МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32689.1— 2014

Продукция пищевая растительного происхождения

МУЛЬТИМЕТОДЫ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТКОВ ПЕСТИЦИДОВ

Часть 1

Общие положения

(EN 12393-1:2008, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств» (ФГБОУ ВПО «МГУПП»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 июня 2014 г. № 45)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 августа 2014 г. № 893-ст ГОСТ 32689.1—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 Настоящий стандарт соответствует региональному стандарту EN 12393-1:2008 Foods of plant origin — Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues — Part 1: General considerations (Продукция пищевая растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов. Часть 1. Общие положения).

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общее описание 2
4 Средства измерений, образцы сравнения, вспомогательные устройства, материалы и реактивы . . 3
5 Подготовка определения 6
6 Определение остаточных количеств пестицидов 6
7 Оценка результатов определения 8
8 Отчет о результатах определения 9
Приложение А (справочное) Очистка растворителей и реактивов 10
Библиография 11

МКС 67.080.01

Поправка к ГОСТ 32689.1—2014 Продукция пищевая растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов. Часть 1. Общие положения

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 4 2020 г.)

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

Продукция пищевая растительного происхождения

МУЛЬТИМЕТОДЫ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТКОВ ПЕСТИЦИДОВ

Часть 1
Общие положения

Foods of plant origin. Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues. Part 1. General considerations

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевую продукцию растительного происхождения и устанавливает общие положения о мультиметодах для газохроматографического определения остатков органогалогенных, органофосфорных и (или) органоазотных пестицидов.

Стандарт устанавливает общие положения следующих методов, которые прошли успешную проверку в межлабораторных испытаниях:

- метод *L*: экстракция с использованием ацетона, жидкость — жидкостная экстракция с использованием дихлорметана и очистка в колонке с силикагелем/активированным углем [1];
- метод *M*: экстракция с использованием ацетона, жидкость — жидкостная очистка с использованием дихлорметана/петролейного эфира и, при необходимости, очистка на адсорбентах (например, Florisil®)* [2]—[4];
- метод *N*: экстракция с использованием ацетона, жидкость — жидкостная экстракция с использованием дихлорметана или циклогексана/этилацетата и очистка посредством гельфильтрующей хроматографии и фильтрацией через силикагель [5], [6];
- метод *P*: экстракция с использованием этилацетата и, при необходимости, очистка посредством гельфильтрующей хроматографии [7].

Применимость перечисленных методов для определения остатков органогалогенных, органофосфорных и органоазотных пестицидов указывают для каждого случая.

Примечание — Настоящий стандарт рекомендуется применять в целях апробации и накопления дополнительной информации в части его применения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

* Допускается использование готовых адсорбентов. Данная информация является рекомендуемой и приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Издание официальное

ГОСТ 32689.2—2014 Продукция пищевая растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов. Часть 2. Методы экстракции и очистки

ГОСТ 32689.3—2014 Продукция пищевая растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов. Часть 3. Идентификация и обеспечение правильности результатов

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общее описание

3.1 Краткие сведения

Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов реализуют в рамках четырех процедур — экстракция, очистка, определение (хроматография), идентификация и подтверждение результатов.

В отдельных случаях при наличии современных средств испытаний возможны отклонения от установленных в настоящем стандарте положений, в том числе путем совмещения двух и более процедур. Все отклонения должны быть тщательно задокументированы в протоколе испытаний.

3.2 Экстракция

Целью экстракции является выделение из матрицы пробы с помощью подходящего растворителя остатков пестицидов с как можно более высоким их выходом и с наименьшим выходом сопутствующих, мешающих определению веществ.

3.3 Очистка

Сопутствующие (мешающие) вещества удаляют из полученного экстракта. Таким образом, остаются только остатки пестицидов, определение которых осуществляют в дальнейшем с помощью соответствующего метода.

3.4 Определение (хроматография)

Для определения остатков пестицидов в полученном экстракте используют газохроматографический метод с применением селективных детекторов типа «Детектор электронного захвата (ДЭЗ)» (для органогалогенных пестицидов), «Азотно-фосфорный детектор (АФД)» (для органофосфорных и органоазотных пестицидов) и «Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)» (для органофосфорных пестицидов). Детектор Холла, атомно-эмиссионный детектор, а также масс-спектрометрия также могут быть использованы для определения остатков пестицидов.

