ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 1528-1— 2014

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖИРА

Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ)

Часть 1

Общие положения

(EN 1528-1:1996, IDT)

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 9978
29 октября 2014 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и Техническим комитетом по стандартизации № 60 «Экологически чистая продукция»

2 ВНЕСЕН Комитетом технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстана

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол 71-П от 20 октября 2014 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 1528-1:1996 Fatty food – Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 1: General (Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 1. Общие положения).

Настоящий стандарт является идентичным осуществлением европейского стандарта EN 1528-1:1996 и принят с разрешения СЕН, по адресу: B-1000 Брюссель, пр. Марникс 17.

Перевод с английского языка (en)

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен (разработан) настоящий европейский стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в национальном органе по стандартизации указанных выше государств

Степень соответствия – идентичная, (IDT)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

Содержание

Введение
1 Область применения ---------- 1
2 Нормативные ссылки ---------- 2
3 Основные принципы ---------- 2
4 Реактивы---------- 3
5 Приборы---------- 7
6 Процедуры---------- 8
7 Анализ---------- 10
8 Рекомендации для подтверждения ---------- 11
9 Оценка---------- 12
10 Практический предел определения---------- 13
11 Представление результатов---------- 13
12 Отчет по исследованиям---------- 13
Приложение А (информационное) Применимость методов от А до Н в соответствии со ссылками, приведенными в литературе - 14
Приложение В (информационное) Очистка от некоторых растворителей и реактивов ---------- 17
Библиография ---------- 18
Приложение Д.А (информационное) ---------- 19

Введение

Настоящий стандарт включает ряд методов одинакового значения: ни один отдельный метод не может рассматриваться как преимущественный, так как методы исследования в этой области постоянно совершенствуются. Методы, установленные в настоящем стандарте, проверены и широко применяются по всей Европе. Любое изменение в используемых методах должно быть согласовано для получения сопоставимых результатов.

Настоящий стандарт устанавливает методы для определения остатков пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в пищевых продуктах с большим содержанием жиров.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХОП) являются одними из самых распространенных и наиболее опасных стойких органических загрязнителей окружающей среды. Основным источником поступления ПХБ и ХОП в организм человека являются пищевые продукты.

Схожесть физико-химических свойств ХОП и ПХБ, сложность их выделения из природных матриц, содержание в объектах окружающей среды в следовых количествах – все это требует разработки высокочувствительных и селективных методов количественного обнаружения ПХБ и ХОП. Методы одновременного определения ПХБ и ХОП представляют большой интерес при разработке новых методик определения указанных веществ и при проведении мониторинга пищевых продуктов. Приоритетным методом, позволяющим достаточно селективно, быстро и надежно определять содержание следовых количеств хлорорганических веществ, является капиллярная газожидкостная хроматография с электронно-захватным детектором при сравнительно невысокой стоимости и доступности такого оборудования.

Важное значение при определении указанных контаминантов в различных объектах имеет стадия подготовки пробы, включающая отделение аналитов от матрицы. Известно, что для выделения, концентрирования и последующего определения различных классов гидрофобных органических веществ успешно применяются системы типа алифатический углеводород – полярные органические растворители. Систематического изучения экстракции ПХБ и ХОП в этих системах не проводилось. Между тем, знание закономерностей экстракции указанных веществ в этих системах позволило бы разработать не только способы их совместного выделения и концентрирования из различных объектов, но и способы их разделения.

Настоящий стандарт содержит следующие методы очистки, которые были проверены в кольцевых испытаниях:

- Метод A: распределение жидкость/жидкость с ацетонитрилом и очистка на Florisil ®[1)] колонке (AOAC) [1]
- Метод B: распределение жидкость/жидкость с диметилформалидом и очистка на Florisil ® колонке Specht [2]
- Метод C: хроматография на активированной Florisil ® колонке (AOAC) [3]
- Метод D: хроматография на частично дезактивированной Florisil ® колонке (Stijve) [4]
- Метод E: хроматография на колонке с частично дезактивированной окисью алюминия (Greve и Grevenstuk) [5]
- Метод F: гель-проникающая хроматография (ГПХ) (AOAC) [6].

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖИРА Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) Ч а с т ь 1 Общие положения

Fatty food. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBS). Part 1: General

Дата введения –

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы для определения остатков пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в пищевых продуктах с большим содержанием жиров.

Каждый метод, описанный в настоящем стандарте, подходит для выявления количественного определения ряда неполярных хлорорганических и/или фосфорорганических пестицидов, возникающих в виде остатков в жирах и маслах, а также в изолированных жировых компонентах в продуктах питания, как животного, так и растительного происхождения. ПХБ-индикаторные конгенеры, отбираемые для установления максимальных пределов остатка (МПО), определяются вместе с органохлоридными пестицидами.

