ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОГО НАДЗОРА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЧУЖЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

(Сборник нормативных материалов)

Москва, 1994 г.

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОГО НАДЗОРА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЧУЖЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

(Сборник нормативных материалов)

Москва, 1994 г.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение пищевых продуктов токсичными чужеродными веществами является частью глобальной проблемы загрязнения окружающей среды, поэтому в настоящее время очень важным аспектом является определение микропримесей загрязняющих веществ в продуктах питания и снижение их содержания. В последние годы все больший приоритет приобретают исследования по определению таких токсикантов как различные микотоксины (афлатоксины, патулин, зеараленон, вомитоксин, трихотецены и др.), соли тяжелых металлов, нитриты, нитраты, N-нитрозамины и др.

Настоящий сборник включает в себя ранее изданные Методические указания по определению наиболее приоритетных загрязнителей пищевых продуктов, разработанные научно-исследовательскими институтами медицинского профиля и утвержденные Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Минздрава СССР и ГКСЭН РФ.

В соответствии с Постановлением Госкомсанэпиднадзора Российской Федерации от 06.02.92 г. № 1 «О порядке действия на территории Российской Федерации нормативных актов бывшего Союза ССР в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения» на всей территории Российской Федерации действуют общесоюзные санитарные правила и нормативные акты впредь до принятия соответствующих нормативных актов Российской Федерации в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

Сборник предназначен для санитарно-гигиенических лабораторий центров Госсанэпиднадзора, НИИ и учреждений гигиенического профиля, кафедр гигиены питания медицинских институтов и институтов усовершенствования врачей, а также может быть использован лабораториями других организаций, занимающихся исследованиями пищевых продуктов.

Будем признательны за все критические замечания и пожелания, направленные на улучшение данного Сборника или составление аналогичных Сборников по другим разделам исследований пищевых продуктов.

Л. Г. Подунова

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ РТУТИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ БЕСПЛАМЕННОЙ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ*

Предлагаемый метод основан на мокром кислотном озолении пробы с последующим восстановлением ртути до металлической формы и количественном определении методом беспламенной атомной абсорбции на отечественном ртутном анализаторе типа «Юлия-2». Предел обнаружения метода в зависимости от навески продукта составит от 0,005 мг/кг (при навеске 30 г) до 0,03 мг/кг (при навеске 5 г). Относительное стандартное отклонение 0,07—0,08.

Продолжительность анализа ртути в подготовленном мине-

---

* — Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции, утв. МЗ СССР 21 июня 1990 г. № 5178-90

рализованном образце 10 мин. Общая продолжительность анализа лимитируется этапом подготовки пробы (минерализации), которая составляет от 3 до 18 ч в зависимости от вида пищевых продуктов.

Метод включает два этапа:

— кислотная деструкция образца;

— определение ртути методом беспламенной атомной абсорбции на ртутном анализаторе «Юлия-2».

1. Оборудование и материалы

1. Анализатор ртути — «Юлия-2»
2. Иономер или pH-метр (типа ЭВ-74, pH 121)
3. Баня водяная
4. Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104 с допускаемой погрешностью взвешивания 0,01
5. Электроплитка с закрытой спиралью
6. Колбы мерные 1-50-2 или 2-50-2, 1-100-2 или 2-100-2, 1-500-2 или 2-500-2, 1-1000-2 или 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74
7. Колбы конические Кн-1-750-34/35 ТС; Кн-1-500-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82
8. Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82
9. Цилиндры мерные 1-100 по ГОСТ 25336-82
10. Пипетки 4-1-1 или 5-1-1 или 5-1-2; 7-1-5 или 7-2-5 по ГОСТ 20292
11. Стаканы В-1-50 ТС по ГОСТ 25336-82
12. Фильтры обеззоленные синяя лента
13. Спирт этиловый по ГОСТ 18300
14. Кислота азотная, плотность 1,43 г/см по ГОСТ 11125 осч
15. Кислота серная, плотность 1,84 г/см по ГОСТ 14262 осч

Допускается применять кислоты марки хч, если массовая доля ртути в них не более 0,004 мг/кг.

