

**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2048—4.1.2061—06

Издание официальное

Москва, 2009

ББК 51.21

О37

О37 Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 148с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств сульфометурон-метила в воде и почве методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2048-06.....	4
2. Методические указания по измерению концентраций глифосата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2049-06.....	17
3. Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2050-06.....	28
4. Методические указания по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2051-06.....	35
5. Определение остаточных количеств метальдегида в воде, почве, овощах (капуста, салат, Китайская капуста, шпинат, редис и др.), фруктах (яблоки, сливы и др.), ягодах (земляника, смородина и др.) и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2052-06.....	44
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2053-06.....	58
7. Методические указания по определению остаточных количеств Прохлораза в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2054-06.....	67
8. Методические указания по определению остаточных количеств флуидоксонила в зерне и масле сои методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2055-06.....	80
9. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2056-06.....	91
10. Методические указания по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2057-06.....	101
11. Методические указания по определению остаточных количеств флуазифоп-п-бутила в семенах и масле рапса, подсолнечника, зерне и масле сои, зерне гороха и луке по основному метаболиту флуазифоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2058-06.....	109
12. Методические указания по определению остаточных количеств прометрина в семенах и масле подсолнечника и сои, зерне и масле кукурузы, зерне гороха, клубнях картофеля и корнеплодах моркови методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2059-06.....	117
13. Методические указания по определению остаточных количеств никосульфурана в масле кукурузы методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2060-06.....	126
14. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокозэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2061-06.....	137

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
МУК 4.1.2462-06

« 10 » апреля

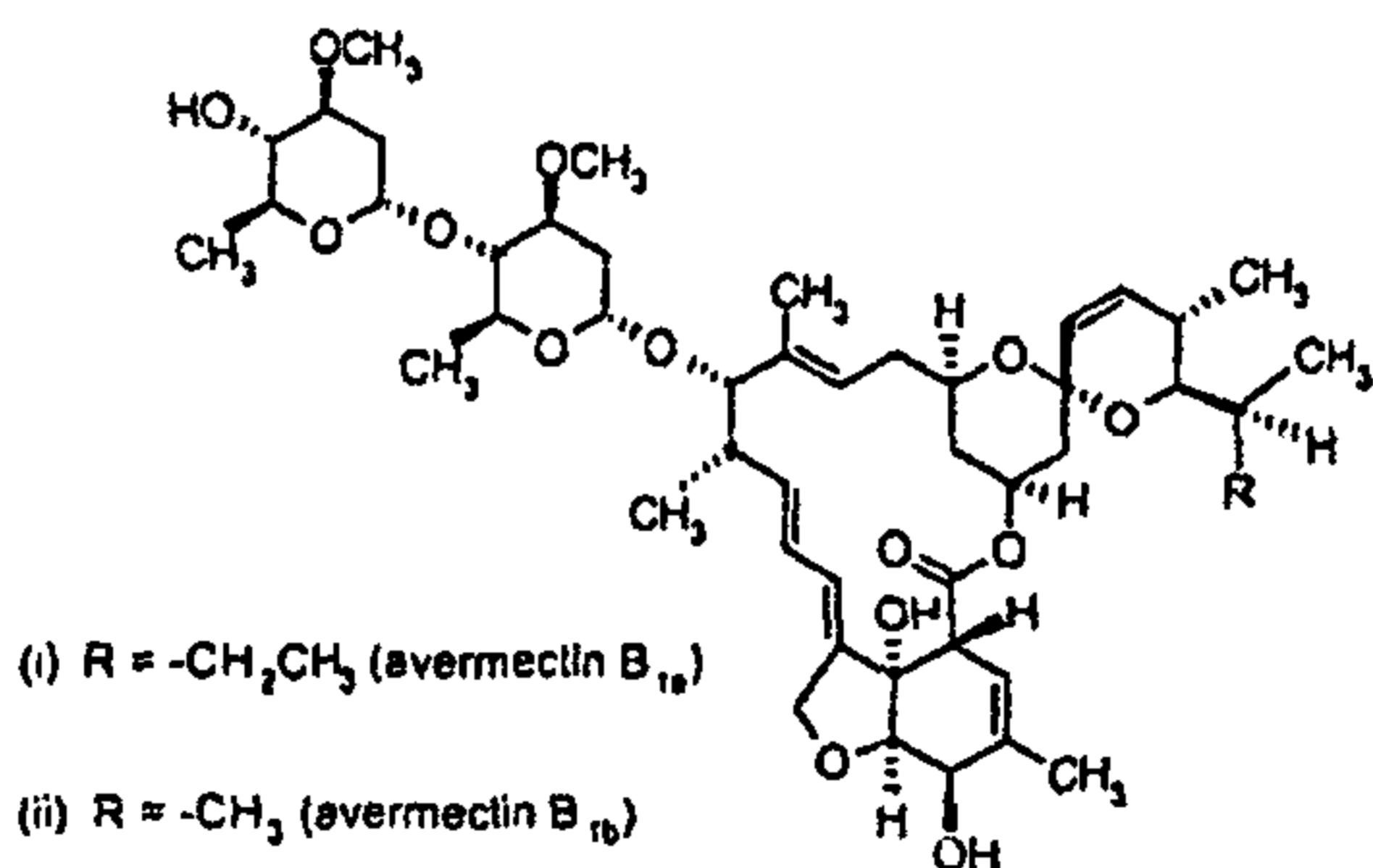
Дата введения: с 1 мая 2006 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АБАМЕКТИНА В
ЯГОДАХ И СОКЕ ВИНОГРАДА, ПЕРЦЕ И БАКЛАЖАНАХ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах в диапазоне 0,002-0,05 мг/кг.