3.5 Идентификация

Качественная и количественная идентификация остатков пестицидов имеют особенное значение в тех случаях, когда выявленные их остаточные количества превышают максимально допустимые уровни.

3.6 Подтверждение результатов

Подтверждение результатов идентификации и количественного определения содержания обнаруженных остатков пестицидов необходимо в частности тогда, когда предполагается наличие концентраций остатков, которые превышают максимально допустимые уровни. Методы, которые описываются в настоящем стандарте, позволяют проводить идентификацию остатков пестицидов по времени удерживания на хроматографической колонке. Для этого используют минимум две колонки различной полярности. Для подтверждения результатов применяют методы, подробно описанные в ГОСТ 32689.2, например, высокоэффективную жидкостную хроматографию (HPLC) и газохроматографический анализ продуктов окисления и других продуктов превращений. Результаты, полученные масс-спектрометрией (MS), могут быть использованы для уточнения идентификации. В ГОСТ 32689.3 изложены некоторые рекомендуемые методы для подтверждения результатов.

4 Средства измерений, образцы сравнения, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

4.1 Общие требования

В определениях используют реактивы, чистоту и пригодность которых проверяют согласно 4.2. Чистоту применяемой дистиллированной воды по ГОСТ 6709 проверяют согласно 4.2.2. Необходимо избегать загрязнения применяемой воды материалами из резины и (или) полимеров.

Применяемые адсорбенты в зависимости от используемого способа подвергают очистке, периодической активации и проверке согласно 4.2.4.

4.2 Проверка чистоты реактивов

4.2.1 Растворители

Применяемые растворители (ацетонитрил, ацетон, этилацетат, *н*-гексан, петролейный эфир и дихлорметан) перед определением концентрируют в условиях, соответствующих условиям испытания пробы, затем подвергают газохроматографическому разделению на предмет присутствия фракций-загрязнителей.

4.2.2 Вода

Десять объемных частей воды в соответствии с методом определения экстрагируют с одной объемной частью *н*-гексана, петролейного эфира, дихлорметана или другого несмешивающегося с водой растворителя. Органическую фазу отделяют от смеси. Затем в соответствии с условиями метода определения ее концентрируют и проверяют на присутствие фракций-загрязнителей газохроматографическим методом. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ.

4.2.3 Неорганические соли

Неорганические соли, например, хлорид натрия подвергают очистке согласно приложению А или в соответствии с требованиями метода определения. Соли и их водные растворы экстрагируют *н*-гексаном, петролейным эфиром, дихлорметаном или другим несмешивающимся с водой растворителем в зависимости от метода определения. Экстракт концентрируют согласно условиям метода определения, затем проверяют на наличие фракций-загрязнителей газохроматографическим методом. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ.

4.2.4 Адсорбенты

В зависимости от метода определения соответствующее количество адсорбента экстрагируют необходимым объемом растворителя или смесью растворителей. Элюат концентрируют, затем проверяют его чистоту газохроматографическим методом. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ. Активность адсорбентов необходимо периодически проверять согласно способу, описанному в ГОСТ 32689.2.

4.2.5 Образцы сравнения и градуировочные растворы

Для определения остатков пестицидов применяют образцы сравнения пестицидов с массовой долей основного вещества не менее 95 % и документально подтвержденным качеством (например, в форме спецификации физико-химического состава). Образцы сравнения пестицидов и градуировочные растворы проверяют на присутствие загрязнителей газохроматографическим методом. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ.

Примечания

1 Образцы сравнения пестицидов хранят при температуре не выше минус 20 °С не более одного года. Для предотвращения конденсации воды температуру емкости с образцами сравнения перед ее открытием доводят до комнатной. Исходные градуировочные растворы массовой концентрацией 1 мг/дм^3 хранят в холодильнике не более 6 мес при температуре не выше минус 20 °С.