16. Кислота соляная, плотность 1,19 г/см по ГОСТ 14261 осч, 6% раствор
17. Олово двухлористое безводное или 2-водное по ГОСТ 3678, чда, раствор в 6% соляной кислоте
18. Ртуть двухлористая по ГОСТ 4519, чда, азотнокислая по ГОСТ 4520, хч или стандартный образец раствора соли ртути ГСО РР 3497
19. Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490-75, хч
20. Калий хромовокислый, хч, ГОСТ 4459—75
21. Масло вазелиновое или силиконовое
22. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Допускается применять импортное оборудование, лабораторное химическое стекло и реактивы, соответствующие по качеству отечественным аналогам.

2. Отбор проб

Отбор и подготовку проб к испытанию проводят в соответствии с нормативно-технической документацией на продукт или пищевое сырье.

3. Подготовка к испытаниям

3.1. Построение градуировочного графика

3.1.1. Приготовление основного стандартного раствора ртути с концентрацией 100 мкг/мл

Растворяют 0,166 г азотнокислой или 0,135 г двухлористой ртути в дистиллированной воде в колбе вместимостью 1 л, предварительно добавив 30 мл концентрированной азотной кислоты и несколько кристаллов калия хромовокислого.

Основной раствор ртути из стандартного образца ГСО РР 3497 готовят по прилагаемой к нему инструкции.

3.1.2. Приготовление рабочего стандартного раствора ртути (растворы 1—3)

Раствор 1 с концентрацией ртути 10 мкг/мл: 10 мл основного раствора ртути помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор 2 с концентрацией ртути 0,1 мкг/мл: 5 мл раствора 1 помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор 3 с концентрацией ртути 0,01 мкг/мл: 10 мл раствора 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

3.1.3. Построение градуировочного графика

Градуировочный график строят для двух диапазонов:
минимальный диапазон 0,003—0,01 мкг (график 1)
максимальный диапазон 0,01—0,03 мкг (график 2).

В пробирку для определения ртути поочередно вносят 0,0; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 мл рабочего стандартного раствора 3, содержащего 0,0; 0,003; 0,005; 0,006; 0,008; 0,01 мкг ртути соответственно. Добавляют дистиллированную воду до объема 2,7 мл и 0,3 мл раствора двухлористого олова. Немедленно вводят в склянку барботер. Снимают показания иономера.

Для максимальной шкалы в пробирку для определения ртути поочередно вносят 0,00; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мл рабочего стандартного раствора 2 содержащего 0,00; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030 мкг ртути соответственно. Далее как для минимальной шкалы.

3.1.4. Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс массу ртути, в мкг, по оси ординат — пропускание, выраженное в % от полной шкалы в диапазоне 4—9 иономера ($I_д$—$I_{холост.}$—$I_{пробы}$).

Градуировочный график строят вновь 1 раз в 3 месяца, а также каждый раз при замене кюветы, ртутной лампы или после ремонта прибора.

Основной стандартный раствор ртути хранят в течение 3 месяцев, рабочие стандартные растворы ртути готовят в день построения калибровочного графика.

3.1.5. Приготовление очищенного раствора двухлористого олова

Навеску 1,5 г безводного двухлористого олова или 1,8 г двухлористого олова 2-водного помещают в мерную пробирку на 25 мл и доводят до метки 6% раствором соляной кислоты. Раствор продувают с помощью микрокомпрессора прибора до отрицательной реакции на ртуть (отметка 100 на шкале иономера).

3.1.6. Приготовление раствора для поглощения отработанной ртути

5 г перманганата кальция растворяют в 94,5 мл дистиллированной воды и добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты.

