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

Определение метил- и этилмеркурхлорида в продуктах животного происхождения, кормах и почве газожидкостной хроматографией

Хлористые соли этил- и метилртути — белые кристаллические вещества со специфическим запахом. Соединения летучи, особенно метилртуть, сильно раздражают слизистые оболочки глаз, хорошо растворяются в спирте, ацетоне, бензоле, толуоле и хлорорганических растворителях. Температура плавления метилмеркурхлорида 169 °С, этилмеркурхлорида 192 °С. Вещества легко реагируют с тиосоединениями.

Принцип метода.

I вариант.[*] Метод основан на извлечении органических соединений ртути толуолом посредством экстрактивной перегонки солянокислого раствора, отделении от примесей раствором тиосульфата натрия, экстракции бензолом с последующим определением на газовом хроматографе с детектором электронного захвата. Чувствительность 0,005 мг/кг, ошибка до 25 %. Вариант может быть использован для определения метил- и этилмеркурхлорида в мясе, рыбе, яйцах, молоке, кормах и почве.

II вариант.[**] Метод основан на извлечении органических соединений ртути из подкисленных гомогенатов пищевых продуктов бензолом, перераспределении их в водный раствор *l*-цистеина, повторной экстракции бензолом и количественном определении посредством газожидкостной хроматографии. Чувствительность метода 0,005 мг/кг, полнота определения 75—85 %. Данный вариант может быть использован для определения метил- и этилмеркурхлорида в молоке, сливках, сметане, твороге, сливочном масле, почках, морских продуктах (креветки, кальмары, морские гребешки и др.), а также в кулинарно обработанных суточных пищевых рационах.

Реактивы и растворы

Толуол хч или чда перегнанный.

Бензол хч или чда перегнанный.

Спирт этиловый ректификат.

Соляная кислота концентрированная, 1 и 6 н. растворы соляной кислоты.

3 М раствор йодистого калия свежеприготовленный.

---

[*] В. В. Ермаков (ВНИИВС).

[**] З. Н. Богомолова (Институт питания АМН СССР).

1 %-ный раствор йодистого калия в 0,1 н. едком натре.

0,5 М раствор хлорной меди в 2,5 н. соляной кислоте.

0,05 М раствор гипосульфита натрия (готовят из фиксанала).

Рабочий раствор гипосульфита натрия (0,0025 М). 5 мл 0,05 М раствора гипосульфита натрия разбавляют дистиллированной водой до объема 50 мл и добавляют 50 мл этилового спирта. Готовят перед употреблением.

5 %-ный солянокислый раствор двухлористой ртути. 25 г двухлористой ртути растворяют в 85 мл концентрированной соляной кислоты. Объем доводят до 500 мл водой.

Натрий хлористый кристаллический хч.

1 %-ный водный раствор *l*-цистеина.

Натрий сернокислый безводный, промытый бензолом и высушенный.

Твердый носитель – хромосорб W или хроматон (80—100 меш), силанизированный диметилдихлорсиланом. Неподвижная фаза – неопентилгликольсукцинат или полидиэтиленгликольсукцинат (5 %). При нанесении фазы применяют метод испарения (растворяют неподвижную фазу в смеси ацетона с хлороформом в соотношении 1 : 1 по объему). В испаритель вводят по 2 мкг каждого пестицида и 20 мкл 20 %-ного раствора диметилдихлорсилана в толуоле и кондиционируют колонку, продувая ее 12 ч азотом (75 мл/мин) при температуре 190 °С, если используется неопентилгликольсукцинат, или при температуре 170 °С, если применяется полидиэтиленгликольсукцинат. Затем колонку присоединяют к детектору.

Стандартные растворы метил- и этилмеркурхлорида. 100 мг каждого соединения растворяют в 100 мл бензола и готовят стандартные растворы пестицидов на бензоле (0,5 мкг/мл).

Приборы и посуда

Газовый хроматограф «Цвет-5», «Цвет-106», «Газохром-1001».

Аппарат для перегонки, состоящий из реакционной колбы вместимостью 250 мл, холодильника длиной 15—20 см и делительной воронки на 250 мл (приемник).

Центрифуга (2000—2500 об/мин).

Делительные воронки на 250 и 50 мл.

Мерные колбы вместимостью 100 и 25 мл.

Воронки для фильтрования.

Пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл.

Мерный цилиндр на 25 мл.

Пробирки градуированные вместимостью 10 мл с притертыми пробками.

Ход анализа.

I вариант. В круглодонную термостойкую колбу вместимостью 250 мл вносят 10 г гомогенизированного или растертого образца (мясо, рыба, почва). Сухой образец смачивают 10 мл воды. В ту же колбу наливают 60 мл 1 н. соляной кислоты, 2 мл раствора хлорной меди, помещают несколько стеклянных капилляров или кусочков пемзы. При определении пестицидов в молоке 30 мл образца помещают в колбу, добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл раствора хлорной меди и 25 мл воды. Колбу присоединяют к холодильнику и нагревают на слабом огне. При появлении пены верхнюю часть колбы охлаждают холодной водой. После прекращения вспенивания нагревание усиливают. Перед дистилляцией в делительную воронку (приемник) наливают 6 мл толуола. Отгоняют в делительную воронку 50 мл дистиллята. Затем колбу охлаждают, вносят в нее 20 мл толуола, присоединяют к аппарату и отгоняют растворитель в приемник. Не отсоединяя приемника, холодильник промывают 5 мл смеси 1 н. соляной кислоты с этанолом (7 : 3). Полученный дистиллят энергично встряхивают в течение 5 мин.