Настоящий стандарт содержит следующие методы очистки, которые были проверены в испытаниях:

- Метод A: распределение жидкости/жидкости с ацетонитрилом и очистка на Florisil ®[1)] колонке (AOAC) [1]
- Метод B: распределение жидкости/жидкости с диметилформалидом и очистка на Florisil ® колонке Specht [2]
- Метод C: хроматография на активированной Florisil ® колонке (AOAC) [3]
- Метод D: хроматография на частично дезактивированной Florisil ® колонке (Stijve) [4]
- Метод E: хроматография на колонке с частично дезактивированной окисью алюминия (Greve и Grevenstuk) [5]
- Метод F: гель-проникающая хроматография (ГПХ) (AOAC) [6]
- Метод G: гель-проникающая хроматография (ГПХ) и хроматография на колонке с частично дезактивированным силикагелем (Specht) [7]
- Метод H: высокопроизводительная гель-проникающая хроматография (ВПГПХ) (MAFF) [8]

Издание официальное

Применимость данных восьми методов для анализа остатков органохлоридных пестицидов, ПХБ-индикаторных конгенеров и органофосфорных пестицидов приведена в таблице А.1.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок принимают только указанное издание ссылочного документа. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

ISO 1750:1981 Pesticides and other agrochemicals – Common names (Пестициды и другие агрохимикаты. Общие наименования)

EN 1528-2:1996 Fatty food – Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 2: Extraction of fat, pesticides and PCBs, and determination of fat content (Продукты питания с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 2: Экстракция жиров, пестицидов и ПХБ и определение содержания жиров)

EN 1528-3:1996 Fatty food – Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 3: Clean-up methods (Продукты питания с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 3: Методы очистки)

EN 1528-4:1996 Fatty food – Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 4: Determination, confirmatory tests, miscellaneous (Продукты питания с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 4: Методы определения и подтверждения, разное)

Примечание – Рекомендуется ознакомиться с международными стандартами, в которых рассматриваются способы определения содержания жиров, взятия проб продукта и их подготовки.

3 Основные принципы

3.1 Общие положения

Методы, приведенные в настоящем стандарте, основаны на четырехэтапном процессе (в некоторых случаях два этапа могут быть полностью или частично объединены), описанном в пунктах 3.2–3.5.

3.2 Экстрагирование

Экстрагирование остатков из матрицы образца при помощи соответствующих растворителей получения максимальной эффективности экстрагирования и минимального содержания в экстракте веществ, которые могут повлиять на чистоту результатов анализа.

Примечание – Рекомендуется использовать методы экстрагирования жира, которые одновременно применимы для экстрагирования жира, его исследования и анализа остатка в жировых компонентах.

3.3 Очистка

Максимально возможное удаление примесей с минимальной потерей аналита из пробы, с целью получить раствор экстрагированного остатка в растворителе, пригодном для количественной экспертизы посредством выбранного метода анализа.

3.4 Анализ

Газовая хроматография (ГХ), осуществляемая при помощи различных детекторов, таких как, например, электронозахватный детектор (ЭЗД), детектор на лампе с термокатодом, детектор пламенной фотометрии (ДПФ), детектор Холла, или же посредством масс-спектрометрии (МС).

3.5 Подтверждение

Процедуры подтверждения идентичности и количества анализируемых остатков, особенно в тех случаях, когда максимальный предел остатка может быть превышен.

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Используемые при анализе остатка реактивы должны быть чистыми, а вода только дистиллированная или обессоленная. При использовании обычной воды, нужно ее дистиллировать. Растворители и реактивы использовать в соответствии с описанием в приложении В, после чего проверить их на чистоту. Ионообменные смолы, используемые в обессоленной воде, могут послужить причиной отклонения в результатах. Очистить и периодически ионизировать адсорбенты в соответствии с требованиями различных методов. Проверить их на чистоту (см. 4.2).

Следует принять все возможные меры предосторожности, чтобы избежать потенциального загрязнения воды, растворителей, адсорбентов и т. д. при контакте с пластмассой и резиной.

4.2 Проверка реактивов на чистоту

4.2.1 Растворители

Повысить концентрацию растворителей в соответствии с используемым методом. Провести ГХ-тест на предмет чистоты при идентичных условиях в используемом методе. Хроматограмма не должна показывать никаких примесей. Экстрагировать ацетонитрил, диметилформамид и дихлорметан или повысить их

концентрацию в объеме, идентичном в используемом методе, и также протестировать итоговый раствор методом ГХ.

4.2.2 Вода

10 объемных частей воды, экстрагировать одной объемной частью *n*-гексана, петролейного эфира, дихлорметана или любого другого несмешивающегося с водой растворителя, используемого в данном методе. Отделить органическую фазу, повысить концентрацию в соответствии с используемым методом и провести ГХ-тест на чистоту при условиях, идентичных в данном используемом методе. Хроматограмма не должна показывать никаких примесей.

4.2.3 Неорганические соли

После очистки, экстрагировать неорганические соли, такие как, например, хлористый натрий (в соответствии с приложением В или с требованиями других методов), а также любой используемый водный раствор при участии *n*-гексана, петролейного эфира, дихлорметана или любого другого несмешивающегося с водой растворителя, используемого в данном методе. Повысить концентрацию экстракта в соответствии с данным методом и провести ГХ-тест при идентичных условиях в используемом методе. Хроматограмма не должна показывать никаких примесей.