Абамектин – действующее вещество инсектицида Вертимек, КЭ (18 г/л). фирма производитель Сингента Кроп Протекши АГ (Швейцария)

Смесь 5-О-деметилавермектина A_{1a} (авермектин B_{1a}) и 5-О-деметил-25-де(1-метилпропил)-25-(1-метилэтил)авермектина A_{1a} (авермектин B_{1b}) в соотношении 4:1 (С.А.)



Авермектин B_{1a} – C₄₈H₇₂O₁₄, мол. масса 873,1

Авермектин B_{1b} – C₄₇H₇₀O₁₄, мол. масса 859,1

Белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления: 161,8 – 169,4°C (с разложением). Давление паров при 25°C: <3,7 × 10⁻³ мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 4,4. Растворимость (г/дм³) при 20°C:

дихлорметан ~ 470, этилацетат - 160, ацетон - 72, толуол - 23, метанол - 13, гексан - 0,11, вода - 0,001.

Стабильно при хранении на воздухе, не гидролизуется в водных растворах при рН 5-9.

При облучении УФ-светом абамектин превращается в 8,9-Z-изомер.

В биологически активных почвах абамектиночно связывается и затем быстро разлагается почвенными микроорганизмами.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей составляет соответственно 10,0 и 13,6 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов более 2000 мг/кг. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) препарата Вертиmek, содержащего 1,8% абамектина, составляет 650 мг/кг.

Абамектин слабо раздражает слизистую оболочку глаз кролика.

LC_{50} для рыб 3-10 мкг/дм³ (96 час.). Инсектицид нетоксичен для диких животных, земляных червей и водорослей; токсичен для пчел при прямом контакте ($LD_{50} = 0,017\text{--}0,54$ мкг/особь), но становится практически не опасным для них через несколько часов после применения.

Рекомендуемый гигиенический норматив для абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах - 0,005 мг/кг.

Область применения препарата

Абамектин - инсектоакарицид широкого спектра действия, эффективно уничтожает членистоногих, включая клещей и насекомых, на хлопчатнике, сое, овощных и декоративных культурах, семечковых плодовых, картофеле и табаке в течение вегетационного периода.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Вертиmek, КЭ (18 г/л) на картофеле, огурцах и томатах защищенного грунта, перце, баклажанах, в яблоневых садах и на виноградниках с нормой расхода препарата до 1,0 л/га при 1-2-кратной обработке за сезон.

