комнатная
Подвижная фаза	метанол–вода (33 : 67, по объему)
Скорость потока элюента	0,7 мл/мин
Рабочая длина волны	270 нм
Чувствительность	0,01 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы:	50 мкл

Время удерживания метаболита	около 8 мин
Линейный диапазон детектирования	1—10 нг
Альтернативная неподвижная фаза	Диасорб-130-С8 Т (5 мкм)
Время удерживания метаболита	8 мин 30 с

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

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание тиаметоксама и его метаболита рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание тиаметоксама в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

H_1 – высота пика образца, мм;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

A – концентрация стандартного раствора тиаметоксама, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса или объем анализируемого образца, г или мл.

При расчете содержания метаболита в эквивалентах тиаметоксама полученное значение X умножают на 1,17.

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. 592-92-86.

Таблица 2

Полнота определения тиаметоксама (*n* = 5)

Матрица	Внесено, мг/дм^3 мг/кг	Открыто, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0002	92,0	± 3,4
	0,0004	90,6	± 1,8
	0,001	93,0	± 1,4
	0,002	95,2	± 1,6
Почва	0,01	81,7	± 5,1
	0,02	85,8	± 4,3
	0,05	85,0	± 3,0
	0,10	87,2	± 1,4
Зерно	0,01	82,9	± 4,5
	0,02	84,6	± 3,1
	0,05	85,0	± 3,0
	0,10	83,2	± 3,2
Солома	0,05	76,8	± 4,1
	0,10	82,7	± 3,6
	0,25	83,2	± 2,4
	0,50	83,9	± 1,7
Картофель	0,01	83,1	± 7,4
	0,02	80,8	± 4,3
	0,05	81,6	± 4,5
	0,10	85,0	± 3,2
Яблоки	0,01	80,0	
	0,02	83,2	
Перец	0,01	83,8	
	0,02	85,6	
Томаты	0,01	82,5	
	0,02	90,1	
Огурцы	0,01	81,0	
	0,02	87,4	
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,02	82,0	
	0,04	84,3	
Свекла сахарная (ботва)	0,02	79,2	
	0,04	81,2	
Горох (зерно)	0,01	85,3	
	0,02	88,9	
Баклажаны	0,01	82,1	
	0,02	82,1	

Таблица 3

Полнота определения метаболита ЦГА 322704 (*n* = 5)

Матрица	Внесено, мг/дм^3 мг/кг	Открыто, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0002 0,0004 0,001 0,002	92,0 90,6 93,0 95,2	± 3,4 ± 1,8 ± 1,4 ± 1,6
Почва	0,01 0,02 0,05 0,10	81,7 85,8 85,0 87,2	± 5,1 ± 4,3 ± 3,0 ± 1,4
Зерно	0,01 0,02 0,05 0,10	82,9 84,6 85,0 83,2	± 4,5 ± 3,1 ± 3,0 ± 3,2
Солома	0,05 0,10 0,25 0,50	76,8 82,7 83,2 83,9	± 4,1 ± 3,6 ± 2,4 ± 1,7
Картофель	0,01 0,02 0,05 0,10	83,1 80,8 81,6 85,0	± 7,4 ± 4,3 ± 4,5 ± 3,2
Яблоки	0,01 0,02	83,0 84,1	
Перец	0,02 0,04	81,1 81,9	
Томаты	0,01 0,02	88,9 89,2	
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,02 0,04	80,1 82,5	
Горох (зерно)	0,01 0,02	76,2 81,2	
Огурцы	0,01 0,02	85,1 82,7	
Свекла сахарная (ботва)	0,02 0,04	79,9 84,3	

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