3.2. Деструкция образца пищевого продукта («открытым» способом)

В коническую колбу (емкостью 500 мл для навески 5 г и 750 мл для навески выше 5 г) помещают навеску из ранее подготовленной средней пробы в соответствии с таблицей 1 и равномерно распределяют по дну колбы.

Последовательно вносят этиловый спирт, воду, азотную кислоту в соответствии с ГОСТ 26927—86, стр. 7—10, табл. 1 в пересчете на навеску, указанную в табл. 1 методики. Для навески 5 г пользуются схемой минерализации, указанной в табл. 1 методики.

Колбу закрывают воронкой диаметром 25 мм, содержимое перемешивают и выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут или оставляют на ночь. Осторожно по каплям через воронку при помешивании добавляют в пробу серную кислоту из стакана вместимостью 50 мл, не допуская бурного выделения окислов азота, с которыми возможны потери ртути. После добавления серной кислоты колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре до полного прекращения выделения бурых паров окислов азота. Затем колбу ставят на горячую водяную баню и проводят нагревание в соответствии с таблицей 1, графа 10. Добавляют 30 мл кипящей дистиллированной воды и выдерживают на кипящей водяной бане еще 15—20 минут.

Таблица 1

ПДК СанПиН 42-123-4089-86	Навеска, г	Предв. обраб. навески	Добавление этил. спирта, мл	Добавление воды, мл	Доб. конц. азот. к-ты, мл	Выдержив, при комн. т-ре, мин.	Добавление конц. серной кислоты, мл	Выдержив. при комн. т-ре, мин.	Температура и время нагрева на водяной бане, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,005 (молоко, продукты детского питания, жидкие напитки)	30	По ГОСТ 26927-86 в пересчете на навеску	1,0	По ГОСТ 26927-86 в пересчете на навеску	По ГОСТ 26927-86	По ГОСТ 26927-86	По ГОСТ 26927-86 в пересчете на навеску	До полного прекращения выдел. окислов азота	По ГОСТ 26927-86
(сухое молоко и продукты детского питания)	5	—"—	1,0		5	30	7	—"—	—"—
0,01	15	—"—	1,0	По ГОСТ 26927 в пересчете на нав.		По ГОСТ 26927-86	В пересчете на нав.	—"—	—"—
0,02 (плодоовощная продукция)	10	—"—	10	—"—		—"—	—"—	—"—	5—10 мин. при 70 °С 15—20 мин. при 100 °С
0,03 и выше (для зерна, круп и зернобобовых)	5	—	1,0	10—20	10	на ночь	5	—"—	5—10 мин. при 70 °С 30 мин. при100 °С
(для мяса, мясных п продуктов и др.)	5	—	1,0	5	5	30	5	—"—	5—10 мин. при 70 °С 15—20 мин. при 100 °С
(для рыбы, рыбных продуктов, продуктов моря («закрытым» способом	5	—	1,0	5	5	30	5	—"—	—"—

Для каждой серии анализов проводится соответствующий контроль применяемых реактивов (холостая проба).

Горячий деструктат фильтруют в цилиндр вместимостью 100 мл через увлажненный водой фильтр. Колбу из-под деструктата и фильтр несколько раз промывают кипящей дистиллированной водой. Объем деструктата и промывных вод доводят до 100 мл. Перед измерением деструктат переносят в коническую колбу или стакан и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. При необходимости деструктат для последующих определений ртути хранят сутки.

Деструкция образца пищевого продукта («закрытым» способом). Для продуктов, требующих «закрытой» минерализации (сыры, творог, рыба и др. (следует пользоваться методикой «закрытого» мокрого озоления по ГОСТ 26927-86.

4. Проведение анализа

Измерение количества ртути в деструктате проводят в соответствии с инструкцией к прибору. 1 мл деструктата вносят в пробирку для определения ртути и проводят измерение по п. 3.1.3. Регистрируют максимальное отклонение стрелки иономера. При сильном пенообразовании в измерительную пробирку перед добавлением раствора двухлористого олова вносят каплю силиконового или вазелинового масла.