4.2.4 Адсорбенты

Растворить некоторое количество адсорбента, равное количеству, необходимого в данном методе, при помощи соответствующего типа и объема растворителя или растворяющей смеси. Повысить концентрацию элюата в соответствии с данным методом и проверить его на чистоту. Хроматограмма не должна показывать никаких примесей. Регулярно проверять адсорбенты на предмет активности, например, методами, описанными в пункте 5.3.9 стандарта EN 1528-3:1996.

4.2.5 Стандартные образцы и растворы

В стандартных образцах, для анализа остатка, использовать материалы с показателями качества и чистоты, составляющими, по крайней мере, 95%.

Убедиться, что разбавленные растворы подготовлены и проверяются достаточно часто, стандартные растворы хранятся в холодильнике в стеклянных сосудах, приняты все возможные меры предосторожности, чтобы избежать потенциального загрязнения при контакте с пластмассой или резиной. Убедиться, что стандартные растворы не подвергнуты прямому солнечному свету или ультрафиолетовому излучению. Проверить стандартные растворы на предмет наличия примесей.

Стандартные материалы, хранимые при температуре минус 20°С, сохраняют стабильность в течение от одного до двух лет. Чтобы стандарты стабилизировались, нужно дать им разогреться при комнатной температуре, прежде чем открывать сосуды. Основные растворы с концентрацией 1 мг/мл, хранимые в искрозащищенном холодильнике (при температуре приблизительно в 4°С), обычно сохраняются в течение от 2 до 3 месяцев.

Примечание 1 – Изменения в объеме из-за испарения растворителя (например, через пространство между стеклянной пробкой и горлышком сосуда) могут послужить причиной ошибки.

Примечание 2 – Практика показала, что ошибки, допущенные при подготовке, обработке и хранении стандартных растворов, являются главными источниками погрешностей. По этой причине необходимо анализировать опыт других национальных, европейских и международных организаций [9], [10].

4.3 Меры безопасности при работе с реактивами

4.3.1 Общие положения

Анализ остатков пестицидов и конгенеров ПХБ в пищевой матрице подразумевает использование нескольких опасных химикатов.

В списке, приведенном в пункте 4.3.2, описаны некоторые меры предосторожности, которые необходимо постоянно соблюдать.

4.3.2 Пестициды и ПХБ

Многие пестициды, так или иначе, являются крайне токсичными, особенно в концентрированном виде. Например, опасные свойства высокотоксичной группы органофосфорных пестицидов проявляются не только при непосредственном приеме вовнутрь, но и при соприкосновении с кожей и даже при попадании в дыхательные пути. Работая со стандартными материалами, растворами и т.д., необходимо постоянно соблюдать следующие меры предосторожности:

a) Все лабораторные работы – взятие проб, смешивание, взвешивание и т.д. – необходимо осуществлять в помещении, снабженном эффективным вытяжным устройством и качественной вентиляционной системой, не осуществляющей рециркуляцию воздуха. При отсутствии таковых, следует носить респиратор надлежащего типа. В том случае, если пользуетесь респиратором, необходимо не забывать регулярно менять фильтры на нем, так как ношение загрязненного респиратора может быть даже опаснее, чем работа без него.

b) Не позволять пестицидам и ПХБ вступать в непосредственный контакт с вашей кожей. По мере необходимости надевать чистую защитную одежду и водонепроницаемые (например, полиэтиленовые) перчатки. Тщательно мыть руки водой с мылом, чтобы избежать загрязнения пищевых продуктов.

c) Обозначать все сосуды биркой с наименованием и концентрацией соответствующего пестицида.

d) Изучить и постоянно иметь под рукой информацию относительно признаков отравления и способов оказания первой помощи для каждого конкретного типа пестицида.

e) Проконсультироваться с врачом о профилактических мерах и противоядиях, которые можно было бы использовать в чрезвычайных ситуациях, при подозрении на отравление пестицидами.

f) Избавляясь от ненужных пестицидов, обязательно соблюдать нормы, установленные организацией. В случае возникновения проблем с утилизацией пестицидов можете связаться с изготовителем для получения рекомендаций.

g) Не входить в лаборатории, где осуществляется работа с остатками пестицидов, без защитной одежды. После работы с пестицидами не входить в другие лаборатории, не сняв защитную одежду, перчатки и не вымыв руки водой с мылом.

4.3.3 Опасные реактивы

Испарения на рабочем месте не должны концентрироваться до огнеопасного уровня, так как невозможно полностью устранить риск возникновения искр от статического электричества, даже если электрическое оборудование заземлено. Для удаления испарений использовать вытяжное устройство.

Испарения некоторых легкоиспаряющихся растворителей крайне ядовиты. Некоторые из них легко проникают через кожу. Для их удаления использовать вытяжное устройство.