2 Изменения объема градуировочного раствора в результате испарения растворителя, например, из-за неплотной укупорки емкости, могут приводить к недостоверным результатам. В этой связи для более надежного хранения исходных и рабочих градуировочных растворов используют емкости с винтовой укупоркой из политетрафторэтилена (ПТФЭ). При хранении предотвращают загрязнение растворов материалами из полимеров или резины, а также не допускают длительного воздействия на растворы солнечного или ультрафиолетового света.

3 Опыт показывает, что недостоверные результаты определения часто возникают из-за ошибок при приготовлении, применении и хранении градуировочных растворов. Предотвращение недостоверных результатов — в соответствии с [8]—[9].

4.3 Меры безопасности при работе с реактивами

4.3.1 Общие указания

При определении остаточных количеств пестицидов могут быть использованы отдельные опасные вещества. Необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химически опасными веществами, а также требования, приведенные в 4.3.2 и 4.3.3.

4.3.2 Пестициды

Многие пестициды в концентрированной форме могут ресорбироваться и в этой связи представляют определенную опасность. Класс органофосфорных пестицидов проявляет токсические свойства при оральном попадании в организм, а также при контакте с кожей. В этой связи при работе с образцами сравнения пестицидов и их градуировочными растворами необходимо соблюдать нижеприведенные требования, а также принимать во внимание меры безопасности при работе с пестицидами, установленные их изготовителями:

- все действия в лаборатории, например, взвешивание, смешивание, растворение должен осуществлять персонал в соответствующей защитной одежде, непроницаемых перчатках (например, из полиэтилена) и в помещении, снабженном приточной вентиляцией свежего воздуха; в некоторых случаях рекомендуется использовать защитные маски;
- необходимо избегать контакта пестицидов с кожей;
- все емкости для работы с пестицидами должны иметь соответствующую маркировку;
- информационные материалы со сведениями о признаках отравления и способами первой помощи должны находиться в зоне досягаемости;
- при необходимости профилактики и предупреждения отравлений используют консультации врачей-токсикологов;
- утилизацию отходов пестицидов осуществляют в соответствии с требованиями по утилизации в лаборатории химических отходов, в случае необходимости консультации запрашивают у изготовителей пестицидов;
- после работы с пестицидами в соответствующих лабораторных помещениях необходимо снять защитную одежду и перчатки, затем тщательно вымыть руки водой с мылом.

4.3.3 Опасные вещества

Необходимо предотвращать обогащение воздушной атмосферы внутри рабочей области лаборатории парами растворителей до их взрывоопасной концентрации. При работе с легковоспламеняющимися реактивами необходимо использовать соответствующую защитную одежду. Пары отдельных растворителей проявляют токсические свойства уже при контакте с кожей. В этой связи рекомендуется проводить работы с использованием вытяжного шкафа и соответствующих средств защиты. Опасные вещества, их свойства и условия применения приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Опасные вещества, свойства и условия применения

Вещество	Свойство	Комментарий	Условия применения
Ацетон	Легко воспламеняется	Образует взрывоопасные пероксиды и окислительные вещества	Вытяжной шкаф или соответствующее устройство
Ацетонитрил	Токсичен	Предотвращать контакт с кожей и глазами	То же
Циклогексан	Легко воспламеняется	—	»
Дихлорметан	Токсичен	Предотвращать контакт с глазами и вдыхание паров	»
Диэтиловый эфир	Особенно легко воспламеняется	Под длительным воздействием солнечного света образует нестабильные пероксиды	Хранить в темноте. Вытяжной шкаф или соответствующее устройство
Этанол	Воспламеняется	—	Для нагревания и концентрирования применять вытяжной шкаф или соответствующее устройство

Окончание таблицы 1

Вещество	Свойство	Комментарий	Условия применения
Этилацетат	Воспламеняется, в особенности при концентрировании	Раздражает глаза и дыхательные пути	Вытяжной шкаф или соответствующее устройство
н-Гексан	Воспламеняется, токсичен	—	То же
Изооктан	Легко воспламеняется	—	»
Метанол	Воспламеняется, токсичен	Предотвращать контакт с глазами и вдыхание паров	»
Петролейный эфир	Особенно легко воспламеняется	—	»

Опасные растворители, приведенные в списках Монреальского протокола [10], не должны использоваться в определениях. При работе с опасными веществами необходимо выполнять требования ГОСТ 12.1.007.