1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблицах 1 и 2

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Метрологические параметры, Р = 0,95, n = 20					
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Относительное отклонение DS, %	Доверительный интервал среднего, %
Ягоды винограда	0,002	0,002 - 0,02	82,9	3,9	1,7	±3,6
Сок винограда	0,002	0,002 - 0,02	81,2	4,2	1,9	±4,2
Перец	0,002	0,002 - 0,02	82,9	3,6	1,6	±3,6
Баклажаны	0,002	0,002 - 0,02	82,7	3,8	1,7	±3,7

Таблица 2

Полнота определения абамектина в модельных матрицах (n = 5)

Матрица	Внесено абамектина, мг/кг	Открыто абамектина, %	Доверительный интервал среднего, %
Ягоды	0,002	79,4	±3,7
	0,004	82,6	±3,6
	0,01	84,4	±3,2
	0,02	85,2	±2,9
Сок	0,002	78,6	±3,8
	0,004	83,8	±3,3
Перец	0,002	81,8	±4,0
	0,004	84,0	±3,9
Баклажаны	0,002	81,9	±4,6
	0,004	83,5	±4,1

2. Метод измерения

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором. Контроль

абамектина в матрицах осуществляется по содержанию вещества после экстракции его из плодов и ягод метанолом, а из сока гексаном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и дериватизации, приводящей к образованию флуорогенного производного абамектина.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реагенты и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с флуоресцентным детектором (фирма Altex, США)	Номер Госреестра №
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,036 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см ³	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 см ³	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 см ³	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реагенты

Абамектин, аналитический стандарт с содержанием д.в. 92,4% (Сингента, Швейцария)	
Ангидрид трифтормуксусной кислоты, ч.	ТУ 6-09-4135-75
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-3534-82
Вода бидистиллированная	ГОСТ 6702
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
N-метилимидазол (Мерк, Германия)	

Натрий сернокислый, безводный, хч

ГОСТ 4166

Натрий хлористый, хч

ГОСТ 4233

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)

Воронка Бюхнера

ГОСТ 0147

Воронки делительные вместимостью 100 и 250 см³

ГОСТ 25336

Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм

ГОСТ 25336

Гомогенизатор

МРТУ 42-1505

Дефлегматор елочный

ГОСТ 9737

Колба Бунзена вместимостью 500 см³

ГОСТ 5614

Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 см³

ГОСТ 9737

Колонка хроматографическая, стальная, длиной 15 см, внутренним
диаметром 4,0 мм, содержащая Диасфер 110-C18, зернением 5 мкм

Насос водоструйный вакуумный

ГОСТ 10696

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или

ТУ 25-11-917

ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария)

Стаканы химические вместимостью 100 и 500 см³

ГОСТ 25336

Установка для перегонки растворителей

Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные

ТУ 6-09-2678

или фильтры из хроматографической бумаги Ватман ЗММ

Шприц для ввода образцов в жидкостной хроматограф

вместимостью 50-100 мм³

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими
характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники
безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования
электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также
требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по
ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание
вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-

03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20+5)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, реагтива для дериватизации, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют. Перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения ее окрашивания в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление реагтива для дериватизации

Смешивают 1 объем свежеперегнанного ангидрида трифтормуксусной кислоты и 2 объема свежеперегнанного ацетонитрила. Реактив годен к употреблению в течение рабочего дня.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Используемый в качестве подвижной фазы метанол фильтруют через мембранный фильтр.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (метанолом) при скорости подачи растворителя 1 см³/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор абамектина для градуировки (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,011 г абамектина, содержащего 92,4% действующего вещества, растворяют в 40-50 см³ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше -18⁰C в течение 3-х месяцев.

7.5.2. Раствор абамектина №1 для градуировки (концентрация 1 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ исходного раствора абамектина с концентрацией 100 мкг/см³ (п.7.5.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов №№ 2-5, а также проб ягод и сока с внесением при оценке полноты извлечения абамектина из исследуемых образцов.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше -18⁰C в течение месяца.