Список некоторых опасных реактивов приведен в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Опасные реактивы

Название реактива	Проблема	Комментарий	Решение
Ацетон	Высокая огнеопасность	При взаимодействии с окислителями образует взрывоопасные пероксиды	Используйте вытяжное устройство
Ацетонитрил	Токсичность	Избегайте контакта с кожей и глазами	Используйте вытяжное устройство
Циклогексан	Высокая огнеопасность		Используйте вытяжное устройство
Дихлорметан	Умеренная огнеопасность. Токсичность	Избегайте контакта с глазами. Избегайте попадания испарений в дыхательные пути	Используйте вытяжное устройство
Диэтиловый эфир	Хранить в защищенном от света месте. Крайняя огнеопасность	При длительном хранении или воздействии солнечного света в сосудах могут образовываться нестабильные пероксиды	Используйте вытяжное устройство. Также см. примечание касаемо пероксидов
Диметилформа-мид	Токсичность. Огнеопасность	Избегайте контакта с кожей и глазами. Может вступать в бурную реакцию с галогенизированным углеводородом	Используйте вытяжное устройство
Этанол	Огнеопасность		В случае нагрева или испарения используйте вытяжное устройство
Этилацетат	Огнеопасность, особенно при испарении	Вызывает раздражение слизистой оболочки глаз и дыхательных путей	Используйте вытяжное устройство
н -Гексан	Высокая огнеопасность		Используйте вытяжное устройство
Изооктан	Высокая огнеопасность		Используйте вытяжное устройство
Петролейный эфир	Крайняя огнеопасность		Используйте вытяжное устройство
Метанол	Токсичность. Огнеопасность	Избегайте контакта с глазами. Избегайте попадания в дыхательные пути. Может вступать в бурную реакцию с натрием или гидроксидом калия при участии хлороформа	Используйте вытяжное устройство
П р и м е ч а н и е – Пероксиды образуются в диэтиловом эфире, диоксане и других эфирах при длительном хранении. Пероксиды взрывоопасны и перед дистилляцией или выпариванием их требуется устранять химическим путем. Воздействие света увеличивает вероятность образования пероксидов в эфирах. Фильтрация сквозь активированный оксид алюминия считается эффективным способом устранения пероксидов.			

5 Приборы

5.1 Стеклянные сосуды

Для анализа остатка следует использовать чистые стеклянные сосуды. При мытье сосудов можно использовать горячий очищающий раствор, но после этого, прежде чем сосуды высохнут, их необходимо тщательно ополоснуть дистиллированной водой и ацетоном. Если мытье производится при помощи посудомоечной машины, после мытья следует ополоснуть сосуды ацетоном, а затем водой. Вымойте сосуды в машине нехлорированным моющим средством, ополосните чистой водой и высушите. В обоих случаях нужно убедиться, не оставляет ли моющее средство каких-либо примесей. Рекомендуется ополоснуть сосуды непосредственно перед началом работы.

В данном подпункте отсутствует подробный список стандартных лабораторных стеклянных сосудов и оборудования, используемого в каждом конкретном методе – например, мензурки, круглодонные колбы, часовые стекла, пипетки, фильтровальная бумага, стеклянное волокно и т.д.

5.2 Специальные стеклянные сосуды

5.2.1 Конические трубки для выпаривания, снабженные 14-миллиметровыми стеклянными шлифами, с вместимостью около 15 мл, длиной от 80 см и до 90 см, необходимы для конечной концентрации. Желательно, чтобы они были градуированы и оснащены микроколонками Снайдера [11].

5.2.2 Хроматографические трубки, сделанные особым образом, со стеклянным или политетрафторэтиленовым (ПТФЭ) запорным краном, указаны в большинстве методов. Наверху колонок должны быть стеклянные шлифы, позволяющие прикреплять к ним сосуд с растворителем или адаптер давления.

5.3 Вспомогательные материалы

Перед тем, как использовать фильтровальную бумагу, стеклянные стержни и стеклянные гранулы, нужно промыть их чистым растворителем. Экстрагировать обычную стеклянную и кварцевую вату при помощи *н*-гексана, ацетона или любых других подходящих растворителей, используя экстрактор Сокслета, чтобы в используемых материалах не оставалось никаких примесей.

Уменьшить объем растворов до конечных значений, подвергнув их обработке потоком азота. Не использовать для этого резиновые или поливинилхлоридные (ПВХ) трубки. С трубками из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или нейлона риск загрязнения будет гораздо меньше.

Не использовать пластмассовые элементы (например, пробки из ПВХ) в сосудах, содержащих стандартные материалы и растворы, поскольку это может привести к загрязнению. В данном случае необходимы пробки из стекла или ПТФЭ. По той же причине не следует использовать и делительные воронки с пластмассовыми пробками или запорными кранами. Заменить пластмассовые пробки стеклянными или ПТФЭ.

5.4 Испарители-конденсаторы для выпаривания растворителей

5.4.1 Общие положения

У испарителей-кондесаторов, предназначенных для выпаривания растворителей, должна быть термостойкая водяная баня, позволяющая регулировать температуру окружающей среды до 100 °С, а также, желательно, вакуумный контроллер.

Необходимо периодически проверять уровень потери легкоиспаряющихся остатков, происходящей под воздействием испарителя. В определенных случаях для того, чтобы минимизировать потерю пестицидов, можно использовать противоокислитель (например, гликоль или гексадекан).

5.4.2 **Испаритель Kuderna-Danish** [12] (или его аналог) с дефлегматором, разогреваемым на термостойкой водяной бане.