4.3.4 Меры безопасности

Пероксиды, образующиеся при хранении диэтилового эфира, диоксана и других эфиров, взрывоопасны и должны быть в этой связи инактивированы перед дистилляцией или концентрированием. Образование пероксидов в эфирах усиливается при действии света. Фильтрование эфиров через активированный оксид алюминия позволяет удалить пероксиды.

4.4 Общелабораторное оборудование и устройства

4.4.1 Стеклянные приборы общего назначения

В определениях используют стеклянное оборудование общелабораторного назначения. Все стеклянное оборудование должно быть тщательно вымыто. Для мойки используют растворы подходящих детергентов. После мойки детергентами оборудование споласкивают водопроводной водой, затем дистиллированной водой и ацетоном. Оборудование тщательно высушивают.

При использовании лабораторных посудомоечных машин запрещается применять хлорсодержащие детергенты. При необходимости проводят проверку детергентов на присутствие загрязняющих веществ. Непосредственно перед применением стеклянную посуду рекомендуется споласкивать соответствующим растворителем.

4.4.2 Специальные стеклянные приборы

Пробирки длиной 80—90 мм, номинальной вместимостью 15 $см^3$ и стандартным шлифом 14 мм (данные пробирки могут быть соединены с колонками типа «Mikro-Snyder®»[1)]) [11].

Стеклянные хроматографические колонки со стеклянными или полимерными (ПТФЭ) вентилями с размерами, соответствующими методам определения, снабженные в верхней части стандартным шлифом для присоединения емкости с растворителем или трубки (вентиля) для выравнивания давления.

4.4.3 Вспомогательные материалы

Фильтровальную бумагу, стеклянные палочки, стеклянные шарики, волокно перед использованием споласкивают чистым растворителем, а хлопковую вату, стекловату и кварцевое волокно экстрагируют в аппарате Сокслета *н*-гексаном и ацетоном или другим подходящим растворителем для их освобождения от загрязняющих веществ. В работе не допускается использовать шланги из резины, поливинилхлорида и других полимерных материалов, так как они могут вызвать загрязнение растворов. Для работы рекомендуется использовать укупорочные материалы из стекла или ПТФЭ. Аналогичные требования распространяются на воронки и краны к ним, которые должны быть изготовлены из стекла или ПТФЭ.

[1)] Данная информация является рекомендуемой и приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

4.5 Испарители (концентраторы)

4.5.1 Общие требования

Испарители (концентраторы) должны быть снабжены водяной баней с возможностью регулирования температуры от комнатного значения до температуры 100 °С, а также предпочтительно оборудованы стабилизатором вакуума.

Влияние испарителя (концентратора) на уровень потерь летучих соединений должно периодически проверяться. В случае необходимости допускается использовать в отстойнике пропиленгликоль, *n*-ундекан или гексадекан, которые позволят минимизировать потери пестицидов.

Растворы в небольших объемах предпочтительно концентрировать в слабом потоке чистого и сухого азота.

Для концентрирования больших объемов рекомендуется использовать нижеприведенные типы испарителей.

4.5.2 Испаритель Кудерна-Даниша [12] или аналогичный, снабженный водяной баней с регулятором температуры и колонкой для фракционирования (или без колонки для фракционирования).

4.5.3 Ротационный испаритель для концентрирования в тонком слое с температурным нагревом до 50 °С и вакуумным устройством.

4.5.4 Ротационный вакуумный испаритель с водяной баней с температурным регулятором, числом оборотов колбы до 1300 мин$^{-1}$.

4.6 Гомогенизаторы

Гомогенизаторы должны быть во взрывозащитном исполнении. Применение гомогенизаторов должно исключать загрязнение пробы. Особенной проверке подлежат герметичные уплотнения на валу электропривода гомогенизатора, так как они могут вызвать загрязнение пробы.

4.7 Центрифуги

В определениях используют взрывозащитные центрифуги с числом оборотов ротора от 2000 до 4000 мин$^{-1}$ и центрифужными стаканами вместимостью до нескольких сотен кубических сантиметров.

