ГОСУДАРСТВЕННОЕ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СБОРНИК

МЕТОДИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕДЕРАЛЬНОГО ЗАКОНА ОТ 12.06.08 №88-ФЗ

«Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 7

МОСКВА 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 7

ББК 51.23
С23

С23 **Сборник** методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»:.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—80 с.

ISBN 5—7508—0771—1

В сборник включены методические документы, содержащие правила и методы исследований (испытаний) и измерений, а также правила отбора образцов для проведения исследований (испытаний) и измерений, в соответствии с постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г. Г. Онищенко от 08.12.2008 № 67.

ББК 51.23

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 13.04.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,0

Тираж 200 экз. Заказ 26

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

ISBN 5—7508—0771—1

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

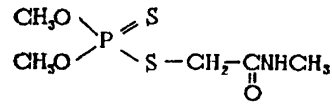
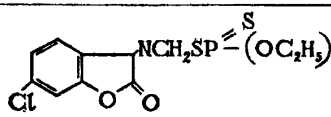
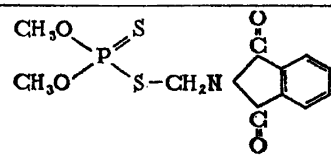
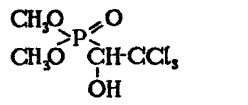
Содержание

Определение амидофоса в молоке и мясе тонкослойной хроматографией 4
Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах газожидкостной хроматографией 8
Определение ДДВФ в молоке и воде газохроматографическим и колориметрическим методами 12
Определение диазинона и дурсбана в молоке и тканях животных газожидкостной хроматографией 18
Определение метил- и этилмеркурхлорида в продуктах животного происхождения, кормах и почве газожидкостной хроматографией 21
Определение альфа- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана в кормах и продуктах животноводства газожидкостной хроматографией 26
Определение гамма- изомера гексахлорциклогексана и фенотиазина в продуктах животного происхождения тонкослойной хроматографией 29
Ускоренное определение ДДТ в пищевых продуктах 34
Определение полихлоркамфена в кормах, продуктах животноводства и птицеводства газожидкостной хроматографией 38
Определение байтекса в молоке и мясе тонкослойной хроматографией 41
Колориметрическое определение хлорофоса в продуктах растительного происхождения (капуста, картофель, зерно, огурцы, яблоки) и молоке 45
Определение хлорофоса в воде, фруктах, овощах, молоке, мясе и кормах хроматографией в тонком слое 51
Определение остаточных количеств севина в молоке и молочных продуктах методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов 56
Методика определения варбекса в молоке и тканях животных с помощью газо-жидкостной хроматографии 61
Методические указания по определению ДДВФ в молоке и воде методом газо-жидкостной хроматографии 64
Методические указания по определению метил- и этилмеркурхлорида в пищевых продуктах, кормах и почве методом газовой хроматографии 67
Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в сырье для производства детских сухих молочных смесей 72
Методические указания по определению диквата в воде, молоке фотометрическим методом 76

Колориметрическое определение хлорофоса в продуктах растительного происхождения (капуста, картофель, зерно, огурцы, яблоки) и молоке

Хлорофос – 0,0-диметил-2,2,2,-трихлор-1-оксиэтилфосфонат. Синонимы: трихлорфон, диптерекс, тугон, негувом, дилекс, Байер 13/59.

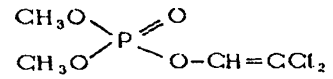
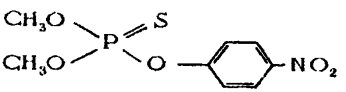
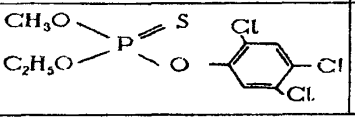
Краткая характеристика препаратов

Название препарата и его относительная молекулярная масса	Структурная формула	Температура, °С	
		плавления	кипения (в скобках мм рт. ст.)
Фосфамид (рогор, фостион-ММ, Би-58, диметоат, дитрол), 229,2		51—52	86 (0,01), 117 (0,1)
Фозалон, 367,8		45—46	
Фталофос (имидан, пролат), 317,32		72—72,7	
Хлорофос (диптерекс, трихлорфон), 257,45		73—74	109 (0,2), 120 (0,4)

Чистый препарат представляет собой кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 73—74 °С. Растворимость в 100 г воды 12 г, бензола 15, эфира 17, хлороформа 75, гексана 0,08 г. В щелочной среде хлорофос превращается в ДДВФ—0,0-диметил-0-2,2-дихлорвинилфосфат.