5.4.3 **Роторный пленочный испаритель** нуждается в источнике вакуума; может быть разогрет до температуры в 50 °С.

5.4.4 **Роторный вакуумный испаритель** со скоростью вращения, доходящей до 1300 оборотов в минуту; нуждается в источнике вакуума; при данном испарителе должна быть термостойкая водяная баня

5.5 Гомогенизаторы

В случае использования гомогенизаторов нужно убедиться, что они защищены от возникновения искр и загрязнения. Проверить мацераторы нижнего двигателя на наличие утечек вокруг двигателя. Различные изоляционные пломбы могут стать источником загрязнения.

5.6 Центрифуги

По мере необходимости могут использоваться взрывозащищенные центрифуги, в которых центрифужные пробирки с несколькими сотнями миллилитров эмульсии вращают со скоростью 2000–4000 оборотов в минуту или более.

5.7 Газовая хроматография

Для осуществления процесса, описанного в пункте 4 EN 1528-4:1996, требуется использование газового хроматографа.

6 Процедуры

6.1 Общие положения

Операторы должны подробно ознакомиться с выбранным методом, прежде чем приступать к регулятивным анализам: контрольные реактивы должны пройти апробацию и быть признаны удовлетворяющими требованиям. Также необходимо провести эксперименты по определению степени извлечения эталонного вещества, состоящие из широкого диапазона уровней, включая определение максимального предела остатка: данные эксперименты также должны

удовлетворять всем требованиям. Кроме того, соответствующий эталонный материал необходимо анализировать каждый раз, когда это возможно. Данная процедура должна в точности повторяться для каждого анализа, без внесения каких-либо изменений.

Для получения данных по методам анализа остатков пестицидов необходимо ознакомиться с рекомендациями, приведенными в части 7 серии стандартов CODEX Alimentarius [9].

6.2 Маломасштабные процедуры

Если в некоторых случаях экстрагирование жиров и остатков необходимо осуществлять при малых объемах образца, растворителей и материалов (маломасштабная процедура), нужно выбрать для очистки соответствующую маломасштабную процедуру.

Если же результаты, полученные при помощи маломасштабной процедуры, показывают, что объем остатков близок к максимальному пределу или превышает его, для подтверждения необходимо провести процедуры экстрагирования и очистки еще раз – только с большими объемами образца, растворителей и материалов.

6.3 Подготовка исследуемого образца

При поступлении готовых образцов анализы проводятся сразу. При невозможности проведения анализов следует образцы хранить в закрытых контейнерах при температуре минус 18 °С. Образцы, несоответствующие для исследования, не используются.

Не всегда можно закончить исследования за день, вследствие чего возникает необходимость оставить образцы на хранение на ночь. В этом случае они должны храниться в виде раствора в каком-нибудь безводном растворителе:

a) в герметично закупоренном сосуде, вдали от света;

b) в темном месте, при температуре минус 18 °С.

Образцы экстракта, оставшиеся на ночь, должны быть нетронутыми до следующего использования.

Не прерывать стадии очистки, такие как колоночная хроматография и т.д. Определить, какие компоненты пищевых продуктов уже были проанализированы, и указать пропорцию, в которой данные компоненты соотносятся со всем образцом.

6.4 Подготовка опытного компонента

Взвесить указанное количество образцов предпочтительно в граммах (±1 %). Перед гомогенизацией убедиться, что замороженный материал оттаял.

Примечание – В некоторых случаях при экстрагировании замороженных образцов могут возникнуть проблемы. Каждый период гомогенизации должен длиться 2 мин.

Если есть возможность проанализировать образцы свежего молока или других жидких молочных продуктов в течение нескольких дней, нужно хранить их в холодильнике при температуре около 4 °С (это позволит избежать отделения

жира после размораживания), либо перед заморозкой лабораторный образец тщательно размешать, а затем разделить его на подходящее число анализируемых проб.

6.5 Экстрагирование

Остатки, анализируемые в настоящем стандарте, связаны с жиросодержащими компонентами образца.

Эффективность экстрагирования жира зависит от полярности используемого растворителя и природы субстрата.

Примечание – Стандарт EN 1528-2:1996 устанавливает ряд аналитических методов, основанных на экстракции жира, включая остатки пестицидов и ПХБ из различных групп продуктов питания, содержащих жир.

6.6 Очистка

В дополнение к остаткам, экстракты, полученные в соответствии со стандартами EN 1528-2:1996 или EN 1528-3:1996, содержат материалы (включая жиры и другие липиды), способные повлиять на результаты анализа. Существует несколько методов, позволяющих произвести очистку общих экстрактов или жиров и масел для последующих анализов.

Примечание – Стандарт EN 1528-3:1996 устанавливает требования к методам от A до H для очистки жиров и масел или изолированных жирных компонентов, используя распределение жидкость/жидкость, методы абсорбционной хроматографии на колонке и гельпроникающей хроматографии.

7 Анализ

7.1 Газовая хроматография

Для анализа остатков в большинстве случаев используется метод ГХ.