4.8 Газовые хроматографы

Требования к газовым хроматографам, включая селективные детекторы (см. 3.4), приведены в ГОСТ 32689.3.

5 Подготовка определения

5.1 Общие указания

Лабораторный персонал должен быть обучен соответствующим методам определения. Перед испытанием продукции проводят анализ холостых проб, которые не содержат остатков пестицидов, с подтверждением их результатов. Аналогично проводят анализ повторного нахождения внесенных образцов сравнения пестицидов в широком интервале концентраций (см. раздел 7). Целесообразно иметь в распоряжении материалы с известным содержанием пестицидов для их использования в сравнительном анализе.

При организации и проведении определения остатков пестицидов в продукции растительного происхождения рекомендуется руководствоваться рекомендациями по должной лабораторной практике проведения анализа остаточных количеств пестицидов [9].

В случае невозможности завершения определения в течение одного рабочего дня, его можно прервать на этапе экстрагирования. При этом экстракт, полученный из пробы, содержащий безводный растворитель, допускается оставить на ночь:

- в герметично укупоренном сосуде в темноте при температуре не выше 4 °С;
- темноте при температуре не ниже минус 20 °С.

После подобного хранения перед продолжением определения необходимо удостовериться в стабильности экстракта (отсутствии осадков).

Не допускается прерывать процедуры очистки экстракта и хроматографического определения.

5.2 Миниатюризированный метод

В случае работы с небольшими количествами пробы, растворителей и вспомогательных материалов («миниатюризированный масштаб») для проведения очистки выбирают соответствующий миниатюризированный метод.

Если результаты подобного определения показывают, что содержание остатков пестицидов соответствует или превышает максимально допустимые уровни, то в целях обеспечения достоверности рекомендуется провести повторные экстракцию и очистку с большими количествами пробы, растворителя и вспомогательного материала.

5.3 Подготовка и хранение проб

5.3.1 Общие указания

Способы подготовки и хранения проб не должны оказывать влияния на состав анализируемой пробы в части содержания в ней остаточных количеств пестицидов. Исходная проба должна быть тщательно гомогенизирована для исключения ошибок, вызванных неравномерным распределением компонентов. В случае сомнений в репрезентативности анализируемой пробы в определении используют или большее количество пробы, или несколько анализируемых проб. Степень измельчения пробы также является фактором, который подлежит оптимизации с целью обеспечения более полного экстрагирования остатков пестицидов.

5.3.2 Лабораторная проба

Испорченные лабораторные пробы не подлежат анализу. Пробу необходимо, как правило, анализировать сразу после поступления в лабораторию и в любом случае до наступления каких-либо физических и химических изменений. В случае невозможности быстрого анализа пробы она должна быть помещена на хранение в условиях, которые предотвращают ее порчу. Как правило, лабораторные пробы не должны храниться более трех суток перед их подготовкой к анализу. Сухие пробы должны быть проанализированы в течение срока их годности.

5.3.3 Проба, частично подготовленная к определению

Для приготовления пробы, частично подготовленной к определению, используют только ту часть лабораторной пробы, для которой установлен максимально допустимый уровень по остаточному количеству пестицидов. Другие части пробы не удаляют.

Пробу, подготовленную частично, уменьшают до получения репрезентативной анализируемой пробы (например, путем деления на четыре части и использования в определении противоположных частей). В случае мелкоштучных материалов (например, ягоды, орехи, зерно) лабораторную пробу предварительно хорошо перемешивают, а затем отбирают необходимую анализируемую пробу. В случае крупных материалов отбирают клинообразные сегменты (например, дыни, арбузы) или диски (например, огурцы), которые включают также часть внешней поверхности (кожуры).