После разделения слоев нижнюю водную фазу отбрасывают. Толуольный экстракт промывают 25 мл воды и фильтруют через промытую толуолом стекловату или обычную вату в другую делительную воронку вместимостью 50 мл. Фильтр промывают 5 мл толуола. К экстракту добавляют 5 мл 0,0025 М гипосульфита натрия и энергично встряхивают смесь в течение 2 мин. После разделения слоев нижнюю фазу сливают в третью делительную воронку вместимостью 50 мл. Толуольный экстракт еще раз промывают 5 мл 0,0025 М раствором гипосульфита натрия. К объединенным этанольным растворам гипосульфита натрия добавляют 2,5 мл 3 М раствора йодистого калия и 5 мл бензола. Смесь встряхивают 2 мин. После разделения фаз нижний слой отбрасывают, а верхний (бензольный экстракт) промывают 10 мл 1 %-ного раствора йодистого калия в 0,1 н. растворе едкого натра. Бензольный экстракт сливают в градуированную пробирку, доводят объем до 5 мл бензолом, исследуют на газовом хроматографе (в испаритель вводят 5 мкл экстракта). Для повышения чувствительности метода экстракт можно концентрировать до 1 мл и вводить в испаритель в количестве 5 мкл.

II вариант. Среднюю пробу массой 500 г измельчают на мясорубке и тщательно перемешивают. 10 г измельченного продукта или 25 мл молока помещают в коническую колбу и приливают 50 мл дистиллированной воды, 3 мл 5 %-ного раствора хлорной ртути (при определении пестицидов в печени и яйцах), 14 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г хлористого натрия. Содержимое колбы перемешивают. Соеди-

нения ртути экстрагируют 40 мл бензола при встряхивании в течение 30 мин. Если образуется эмульсия, для разделения слоев смесь центрифугируют 15—20 мин при 2000—2500 об/мин.

Бензольный экстракт переносят с помощью пипетки и резиновой груши в делительную воронку, повторяют экстракцию с 30 мл бензола. Объединенные бензольные экстракты промывают (самотеком) дистиллированной водой (3—4 раза по 8—10 мл) до нейтральной реакции промывных вод. Соединения ртути извлекают 7 мл 0,1 %-ного водного раствора *l*-цистеина при встряхивании в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний водный слой переносят в другую делительную воронку и повторяют экстракцию из органической фазы в том же порядке. К объединенным цистеиновым экстрактам добавляют 11 мл 6 н. соляной кислоты. *Содержимое воронки перемешивают, органические соединения* ртути извлекают 5 мл бензола при встряхивании воронки в течение 3 мин. Бензольный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, в хроматограф вводят 5 мкл.

Если при экстракции цистеином образуется эмульсия, смесь центрифугируют при указанных выше условиях; отделившийся бензол отбрасывают. Если полное расслоение не происходит, оставшуюся эмульсию надо разрушить путем добавления 11 мл 6 н. соляной кислоты. Жидкость перемешивают и фильтруют через крупнопористый бумажный фильтр в делительную воронку. Ртутьорганические соединения извлекают 5 мл бензола, как описано выше.

Условия хроматографирования

Хроматографируют пробу на хроматографе «Цвет-5» с детектором по захвату электронов. Скорость протяжки ленты самописца 1 см/мин, рабочая шкала электрометра $1 \cdot 10^{-11}$ А. Длина стеклянной колонки 1000 мм, внутренний диаметр 3 мм. Температура испарителя 150, колонок 130 при использовании неопентилгликольсукцината и 110 при работе на полидиэтиленгликольсукцинате, детектора 250 °С. Скорость расхода азота через колонку 75 мл/мин, поддува 105 мл/мин.

В испаритель вводят 5 мкл экстракта и стандартный раствор пестицидов в количестве 2 нг (5 мкл). Время удерживания метилртути 1,8 мин, этилртути 4 мин.

Количественное определение проводят путем сравнения высот пиков образца и стандарта (до 2 нг). Минимальное детектируемое количество 0,05 нг. Линейность детектирования соблюдается в пределах 0,1—2 нг. Содержание метил- или этилртути в анализируемой пробе (мг/кг или мг/л) находят по формуле.

$$X = \frac{C \cdot S_2 \cdot V_2}{S_1 \cdot V_1 \cdot P} \text{ или } X = \frac{C \cdot H_2 \cdot V_2}{H_1 \cdot V_1 \cdot P}, \text{ где}$$

X – количество препарата, мг/л или мг/кг;

C – количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

S_1 – площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм^2;

H_1 – высота пика стандартного раствора, введенного в хроматограф, мм;

S_2 – площадь пика препарата в пробе, мм^2;

H_2 – высота пика препарата в пробе, мм;

V_1 – объем экстракта, введенного в хроматограф, мкл;

V_2 – общий объем экстракта после упаривания, мл;

P – масса или объем анализируемой пробы, мл или г.

gost.e-ecolog.ru