Для проверки правильности подготовки пробы (полноты минерализации) проводят опыт с добавкой. В колбу с навеской продукта добавляем стандартный раствор ртути на уровне двух ПДК и проводим минерализацию одновременно с анализируемой пробой. Степень открываемости должна находиться в пределах 75—90%.

5. Обработка результатов

5.1. Массовую долю ртути в пробе (мкг) находят по градуировочным графикам 1—3.

5.2. Массовую долю ртути (С) в продукте рассчитывают по формуле:

$$C = (m - a) \times \frac{V}{m \times V_a} \text{ мг/кг, где:}$$

m — масса ртути в анализируемом объеме, мкг
a — масса ртути в холостом опыте, мкг
V — общий объем деструктата, мл
V_a — аликвотный объем деструктата, мл
M — масса образца, взятая для деструкции, г.

СОДЕРЖАНИЕ

I МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ 1

1. Методика определения афлатоксинов в пищевых продуктах методом ТСХ . . . 3
2. Методика определения афлатоксинов в пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 11
3. Методика определения афлатоксинов в продуктах животного происхождения . . . 19
4. Методика определения содержания патулина в фруктовых и овощных соках и пюре . . . 26
5. Методика определения микотоксина патулина в продуктах переработки плодов и овощей . . . 31
6. Методика определения зараленона в пищевых продуктах . . . 37
7. Методика определения дезоксиниваленола (вомитоксина) в зерне и зернопродуктах . . . 41
8. Методика определения дезоксиниваленола и зеараленона в зерне и зернопродуктах . . . 45
9. Методика определения Т-2 токсина в пищевых продуктах и продовольственном сырье . . . 53
10. Методика определения охратоксина А в пищевых продуктах . . . 57
11. Методики определения микотоксинов: Т-2 токсина, зеараленона (Ф-2) и охратоксина А . . . 63

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУЖЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ 77

12. Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье . . . 77
13. Методика определения метил-этилмеркурхлорида в пищевых продуктах, кулинарно обработанных . . . 93
14. Методика определения содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции . . . 97
15. Методика по определению хрома в овощных консервах . . . 103
16. Методика определения содержания гистамина в рыбопродуктах (флуорометрический метод) . . . 105
17. Метод выделения, идентификации и количественного определения гистамина в рыбопродуктах (колориметрический метод) . . . 110
18. Методика определения нитратов и нитритов в молоке и молочных продуктах . . . 114
19. Методика определения нитратов и нитритов в плодовоощной консервированной продукции . . . 124

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ 133

20. Методика определения остаточных количеств Диэтилстильбэстрола в продуктах животноводства и в биологических жидкостях . . . 133
21. Методика определения остаточных количеств Эстрадиола-17β в продуктах животноводства . . . 138
22. Методика определения антибиотиков тетрациклинового ряда методом тонкослойной хроматографии (качественный анализ) . . . 142
23. Методика определения антибиотиков тетрациклинового ряда флуориметрическим методом (количественный анализ) . . . 143
24. Определение летучих N-нитрозаминов в продовольственном сырье и пищевых продуктах . . . 146

Составители: Брагина И. В., Орехова Н. А. — специалисты лаборатории физико-химических методов исследований Российского Республиканского информационно-аналитического центра.
Под редакцией: Подуновой Л. Г. — заместителя Главного государственного санитарного врача РФ, заслуженного врача РФ.

Подписано к печати. 21.11.94.
Формат 60 × 88/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,8. Усл. кр.-отт. 9,8.
Тираж 1000 экз. Зак. 220.

Изготовлено в Московской типографии № 11 Комитета по печати РФ.
113105, Москва, ул. Нагатинская, 1.

gost.e-ecolog.ru