5.3.4 Проба, подготовленная к определению

Из каждой анализируемой пробы удаляют такие части, которые могут помешать в процессе гомогенизации. Например, для косточковых плодов косточку необходимо удалить. Удаленные части растений должны быть указаны в протоколе испытания. Необходимо следить за тем, чтобы мякоть или сок не терялись — они являются частью анализируемой пробы. Расчет остатков пестицидов относится к массе исходной анализируемой пробы (включая косточку). Если анализируемая проба для экстракции остатков пестицидов не достаточно однородна, так как все еще присутствующие кусочки большого размера не достаточно экстрагировались, анализируемую пробу интенсивно измельчают соответствующими средствами. Это возможно при комнатной температуре, если сок и мякоть не разделяются, а пестициды разлагаются незначительно. Измельчение пробы в замороженном состоянии может значительно сократить потери химически нестабильных соединений и в большинстве случаев позволяет получить частицы меньшего размера, в результате чего достигается высокая степень однородности. Грубая нарезка (например, 3 × 3 см) лабораторной пробы ножом и хранение в морозильном шкафу (например, ночью при температуре не более минус 18 °С) перед измельчением упрощают последующую обработку. Обработка также может включать в себя размалывание при температуре (в присутствии сухого льда или жидкого азота) не более 0 °С. Особенно в случае фруктов и овощей, которые имеют толстую шкурку (например, томаты или виноград), размалывание при низкой температуре намного эффективнее для гомогенизации, чем при комнатной температуре. При учете того факта, что несистемные пестициды чаще всего накапливаются под кожицей плода, размалывание при низкой температуре значительно сокращает неоднородность состава пробы. Если анализируемую пробу обрабатывают при низкой температуре, необходимо избегать конденсации влажности. Использование сухого льда из диоксида углерода при его достаточном испарении позволяет минимизировать долю конденсата на пробе.

5.3.5 Анализируемая проба

Анализируемые пробы, достаточно большие для проведения определения, отделяют от измельченной лабораторной пробы и сразу же анализируют. В случае если определение не может быть проведено сразу же, анализируемую пробу, включая ее части, замораживают.

Если лабораторная проба хранилась в замороженном виде, то перед взятием анализируемой пробы ее необходимо предварительно перемешать для обеспечения достаточной однородности.

5.4 Экстракция

Для экстракции продукты с малым содержанием жиров в большинстве случаев гомогенизируют в подходящем растворителе. Если возможно, замороженные части лабораторной пробы размораживают в растворителе для экстракции. Каждая гомогенизация должна длиться в течение минимум 2 мин. Соответствующие методы экстракции изложены в ГОСТ 32689.2.

5.5 Очистка

Кроме экстрагированных пестицидов полученные экстракты также содержат побочные примеси, которые могут помешать при проведении определения. Для очистки этих экстрактов можно использовать различные методы, например, метод жидкость-жидкостной экстракции, метод адсорбционной колоночной хроматографии или гельфильтрующей хроматографии. Указания по очистке пищевой продукции растительного происхождения в методах от *L* до *P* изложены в ГОСТ 32689.2.

При каждой жидкость-жидкостной экстракции делительную воронку встряхивают в течение 2 мин, при этом ее переворачивают и удаляют из нее воздух открытием крана. Если сильное встряхивание приводит к образованию стабильной эмульсии, то воронку встряхивают осторожнее, но в течение более длительного времени. Эмульсию можно разрушить добавлением 1—2 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия или сульфата натрия, нагреванием под краном подачи теплой воды или на центрифуге. В случае образования эмульсии на разделительном слое анализируемую пробу экстрагируют заново или выбрасывают. Органические растворители, которые содержат остатки пестицидов, не должны выдерживаться над сухим сульфатом натрия более 30 мин, так как это может привести к потерям. Скорость элюирования хроматографической колонки обычно указывается в ее документации. В общем случае она составляет от 1 до 5 $см^3$/мин.

При определении хлорорганических пестицидов рекомендуется добавить к экстракту перед очисткой известное количество одного сравнительно легколетучего (пентахлорбензол или 1,7-дибромпентан) и одного менее летучего индикаторного вещества (например, 1,2,3,4-тетрахлорнафталин или изодрин*). Легколетучее вещество используют как индикатор для возможных потерь пестицидов во время концентрирования. Для этого площадь (высоту) его пика сравнивают с площадью (высотой) пика менее летучего индикаторного вещества. Индикаторное вещество также может служить в качестве стандарта для идентификации (по относительному времени удерживания) и для количественного определения. Если не указано иное, растворы экстракта не должны выпариваться до полностью сухого состояния, так как это может привести к потерям остатков пестицидов.