Желательно, чтобы используемая система ГХ была оборудована датчиком, отдельными нагревателями для инжектора и термостатирующими печками для хроматографической колонки. Особое предпочтение отдается устройству прямой инжекции в ГХ-колонку. Хотя выбор различных компонентов системы ГХ зависит от опыта лаборанта, чуть ниже можно ознакомиться с некоторыми общими рекомендациями.

Датчики следует настраивать в соответствии с инструкциями изготовителей. Изменения в чувствительности датчиков требуется периодически проверять посредством контроля линейности калибровочных кривых, используя для этого стандартные растворы пестицидов.

Газовый хроматограф должен включать в себя систему соединения, позволяющую измерять не только пиковые высоты, но и пиковые площади.

Практика показала, что, несмотря на выбор различных условий ГХ и различных типов используемых инструментов, полученные в конечном итоге результаты могут оказаться эквивалентными. С другой стороны, выбор стандартных параметров ГХ не гарантирует, что качество полученных результатов будет идентичным.

Для ознакомления с типичными условиями ГХ см. приложение В EN 1528-4:1996.

7.2 Тест на степень очистки

Очистка 2,4,4'-трихлорбифенила (№ 28) от 2,4',5-трихлорбифенила (№ 31), эффективность которой повышается по мере того, как растет полярность стационарной фазы, может быть расценена как эффективная мера. Также нужно убедиться, что между 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенилом (№ 101) и o,p'-DDE (или альфа-эндосульфаном), между 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенилом (№ 138) и p,p'-DDT и между 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенилом (№ 153) и сульфатом эндосульфана не происходит никакого взаимовлияния, сказывающегося на результате.

Химические названия и номерные обозначения некоторых конгенеров для индикаторов ПХБ приведены в таблице 2.

По мере необходимости можно произвести количественную оценку и других пиковых значений, полученных, например, для конгенеров № 105, 118 и 156.

При присутствии в образце камфехлора предотвратить отклонение в результате можно только посредством анализа ПХБ после осуществления очистки колоночной хроматографией, в соответствии с 11.5.3 EN 1528-3:1996.

В соответствии с 11.5.3 EN 1528-3:1996 разделение на силикагелевой миниколонке также рекомендуется, если необходимо проанализировать альдрин, дильдрин, эндрин, гептахлор или эпоксид гептахлора в присутствии ПХБ.

Таблица 2 − Конгенеры индикаторов ПХБ

Химическое название	Номер
1) 2,4,4'-трихлорбифенил	28
2) 2,2',5,5'-тетрахлорбифенил	52
3) 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил	101
4) 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенил	138
5) 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил	153
6) 2,2',3,4,4',5,5'-гептахлорбифенил	180

8 Рекомендации для подтверждения

Проведение анализов для подтверждения идентичности и количества исследуемых остатков является обязательным, особенно в тех случаях, когда высока вероятность, что максимальный предел остатка был превышен.

Методы, описанные в настоящем стандарте, позволяют проанализировать остаток со времени удержания смесей на ГХ-колонках; для этого должны использоваться две колонки с различными полярностями. Процедуры, перечисленные в стандарте EN 1528-4:1996, такие как капиллярная ГХ, тонкослойная хроматография (ТСХ), ГХ продуктов окисления и других видов конверсии, а также другие аналогичные методы, имеют особую значимость. При подтверждении результатов, анализы полученные методом МС, являются наиболее достоверными.

Примечание – Стандарт EN 1528-4:1996 устанавливает несколько рекомендуемых методов качественного и количественного определения остатков и подтверждения результатов, а также дополнительные методы предварительной очистки от жира при анализе продуктов, содержащих большое количество жира.

9 Оценка

9.1 Вычисление

Вычислить концентрацию остатков пестицидов или конгенеров ПХБ в образце, исходя из соотношения хроматограмм образца и стандарта или серии стандартов. Выразить эту концентрацию применительно ко всему продукту или к содержащемуся в нем жиру (см. пункт 11) в соответствии с требованиями анализа. Средний показатель восстановления от повторно проведенных процедур определения должен находиться в пределах диапазона от 70 % до 110 %.

Примечание – При работе на границе предела выявления данный диапазон не может быть достигнут.

9.2 Точность

9.2.1 Общие положения

Точность выбранного аналитического метода необходимо оценить в соответствии с требованиями стандарта ISO 5725 [13]. Некоторые общие критерии, основанные на накопленном опыте, приведены в параграфах 9.2.2 и 9.2.3 в качестве руководства для лаборанта.

9.2.2 Условия повторяемости

Каждая лаборатория должна периодически проверять, соответствуют ли ее результаты условиям повторяемости. Для этого она должна анализировать образцы, в которые были внедрены соответствующие стандартные материалы в подходящих концентрациях или, что предпочтительнее, использовать для этого образцы с изначально присутствующими в них остатками.

Под условиями повторяемости в данном случае понимаются условия, при которых взаимно независимые результаты испытаний получаются посредством одного и того же метода, на идентичном тестируемом материале, в одной и той же лаборатории, одним и тем же лаборантом, использующим одно и то же оборудование через короткие промежутки времени.

9.2.3 Условия воспроизводимости

В таблице 3 продемонстрированы некоторые примеры допустимых различий в результатах испытаний, возникающих в условиях воспроизводимости [14].

Таблица 3 – Примеры допустимых различий в результатах испытаний, возникающих в условиях воспроизводимости

Содержание остатка, мг/кг	Различие (±) мг/кг
0,01	0,01
0,1	0,05
1,0	0,25

(В данном примере 0,01 мг/кг – показатель, находящийся на границе предела определения.)

Определить промежуточные значения путем интерполяции из графика с логарифмическим масштабом на обеих осях.

10 Практический предел определения

С теоретической точки зрения под практическим пределом определения исследуемого образца понимается такая концентрация остатка пестицидов или конгенеров ПХБ (в миллиграммах на килограмм), которая на хроматограмме опытного экстракта соответствовала бы самой низкой измеримой пиковой площади или высоте при приемлемой степени достоверности результата.

Практический предел определения зависит от степени очистки, природы субстрата и условий ГХ (в особенности, от типа и температуры колонки, газа-носителя и чувствительности датчика). Так как эти условия невозможно установить точно, практический предел определения должен быть установлен индивидуально для каждого отдельного метода и каждой отдельной лаборатории. В целом для анализируемого остатка практический предел определения должен составлять десятую часть от максимально допустимого уровня остатков. Если же максимально допустимый уровень остатков составляет 0,05 мг/кг или меньше, достаточно, чтобы практический предел равнялся одной пятой от этого показателя, кроме тех случаев, где максимальный предел остатка установлен на самой границе уровня определения.

11 Представление результатов

Представить содержание пестицидов или конгенеров ПХБ в соответствии с текущими нормами. Не исправлять средний показатель концентрации для соответствия проценту усвоения остатка.

Если остатков, близких к максимально допустимому уровню или превышающих его, не наблюдается, то нужно зафиксировать в отчете показатель, полученный в ходе единственной процедуры определения.

Если один остаток более близок к максимально допустимому уровню или превышает его, нужно поступить следующим образом:

a) Указать средний показатель концентрации и диапазон для каждого остатка. Если имели место холостые пробы, то о них нужно сообщить отдельно, не исправляя средние показатели концентрации остатка.

b) Указать средний процент усвоения и практический предел определения для каждого соответствующего остатка.

12 Отчет по исследованиям

В отчете по исследованиям должны содержаться следующие данные:

- вся информация, необходимая для идентификации образца;
- ссылка на настоящий стандарт или на используемый метод;
- результаты и единицы, в которых результаты были выражены;

- любые специфические детали, зафиксированные в ходе теста;
- операции, которые не установлены выбранным методом или определены как дополнительные.

Приложение А
(информационное)

Таблица А.1 − Применимость методов от А до Н в соответствии со ссылками, приведенными в библиографии

Соединение[2)]	Метод							
	A [1]	B [2]	C [3]	D [4]	E 15]	F [6]	G [7]	H [8]
Органохлоридные пестициды								
альдрин (HHDN)	+	+		+	+	+	+	+
цис-хлордан		+		+	+	+	+	+
транс-хлордан		+		+	+	+	+	+
o,p'-TDE (DDD)	+			+		+	+	+
p,p'-TDE (DDD)	+	+	+	+	+	+	+	+
o,p'-DDE	+				+		+	+
p,p'-DDE	+	+	+	+	+	+	+	+
o,p'-DDT	+	+		+	+	+	+	+
p,p'-DDT	+	+	+	+	+	+	+	+
дильдрин (HEOD)	+	+	+	+	+	+	+	+
α-эндосульфан					+		+	
β-эндосульфан							+	
эндрин	+	+		+	+	+	+	+
гексахлорбензол (HCB)		+		+	+	+	+	+
α-HCH	+	+		+	+	+	+	+
β-HCH	+	+		+	+	+	+	+
γ-HCH (линдан)	+	+		+	+	+	+	+
δ-HCH	+	+		+			+	+
гептахлор	+	+		+	+	+	+	+
эпоксид гептахлора	+	+		+	+		+	+
метоксихлор	+	+		+	+	+	+	
мирекс	+					+	+	+
оксихлордан		+		+	+		+	+
камфехлор (токсафен)				+	+	+	+	
конгенеры индикаторов ПХБ	+	+	+	+	+		+	+
Органофосфорные пестициды								
бромофос		+		+			+	+
бромофос-этил							+	+
карбофенотион		+					+	+
хлорфенвинфос		+					+	+
хлорпирифос				+			+	+
хлорпирифос-метил								+
кротоксифос								+
диазинон	(+)	+					(+)	+
дихлорвос								+
этион	(+)			+			+	+
фамфур								+
фенитротион							+	+
фенхлорфос (роннель)	(+)	+		+			+	
фентион								+
йодофенфос				+			+	+
малатион	(+)	+					+	+
фосмет								+
пиримифос-метил							+	+

[2)] Для получения сведений о полных химических наименованиях и составе, см. ISO 1750 «Пестициды и другие агрохимикаты. Общие наименования».

Окончание таблицы А.1

Соединение[2)]	Метод							
	A [1]	B [2]	C [3]	D [4]	E 15]	F [6]	G [7]	H [8]
паратион	(+)	+					+	
паратион-метил	(+)						+	
фенкаптон				+				
тетрахлорвинфос								+
Примечание − Знак + − применимый, (+) − утвержденный для особых случаев, см. [1]								

Приложение В
(информационное)

Очистка некоторых растворителей и реактивов

Ацетон	Перегонка со стеклянными шариками.
Ацетонитрил	4000 $см^3$ ацетонитрила смешиваются с 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты и 30 г фосфорного ангидрида в круглодонной колбе. Добавляются стеклянные шарики, после чего смесь перегоняют при температуре в 81–82 °С (не выше!).
Диэтиловый эфир	Перегонка со стеклянными шариками.
Диметилформамид	Перегонка со стеклянными шариками.
Этанол	Перегонка со стеклянными шариками.
Петролейный эфир	Перегонка с гранулами гидроксида калия или гидроксида натрия.
Метанол	Дистилляция посредством стеклянных шариков.
н-гексан	Перегонка с гранулами гидроксида натрия.
Хлорид натрия	Разогревать при температуре в 500 °С в течение, как минимум, 4 часов, после чего охладить в сушильном шкафу.
Сульфат натрия	Разогревать при температуре в 500 °С в течение, как минимум, 4 часов, после чего охладить в сушильном шкафу.

Библиография

[1] Cunniff, P. (ed): Official Methods of Analysis AOAC INTERNATIONAL, 16th edition, Arlington, Virginia, United States, 1995, Volume 1, Chapter 10, pp. 1-10, the method № 970.52

[2] Specht, W.: Organohloridnye and organophosphorus pesticides. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Handbook of pesticide residue analysis, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987, Volume 1, pages 309-319, the method S 10

[3] Cunniff, P. (ed): Official Methods of Analysis AOAC INTERNATIONAL, 16th edition, Arlington, Virginia, United States, 1995, Volume 1, Chapter 10, pages 11-12, the method № 983.21

[4] Stijve, T.: Organohloridnye and organophosphorus pesticides. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987, Volume 1, 5, pp. 297-308, the Method of S 9

[5] Greve, P. A, und Grevenstuk, W. B. F.: Meded. Fac. Landbouwwet. (Gent) 40, 1115-1124 (1975), zitiert in: Analytical Methods for Residues in Foodstuffs, 5. Ausg., The Hague 1988, Bd. 1, 12-15, Multi-Residue Method 1, submethod 5

[6] Cunniff, P. (Hrsg.): Official Methods of Analysis of AOAC International, 16. Auflage, Arlington VA 1995, Band 1, Kapitel 10, 12-13, Verfahren Nr. 984.21

[7] Specht, W.: Organochlorine, organophosphorus, nitrogen-containing and other pesticides. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Verlagsgesell-schaft Weinheim 1987, Band 1, S. 75-78 und S. 383-400, Aufarbeitungsverfahren 6 und Verfahren S 19

[8] UK Ministry of Agriculture, Fisheries and Food: Analysis of pesticide residues in products of animal origin, Verfahren FscLPest-1 (23.4.91)

[9] Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide residue Analysis; Codex alimentarius commission. In: Codex Alimentarius; Volume 2, Pesticide residues in food. Rome, Food and Agriculture Organization (FAO), the World Health Organization (WHO), Section 4.2, 1993, pp. 405-416

[10] Horwitz, W., Kamps, L.R. и Boyer, K.W.: Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, J. Assoc. Off. Anal. Chem, 63, p 1344 and onwards (1980)

[11] Burke, J.A., Mills, P.A. и Bostwick, D.C.: J. Assoc. Off. Agric. Chem. 49, стр. 999−1003 (1966 г.)

[12] Gunther, F.A. и др.: Anal. Chem. 23, стр. 1835-1842 (1951 г.)

[13] ISO 5725 Precision of tests methods. Determination repeatability and reproducibility of a standard tests method by inter-laboratory tests

[14] Council directive 94/43 EC of 27 July 1994 establishing annex VI of directive 91/414/EEC concerning placing of plant protection products on the market. J. Europ. Com

Приложение Д.А
(информационное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица Д.А – Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1528-2:1996 Fatty food - Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) - Part 2: Extraction of fat, pesticides and PCBs, and determination of fat content (Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 2. Экстракция жира, пестицидов и ПХБ и определение содержания жира)	IDT	ГОСТ EN 1528-2–2014 Пищевая продукция с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 2. Экстракция жира, пестицидов и ПХБ и определение содержания жира
EN 1528-3 Fatty food) Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 3: Clean-up methods (Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 3. Методы очистки)	IDT	ГОСТ EN 1528-3–2014 Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 3. Методы очистки
EN 1528-4:1996 Fatty food – Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 4: Determination, confirmatory tests, miscellaneous (Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 4. Методы определения и подтверждения, разное)	IDT	ГОСТ EN 1528-4–2014 Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часть 4. Определение, методы подтверждения, прочие положения

УДК 664:664.3:661.16:006.354 МКС 67.040 IDT

Ключевые слова: пищевая продукция, пищевой жир, химический анализ, определение содержания, пестициды, полихлорбифенил, газовая хроматография, общие положения

gost.e-ecolog.ru