Краткая характеристика ДДВФ, метафоса и трихлорметафоса-3 содержится в таблице

Таблица

Название препарата и его относительная молекулярная масса	Структурная формула	Температура, °С	
		кипения (в скобках – мм рт. ст.)	плавления
ДДВФ, 220,9		74,1	–
Метафос, 263,2		140 (0,5)	35—36
Трихлорметафос-3, 335,6		127—133 (0,15)	–

Таблица

Препарат	Растворимость в воде	Органические растворители, в которых растворяется пестицид
ДДВФ	Нерастворим	Метанол, этанол
Метафос	Труднорастворим	Дихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлороформ
Трихлорметафос-3	Нерастворим	Ацетон, дихлорэтан, этанол

Принцип метода. Метод* основан на экстракции хлорофоса из пробы растворителем, из остатка (после удаления растворителя) водой, окислении смесью бихромата калия с серной кислотой и определении продуктов разложения хлорофоса (ДДВФ и ДДТ) на основе реакции Фудживара. Чувствительность метода 0,2—0,3 мг/кг. Ошибка определения составляет ± 10 %. Хлороформ мешает определению, поэтому не должно быть его паров в воздухе. Продукты разложения хлорофоса данным методом не обнаруживаются.

* Л. А. Стемпковская, И. Н. Пашковская (Киевский НИИ гигиены питания).

Реактивы и растворы

Серный эфир хч.

Кислота серная хч плотностью 1,84 г/см^3.

Бихромат калия хч.

Едкий натрий хч.

30 %-ный и 2 %-ный водные растворы едкого натра.

Кислота ортофосфорная хч. плотностью 1,7 г/см^3 или ледяная уксусная кислота хч.

Сульфат натрия безводный свежепрокаленный

Пиридин хч или ч. Если пиридин дает положительную реакцию по Фудживару, его очищают следующим образом. К 250 мл пиридина добавляют 15 мл 2 %-ного раствора едкого натра, крупинку перманганата калия и кипятят 30—40 мин с обратным холодильником. При охлаждении добавляют едкий натр до образования двух фаз (20 г), отделяют пиридиновый слой и перегоняют, используя для нагрева глицериновую баню.

Приборы и посуда

Колбы конические вместимостью 250 и 300 мл с притертыми пробками. Прибор для гидролиза (круглодонная колбочка вместимостью 50—100 мл с обратным холодильником на шлифе).

Колбы на 500 мл с обратным холодильником.

Либиховский холодильник.

Делительные воронки на 50 мл.

Колбы круглодонные на 50 мл.

Чашки Петри.

Стаканы химические вместимостью 80—100 мл.

Воронки химические диаметром 8 см.

Цилиндры мерные на 100 и 250 мл.

Колориметрические пробирки на 10—15 мл.

Термометр на 100 и 200 °С.

Резиновая груша.

Баня водяная.

Баня глицериновая.

Электроплитка.

Фотоэлектроколориметр.

Фильтры.

Ход анализа. *Молоко. I метод.* К 50 мл молока добавляют 0,3 мл концентрированной ортофосфорной или уксусной кислоты и 50 г свежепрокаленного безводного сульфата натрия. Чтобы не образовалось

комков, сульфат натрия добавляют небольшими порциями при тщательном перемешивании смеси. Из полученной смеси хлорофос экстрагируют 100 мл серного эфира в течение 10 мин* при энергичном встряхивании. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр. После измерения объема удаляют растворитель на водяной бане при 45—50 °С (до сухого остатка).

II метод, 50 мл молока выпаривают в чашке Петри на водяной бане (или батарее) при температуре не выше 55 °С до получения творогообразной массы. При помощи стеклянной палочки массу переносят в химический стакан. Экстрагируют хлорофос 30—40 мл серного эфира, прибавляя его дробно по 6—8 мл. Смесь при экстракции слегка подогревают (не выше 40 °С) на водяной бане и энергично помешивают стеклянной палочкой. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу, растворитель удаляют на водяной бане (45—50 °С) до получения сухого остатка.