6 Определение остаточных количеств пестицидов

В большинстве случаев остатки пестицидов определяют методом газовой хроматографии. Применяют газохроматографическую систему, инжектор, детектор и термостат колонок, которые могут иметь отдельные нагреватели. Преимуществом является подача анализируемого раствора непосредственно в колонку. Выбор и состав хроматографической системы осуществляет аналитик на основании своего опыта, однако необходимо учитывать следующие указания.

Детекторы настраивают в точном соответствии с указаниями производителя. Изменение чувствительности детектора регулярно контролируют по линейности градуировочной зависимости стандартного раствора пестицидов. Блок регистрации и обработки данных разделительной газохроматографической системы должен быть оборудован интегратором, который позволяет проводить оценку не только по высоте пика, но и по его площади.

В соответствии с опытом равнозначные результаты получают даже при использовании различных условий газовой хроматографии и различных типов приборов. С другой стороны, применение единых условий газовой хроматографии никоим образом не гарантирует одинакового качества результатов.

Рекомендуемые условия газовой хроматографии приведены в ГОСТ 32689.3 (приложение А).

7 Оценка результатов определения

7.1 Расчет

Среднее значение степени извлечения для ряда многократных определений должно лежать в интервале от 70 % до 110 % с относительным стандартным отклонением повторяемости ≤20 %.

Примечание — При некоторых условиях (в зависимости от пестицидов, их содержаний и матрицы пробы) это значение не всегда может быть выдержано.

---

* 1,2,3,4,10,10′-гексахлор-1,4,4′,5,8,8′-гексагидро-1,4-эндо-5,8-эндо-диметано-нафталин.

Концентрацию остатков пестицидов в анализируемой пробе рассчитывают по соотношению площади или высоты пика хроматограммы для пробы и площади или высоты пика хроматограммы, измеренного для стандартного вещества или для ряда стандартных веществ. Результат относят ко всему продукту.

Примечание — Например, при анализе косточковых плодов в расчете учитывают массу вместе с косточкой, при этом сам анализ проводят без косточки.

Если концентрация одного или нескольких остатков пестицидов достигнет максимально допустимого уровня или превысит его, то проводят определение минимум для еще одной пробы.

7.2 Прецизионность (точность)

Прецизионность аналитического метода рассчитывают в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6. Некоторые общие критерии, основанные на опытных данных, приведены в [8].

7.3 Нижняя граница практического рабочего диапазона

Теоретически в качестве нижней границы практического рабочего диапазона рассматривают такую концентрацию остатка пестицида в соответствующей пробе, выраженную в миллиграммах на килограмм, которая с определенной надежностью на хроматограмме экстракта из этой пробы соответствует минимальной, но еще измеряемой площади или высоте пика. Нижняя граница практического рабочего диапазона зависит от качества очистки, типа вещества и условий проведения газовой хроматографии (в частности, типа и температуры колонок, газа-носителя и чувствительности детекторов). Так как эти условия не могут быть установлены точно, нижняя граница практического рабочего диапазона в каждой лаборатории должна определяться заново для каждого процесса. Как правило, граница остатка пестицида должна составлять минимум одну десятую от максимально допустимого уровня. Если это максимальное количество составляет 0,05 мг/кг (млн$^{-1}$) или менее, то нижняя граница может достигать одной пятой этой величины. Этот принцип не действителен, если нижняя граница лежит около максимально допустимого уровня или совпадает с ним.

7.4 Представление результатов

Результаты указывают с округлением десятичных знаков согласно нормативным требованиям, установленным для конкретных пищевых продуктов растительного происхождения. Среднее значение результатов серии определений не корректируют на процентную степень обнаружения. Если содержание остатка пестицида не достигает и не превышает максимально допустимого уровня, то указывают результат отдельного определения. Среднеарифметическое значение и каждый результат определения указывают в виде массовой доли в миллиграммах на килограмм (мг/кг) или миллионной доли (млн$^{-1}$). При наличии результатов определения для контрольной пробы их указывают отдельно, среднеарифметическое значение содержания остатка пестицида не корректируется.