7.5.3. Рабочие растворы №№ 2-5 абамектина для градуировки (концентрация 0,01-0,1 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см³ градуировочного раствора № 1 абамектина с концентрацией 1 мкг/см³ (п.7.5.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2-5 с концентрацией абамектина 0.01, 0.02, 0.05 и 0.10 мкг/см³, соответственно. Растворы хранят в морозильной камере при температуре не выше -18⁰C в течение недели.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты пика (мм) от концентрации абамектина в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

Для построения калибровочного графика в градуированные пробирки вместимостью 5 см³ вносят по 1 см³ каждого из 4 градуировочных растворов абамектина (п. 7.5.3.) и подвергают дериватизации по п. 9.3. В инжектор хроматографа вводят по 50 мм³ каждого дериватизированного градуировочного раствора и

анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТом 25896-83 «Виноград свежий столовый», ГОСТом 13907-86 «Баклажаны свежие. Технические условия», ГОСТом 13908 «Перец сладкий свежий. Технические условия». Пробы плодов и ягод анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре не выше -18°C .

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция абанектина

9.1.1. Плоды, ягоды. Образец растительного материала массой 25 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см³, добавляют 125 см³ метанола и гомогенизируют 3 мин. при 10000 об/мин. Раствор (с осадком) фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают 80 см³ метанола. Экстракт и промывную жидкость объединяют в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, отбирают 1/5 объема этой фазы (эквивалентна 5 г образца) и переносят в грушевидную колбу вместимостью 100 см³. Далее проводят очистку экстракта по п.9.2.

9.1.2. Сок. Образец сока массой 50 г вносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ бидистиллированной воды, 10 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают. В воронку вносят 30 см³ гексана, интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в мерный цилиндр вместимостью 100 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см³ гексана. Измеряют объем объединенной гексановой фракции, пропущенной через слой сульфата натрия, отбирают 1/10 объема этой фазы (эквивалентна 5 г образца) и переносят в грушевидную колбу вместимостью 50 см³. Раствор упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$ и остаток подвергают дериватизации по п. 9.3. Присутствие влаги в остатке недопустимо!

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе

несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п.9.1.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40⁰С до водного остатка (2-3 см³). К водному остатку прибавляют 40 см³ бидистилированной воды, 10 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. В воронку вносят 20 см³ гексана, интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. После разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в грушевидную колбу вместимостью 100 см³. Экстракцию водной фазы повторяют еще дважды, используя по 10 см³ гексана. Объединенную гексановую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30⁰С и подвергают дериватизации по п.9.3. Присутствие влаги в остатке недопустимо!

9.3. Дериватизация

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по пп. 9.1.2. и 9.2., растворяют в 1 см³ ацетонитрила, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Переносят раствор в градуированную пробирку вместимостью 5 см³, добавляют 0,1 см³ 1-N-метилimidазола, перемешивают, вновь помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин. Смесь охлаждают до 0-5⁰С, добавляют по каплям 0,3 см³ реагента для дериватизации (п.7.2.), перемешивают и выдерживают 10 мин. при комнатной температуре. Доводят объем раствора до метки ацетонитрилом, перемешивают и аликовту раствора анализируют на содержание абамектина по п.9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф фирмы Altex (США), мод. 322 с флуоресцентным детектором фирмы Shimadzu (Япония), мод. RF-530.

Колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасфер 110-C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: метanol

Скорость потока элюента: 0,8 см³/мин

Длина волны: $\lambda_{\text{возб}} \text{ возбуждения} 365 \text{ нм}, \lambda_{\text{эмиссии}} 470 \text{ нм}$

Чувствительность детектора: 2

Объем вводимой пробы - 50 мм³

Ориентировочное время выхода абамектина: 7,0 – 7,2 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,5 - 10 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,1 мкг/см³, разбавляют ацетонитрилом.

Альтернативная неподвижная фаза: Диасорб 130-C16

Ориентировочное время выхода абамектина: 7,5 мин.

10. Обработка результатов анализа

Содержание абамектина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$H_1 \times A \times V$$

$$X = \frac{H_1 \times A \times V}{H_0 \times m}$$

X - содержание абамектина в пробе, мг/кг;

H₁ - высота пика образца, мм;

H₀ - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора абамектина, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m - масса анализируемой части образца / для плодов, ягод и сока - 5 г/.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

Микитюк О.Д., ст. науч. сотр., канд. биол. наук; Назарова Т.А., науч. сотр., канд. биол. наук; Макеев А.М., зав. лаб., канд. биол. наук.

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

Подпись руки Микитюка О.Д., Назаровой Т.А., Макеева А.М. заверяю

Зав. канцелярией ВНИИФ

Банюлис Г.Г.