Растительные продукты. Пробу продукта массой 25—50 г измельчают* и экстрагируют 25—50 мл серного эфира 30—40 мин. Раствор фильтруют через маленький складчатый фильтр в круглодонную колбу. Экстракцию повторяют 3—4 раза, встряхивают каждый раз пробу с 10—20 мл растворителя 5 мин. Растворитель из объединенного экстракта испаряют на водяной бане (50—60 °С) до образования влажного остатка. Следы растворителя выдувают при помощи резиновой груши.

Извлечение хлорофоса из остатка. *Молоко.* К маслянистому остатку в колбе добавляют 2 мл дистиллированной воды и взбалтывают 5 мин при подогреве на водяной бане с температурой не выше 55 °С. Смесь охлаждают под струей холодной воды или в холодильнике до затвердения жира. Водный экстракт фильтруют через бумажный фильтр в колбу со шлифом. Операцию проводят 3 раза, добавляя 2 раза по 2 мл дистиллированной воды и один раз 1 мл. Экстракты объединяют.

Растительные продукты. К сухому остатку приливают 2 мл дистиллированной воды. После 15—20-минутного перемешивания водный экстракт сливают в колбу прибора для гидролиза. Остаток снова смывают дистиллированной водой (3 раза по 1 мл). Полученные экстракты присоединяют к основному раствору.

---

* Если сульфат натрия плохо прокален, то для лучшего отделения жидкой фазы створоженного молока от растворителя необходимо увеличить объем растворителя до 150—200 мл.

* Зерно не измельчают. При анализе яблок следует использовать только кожуру толщиной 3—4 мм. К картофелю перед экстрагированием надо добавить сульфат натрия (20 г).

Количественное определение. К объединенному водному экстракту в колбе добавляют 1—2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 и 0,6—1 г бихромата калия. Присоединяют колбу к обратному холодильнику, кипятят содержимое колбы 5—6 мин, считая с момента закипания раствора. После 1—2-минутного отстаивания колбу отсоединяют от холодильника и охлаждают под струей холодной воды. Полученный раствор нейтрализуют 30 %-ным раствором едкого натра, внося его по каплям при помешивании до перехода желто-бурой окраски в желто-зеленую.

Добавляют в колбу 3—4 мл 30 %-ного раствора щелочи и 8 мл пиридина, смесь тщательно перемешивают и нагревают 15 (± 2) мин на водяной бане с температурой 70 ± 5° С. Смесь охлаждают, переносят в делительную воронку, отделяют щелочной слой. К перенесенному в пробирку (через верхнюю часть делительной воронки) пиридиновому слою добавляют 2 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки перемешивают и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 20 мм при зеленом светофильтре. Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

Содержание хлорофоса в пробе определяют по калибровочной кривой, для построения которой берут от 0,1 до 1,2 мл стандартного раствора хлорофоса в воде (100 мкг/мл), доводят объем дистиллированной водой до 5 мл, добавляют 1—2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 и 0,6—1 г бихромата калия. Далее проводят все операции, как при анализе пробы.

В полевых условиях оценка полученных результатов с достаточной для практических целей точностью может быть проведена по стандартной (имитационной) шкале, построенной на базе водных растворов хлористого кобальта и кристаллвиолета. Для 100 мкг хлорофоса характерна окраска, которая может быть имитирована раствором, содержащим 8,5 мл 0,02 н. $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$, 0,14 мл – 0,0025 %-ного кристаллвиолета и 1,36 мл дистиллированной воды.

Поскольку реактивы (особенно кристаллвиолет) различных партий при одних и тех же количествах могут давать неодинаковые оттенки, следует предварительно проверить оптические плотности 'исходного имитационного раствора и раствора, соответствующего 100 мкг хлорофоса по калибровочной кривой. Разбавлением последнего раствора получают растворы, содержащие меньшие количества хлорофоса. Шкала

может сохраняться в темном месте в плотно закрытых пробирках до шести месяцев.

Расчет. Содержание хлорофоса в продукте (мг/кт) вычисляют по формулам:

1) при извлечении хлорофоса из молока первым методом

$$X = \frac{A \cdot B}{C},$$

2) при извлечении хлорофоса из молока вторым методом и при определении пестицида в растительных продуктах

$$X = \frac{A}{P}, \text{ где}$$

A – количество хлорофоса, найденное по калибровочному графику или имитационной шкале, мкг;

P – объем или масса пробы молока, мл или г;

B – объем экстрагента, мл;

C – объем полученного экстракта, мл.

gost.e-ecolog.ru