8 Отчет о результатах определения

Отчет о результатах определения должен содержать следующую информацию:

- все необходимые данные для идентификации пробы;
- ссылку на настоящий стандарт;
- результаты определения и единицы измерения, в которых указывают результаты;
- показатели прецизионности и точности, рассчитанные по 7.2;
- дату и способ отбора проб (если известно);
- дату поступления проб;
- дату проведения определения;
- все особенности, отмеченные во время определения;
- подробные указания по всем этапам работы, которые не установлены в настоящем стандарте или проводились по выбору и которые могли оказать влияние на результат определения.

Приложение А
(справочное)

Очистка растворителей и реактивов

А.1 Способы очистки растворителей и реактивов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Растворитель (реактив)	Способ очистки
Ацетон	Дистилляция со стеклянными шариками
Ацетонитрил	Дистилляция 4 $дм^3$ ацетонитрила с 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты и 30 г фосфорного ангидрида в чистой круглодонной колбе над стеклянными шариками при температуре от 81 °С до 82 °С (температура не должна превышать 82 °С)
Циклогексан	Дистилляция с гранулами гидроксида натрия
Дихлорметан	Дистилляция со стеклянными шариками
Диэтиловый эфир	То же
Этанол	»
Этилацетат	»
н-Гексан	Дистилляция с гранулами гидроксида натрия
Изооктан	То же
Метанол	Дистилляция со стеклянными шариками
Хлорид натрия	Прокаливание при температуре 500 °С в течение не менее 4 ч с последующим охлаждением в эксикаторе
Сульфат натрия	То же
Петролейный эфир	Дистилляция с гранулами гидроксида калия или натрия

Библиография

[1] Becker, G.: Organohalogen, organophosphorus and triazine compounds. In DFG Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Weinheim, Method S 8, in Vol. 1 (1987), pp. 283, and Vol. 2 (1992), pp. 313

[2] Luke, Milton A.; Froberg, Jerry E.; und Masumoto, Herbert T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 58, 1020—1026, 1975

[3] Luke, Milton A.; Froberg, Jerry E.; Doose, Gregory M.; und Masumoto, Herbert T. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen and organohalogen pesticides in produce, using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. J. Assoc. Off.Anal. Chem. 64, 1187—1195 (1981)

[4] Pesticide Analytical Manual — Vol. I, Multiresidue methods, Section 302, 3rd Edition, 1994

[5] Specht, W.: Organochlorine, organophosphorus, nitrogen-containing and other pesticides in DFG Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Weinheim Method S 19 in Vol. 1 (1987), pp. 383, and Vol. 2 (1992), pp. 317

[6] Specht, W., Pelz, S., und Gilsbach, W.: Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography. Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition, Fresenius J. Anal. Chem. 353, 183—190 (1995)

[7] Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs, Sixth Edition, The Hague (1996)

[8] DG-SANCO: Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, Document N◦ SANCO/2007/3131, 31/October/2007

[9] Recommended Methods of Analysis, Codex Alimentarius Commission. In: Codex Alimentarius Volume Two Pesticide residues in food — Rome; Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) World Health Organization (WHO) 1993 Part 4.3, pp. 417—455, as amended by Supplement 1 to Volume 2, 1993, pp. 171—172

[10] Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer) gost.e-ecolog.ru

[11] Burke, Jerry A.; Mills, Paul A.; und Bostwick, David C.: Experiments with evaporation of solutions of chlorinated pesticides. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 49, 999—1003 (1966)

[12] Arbeitsgruppe «Pestizide»: 5. Empfehlung: Kriterien zur Vorbereitung und Reduzierung von Proben pflanzlicher Lebensmittel für die Rückstandsanalyse von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Lebensmittelchemie 49, 40—42 (1995)

УДК 664.85:006.034 МКС 67.080.01 NEQ

Ключевые слова: продукция растительного происхождения, экстракция, очистка, мультиметоды, газовая хроматография, масс-спектрометрия, пестициды

Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 05.03.2015. Подписано в печать 27.03.2015. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,55. Тираж 54 экз. Зак. 1441.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru