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 ДДВФ в молоке и воде газохроматографическим и колориметрическим методами

ДДВФ (дихлорфос, нуван) имеет структурную формулу:

$$(CH_3)_2POCH=CCl_2$$

Действующее начало препарата – 0,0-диметил-0-(2,2-дихлорвинил)-фосфат. ДДВФ представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 74 °С при 1 мм рт. ст. и относительной молекулярной массой 220,9. ДДВФ хорошо растворим в большинстве органических растворителей, растворимость в воде около 1 %. Предельно допустимая концентрация ДДВФ в воде 1 мг/л. Для молока предельно допустимая концентрация не установлена.

Газохроматографический метод

Метод* основан на извлечении ДДВФ из молока смесью петролейного и диэтилового эфиров после предварительного створаживания молока ацетоном, перераспределении инсектицидов в воду и после вымораживания жира в этилацетат, последующем определении методом ГЖХ. Из воды ДДВФ извлекают этилацетатом. Чувствительность метода 0,01 мг/л молока и воды. Полнота определения при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ для воды 86,1 ± 4,9 %, для молока 86,7 ± 4,1 %.

Реактивы и растворы

Ацетон

Диэтиловый эфир

Петролейный эфир ($t_{кип}$ 35—50 °С)

Этилацетат, насыщенный водой. Все перечисленные растворители химически чистые и свежеперегнанные.

Na_2SO_4 хч безводный.

NaCl хч

Стандартный раствор ДДВФ (0,01, 0,02, 0,03 ... 1,2 мкг/мл).

---

* Ф. Р. Мельцер, К. Ф. Новикова (ВНИИХСЗР).

Хромосорб W (100—120 меш), промытый кислотой и силанизированный DMCS с 20 % SE-30.

Силиконовый эластомер SE-30 или аналогичный.

5 %-ный водный раствор оксалата калия.

Приборы и посуда

Хроматограф «Цвет-5» или аналогичный прибор с термоионным детектором.

Стеклянная хроматографическая колонка длиной 2 000 мм с внутренним диаметром 3,5 мм, заполненная хромосорбом с 20 % SE-30. Колонку перед работой продувают током азота со скоростью 100—120 мл/мин при температуре 280 °С в течение не менее 18 ч.

Ротационный вакуумный испаритель с термостатированным обогревом.

Делительные воронки на 100, 200 и 1 000 мл.

Мерные колбы на 50 мл и 100 мл.

Конические колбы на 100 мл.

Круглодонные колбы на 250 мл.

Микрошприцы на 10 мкл.

Пипетки.

Ход анализа. *Вода.* 100 мл воды помещают в делительную воронку вместимостью 200 мл, добавляют одну чайную ложку поваренной соли и 25 мл насыщенного водой этилацетата. Делительную воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 30—40 с. После разделения слоев нижний водный слой переносят в другую делительную воронку и экстрагируют ДДВФ дважды этилацетатом порциями по 10 мл. Объединенные экстракты сушат безводным сульфатом натрия в течение нескольких минут, фильтруют в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки этилацетатом. В хроматограф вводят 2, 3 или 5 мкл полученного раствора.

Молоко. 100 мл молока помещают в делительную воронку вместимостью 1 000 мл, добавляют 200 мл ацетона и 10 мл 5 %-ного раствора оксалата калия. Энергично встряхивают содержимое воронки несколько секунд. В воронку добавляют 10 г NaCl и 200 мл диэтилового эфира, воронку энергично встряхивают 30—40 с. После разделения слоев в делительную воронку добавляют 100 мл петролейного эфира и энергично встряхивают. После разделения слоев нижний водный слой переносят в другую делительную воронку и экстрагируют ДДВФ сначала 200 мл эфира, а затем 100 мл петролейного эфира, как описано выше. При пло-

хом разделении слоев добавляют 100 мл ацетона. Объединенные эфирные экстракты небольшими порциями переносят в круглодонную колбу вместимостью 50 мл, в которую предварительно вносят 10 мл дистиллированной воды. Растворитель отгоняют с помощью ротационного испарителя при слабом вакууме и температуре водяной бани 35 °С. Колбу с водным остатком помещают в морозильник на 15—20 мин для затвердевания жира. Водный остаток фильтруют через ватный тампон в делительную воронку на 100 мл. Ополаскивают колбы и фильтр небольшими порциями охлажденной воды, добавляют в воронку половину чайной ложки поваренной соли и экстрагируют ДДВФ этилацетатом, как описано выше для воды.

Условия хроматографирования

Хроматограф «Цвет-5», снабженный термоионным детектором. Скорость протяжки ленты самописца 0,67 см/мин. Рабочая шкала электрометра $1 \cdot 10^{-10}$А. Температура колонки 200, испарителя 230 °С. Скорости азота 10 мл/мин, водорода 18—20 мл/мин, воздуха 200 мл/мин. Время удерживания ДДВФ 3,15 мин.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами по высоте пиков. Количество ДДВФ вычисляют по формуле. Линейность детектирования соблюдается в пределах 0,05—2 нг. Нижний предел определения 0,1 мг в 5 мкл, что составляет 0,01 мг/л. Время удерживания хлорофоса в этих условиях 0,9 мин. Другие фосфорорганические пестициды определению не мешают.

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

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.

Колориметрическое определение

Принцип метода. Метод* основан на извлечении ДДВФ из воды хлористым метиленом, а из молока (после створаживания) ацетоном и петролейным эфиром, последующем спектрофотометрическом определении при длине волны 487 нм продукта конденсации резорцина с дихлорацетальдегидом, выделившимся в результате щелочного гидролиза.

Чувствительность метода 0,15 мг/л молока и 0,06 мг/л воды, полнота определения 70—100 и 80—93 % соответственно.

Реактивы и растворы

Ацетон свежеперегнанный.
Петролейный эфир ($t_{кип}$ 35—55 °С).
Хлористый метилен свежеперегнанный.
2 %-ный раствор резорцина.
2 н. раствор углекислого натрия.
2 %-ный раствор бисульфита натрия.
Стандартный раствор ДДВФ в ацетоне (100 мкг/мл)
Хлористый натрий.
5 %-ный раствор оксалата калия.

Приборы и посуда

Спектрофотометр СФ-4М.
Ротационный испаритель ИР.
Делительные воронки на 50, 500 и 1000 мл.
Пористые фильтры № 3 и 4.
Химические воронки.
Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100 и 250 мл со шлифом.
Пробирки.
Мерные колбы на 100 мл.
Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.
Термометры на 20—100° С.
Водяная баня, желательно с термостатом.

Ход анализа. *Вода.* Из 500 мл воды ДДВФ экстрагируют трижды хлористым метиленом по 100 мл с добавлением 10—15 г хлористого натрия. Экстракты объединяют и фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу вместимостью 750 мл. Добавляют 10 мл дистилли-

---

* Ф. Р. Мельцер, К. Ф. Новикова (ВНИИХСЗР).

рованной воды и отгоняют растворитель на ротационном испарителе без включения вакуума при температуре бани не выше 65 °С (пробу не перегревать, тщательно следить за температурой бани!).

Водный остаток количественно переносят в мерный цилиндр на 25 мл, доводят уровень раствора до метки водой. Аликвотную часть раствора (2,5 мл) переносят в пробирку. Туда же добавляют 1 мл 2 % -ного раствора резорцина и 1,5 мл 2 н. раствора углекислого натрия. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и выдерживают 20 мин в термостате при 55 °С. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют к нему 5 мл 2 %-ного водного раствора бисульфита натрия. Измеряют оптическую плотность полученного флуоресцирующего раствора при длине волны 487 нм, используя в качестве раствора сравнения холостую пробу (вода + реактивы).

Молоко. 200 мл молока помещают в делительную воронку вместимостью 1 л, добавляют 450 мл ацетона и 10 мл 5 %-ного раствора оксалата калия. Смесь энергично встряхивают 1—2 мин, добавляют 20 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 100 мл петролейного эфира и снова встряхивают 2—3 мин. После разделения слоев нижнюю водную фракцию переносят в другую делительную воронку, а верхнюю органическую фазу фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу. Повторяют экстракцию пестицида тем же количеством петролейного эфира еще дважды.

К объединенному экстракту добавят 10 мл воды и концентрируют на ротационном испарителе без включения вакуума при температуре бани не выше 65 °С до объема 10—15 мл. Колбу помещают в испаритель холодильника на 1—2 мин для затвердевания жира, после чего содержимое колбы переносят в делительную воронку на 50 мл, колбу ополаскивают небольшим количеством воды, водный раствор отделяют от слоя жира и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 мл. Далее поступают, как описано для воды.

Перед фотометрированием мутные растворы фильтруют через пористый фильтр № 3 без вакуума или через фильтр № 4 при слабом вакууме со скоростью одна капля за 2 с. Количество ДДВФ в анализируемой пробе находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В ряд пробирок вносят 0, 0,05, 0,1 ... 0,5 мл стандартного раствора, что соответствует 0, 5, 10 ... 50 мкг ДДВФ, и без удаления растворителя доводят объем до 2,5 мл дистиллированной водой. Затем в пробирки добавляют по 1 мл 2 %-ного

раствора резорцина, 1,5 мл 2 н. раствора углекислого натрия. Далее проводят все операции, как описано для определения ДДВФ в пробе.

Расчет. Содержание ДДВФ в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V}{V_a \cdot P}, \text{ где}$$

X – содержание ДДВФ в пробе, мг/л;

A – количество ДДВФ, найденное по калибровочному графику, мкг;

V – общий объем экстракта, мл;

V_a — аликвотная часть раствора, взятая для анализа, мл;

P – объем исследуемой пробы воды или молока, мл.

gost.e-ecolog.ru