

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 3

МОСКВА 2009

**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 3**

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.—71 с.**

ISBN 5—7508—0771—1

**ББК 51.23**

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.

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 25.02.09

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 4,5  
Заказ 14

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

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
Пропетамфоса в молоке и мясе  
методом газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.1918—04**

1. Разработаны Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» (авторы В. А. Калинин, Т. С. Калинина, Н. В. Устименко).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко.

3. Введены впервые.

## УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

3 августа 2004 г.

Дата введения: с момента утверждения

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств Пропетамфоса  
в молоке и мясе методом газожидкостной  
хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.1918—04

## 1. Вводная часть

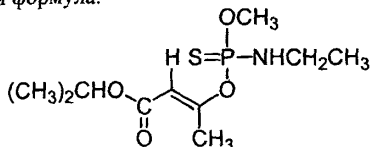
Фирма производитель: Каллиопе С.А.С.

Торговое название: Блотик.

Название действующего вещества по ИСО: Пропетамфос.

Название действующего вещества по ИЮПАК: *E-O-2-*  
изопропоксикарбонил-1-метилвинил-*O*-метилэтилфосфорамидотиоат.

Структурная формула:

Эмпирическая формула: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>PS

Молекулярная масса: 281,3

Физическое состояние технического продукта – желтоватая масля-  
нистая жидкость.

Давление насыщенного пара 1,9 мПа при 20°C.

Температура кипения: 87—89 °С.

Плотность при 20 °С: 1,1294 г/мл.

Коэффициент перераспределения октанол/вода:  $\log K_{ow} = 3,82$ .

Растворимость: в воде – 110 мг/л; хорошо смешивается с ацетоном, этанолом, метанолом, гексаном, диэтиловым эфиром, диметилсульфоксидом, хлороформом и ксиленом.

Стабилен при хранении и на свету. Гидролитическая стабильность: DT<sub>50</sub> 11 дней при pH 3; 1 год при pH 6 и 41 день при pH 9. В водной среде не разлагается в течение 70 ч.

pKa 13.67.

В почве сохраняется в течение 2—3 месяцев.

*Краткая токсикологическая характеристика:* Пропетамфос относится к веществам, опасным по острой пероральной (LD<sub>50</sub> крысы – 59,5—119,0 мг/кг) и ингаляционной токсичности (LD<sub>50</sub> крысы – 4 ч – 690—1 500 мг/м<sup>3</sup>), но умеренно опасным по дермальной (LD<sub>50</sub> крысы – 2 260—2 850 мг/кг).

В России гигиенические нормативы не установлены.

*Область применения препарата.* Пропетамфос – инсектицид контактного и кишечного действия из группы органических соединений фосфора с длительным защитным эффектом. Он эффективно подавляет развитие синантропных насекомых (тараканы, мухи, моли, муравьи, комары) и эктопаразитов животных (личинки оводов, клещи и др.). Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Блотик для применения в качестве ветеринарного препарата.

## **2. Методика определения Пропетамфоса в молоке и мясе методом газожидкостной хроматографии**

### **2.1. Основные положения**

#### **2.1.1. Принцип метода**

Методика основана на определении Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии с использованием термомонного детектора на фосфор после экстракции из анализируемой пробы ацетоном, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и/или на колонке с силикагелем.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

#### **2.1.2. Метрологическая характеристика метода**

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические параметры, $p = 0,95, n = 20$					
Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/л)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, %, $\pm$
Молоко	0,01	0,01—0,50	85,3	1,322	85,30 $\pm$ 0,62
Мясо	0,02	0,02—0,50	78,6	1,164	78,60 $\pm$ 0,54

### 2.1.3. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в ветеринарии.

## 2.2. Реактивы, материалы, приборы, оборудование

### 2.2.1. Реактивы, растворы и материалы

Пропетамфос (фирма Каллиопе С.А.С.)	
Азот, осч	ГОСТ 9203—74
Ацетон, чда	ГОСТ 6006—78
Ацетонитрил, чда	ТУ 6-09-3534—87
Водород газообразный из баллона	ГОСТ 3022—80
n-Гексан, чда	ТУ 6-09-3375—78
Насадки для набивных хроматографических колонок:	
Инертон-супер с 3 % OV-17 (0,16—0,20 мм)	
Инертон-супер с 5 % ХЕ-60 (0,12—0,16 мм)	
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Силикагель-60, для колончатой хроматографии	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Целит 545	
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76
Эфир диэтиловый, чда	ГОСТ 6265—74
Эфир петролейный	ТУ МХП-1867—48

### 2.2.2. Посуда и оборудование

Весы аналитические	ГОСТ 24104—80
Воронки делительные объемом 250 мл	ГОСТ 25336—82Е
Воронки для фильтрования стеклянные	ГОСТ 8613—75



Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Испаритель ротационный вакуумный ИР-1М	ТУ 25-11-917—74
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колонки хроматографические стеклянные, длиной 2 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Концентраторы грушевидные (конические)	
НШ29 КГУ-100-14/19, ТС	ГОСТ 10394—72
Микрошприц МШ-1А	ГОСТ 20292—74Е
Палочки стеклянные	
Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 мл	ГОСТ 20292—74
Пипетки мерные, вместимостью 0,1, 1,0 и 5,0 мл	ГОСТ 20292—74
Стаканы стеклянные, емкостью 500 мл	ГОСТ 25336—82Е
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-016-78—86
Хроматограф газовый «Цвет-600» с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору (в метафосе) не ниже $8 \times 10^3$ А/мг/с или аналогичный	

### 2.3. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79), утвержденными заместителем Главного государственного санитарного врача СССР. Пробы воды и масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С; пробы яблок, зеленой массы рапса, а также клубней картофеля в полиэтиленовой таре – в морозильнике при температуре –18 °С; пробы зерна, семян рапса в бумажных или тканевых мешочках – в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

### 2.4. Подготовка к определению

#### 2.4.1. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор Пропетамфоса с концентрацией 100 мкг/мл готовят растворением 0,0010 г вещества в мерной колбе на 100 мл в этилацетате. Раствор хранится при комнатной температуре в течение 10 дней.

Рабочие стандартные растворы Пропетамфоса с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,50 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл вещества, соответствующим последовательным разбавлени-

ем этилацетатом. Растворы хранятся при комнатной температуре в течение 10 дней.

#### 2.4.2. Построение градуировочного графика

В испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора Пропетамфоса с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,50 мкг/мл. Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика (мм) от содержания Пропетамфоса в хроматографическом объеме (нг).

#### 2.4.3. Приготовление колонки

Суспензию 5 г безводного сульфата натрия в 20 мл гексана заливают в колонку с уложенной на дне ватой. После оседания сульфата натрия добавляют в колонку 6 г силикагеля и 5 г сульфата натрия. Промывают колонку 20 мл гексана, не допуская осушения верхнего слоя сорбента.

#### 2.5. Проведение определения

2.5.1. *Молоко*. Навеску молока 50 г интенсивно перемешивают в стакане на гомогенизаторе или высокоскоростной мешалке с 200 мл ацетона в течение 3 мин или встряхивают в течение 30 мин. Экстракт переносят в центрифужный стакан и центрифугируют в течение 5 мин при 3 000 об./мин. Супернатант переносят в концентратор. Осадок в стакане экстрагируют путем встряхивания с 50 мл ацетона. Экстракты объединяют в концентраторе и упаривают ацетон. Оставшуюся жидкость переносят в делительную воронку и экстрагируют Пропетамфос гексаном три раза по 20 мл. Гексановую фракцию пропускают через безводный серно-кислый натрий и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 5—10 мл этилацетата и аликвоту 3—5 мкл хроматографируют.

2.5.2. *Мясо*. Навеску измельченного на мясорубке мяса 20—100 г помещают в стакан гомогенизатора, добавляют 20 г целита 545 и 200 мл ацетона и гомогенизируют при максимальной скорости в течение 3 мин. Переносят экстракт на воронку Бюхнера с бумажным фильтром и фильтруют под вакуумом. Остаток на фильтре возвращают в стакан гомогенизатора, добавляют 150 мл ацетона и гомогенизируют еще 2 мин. Встряхивают дополнительно субстрат на механическом встряхивателе 30 мин и фильтруют экстракт через воронку Бюхнера. Экстракты объединяют и упаривают ацетон на ротационном испарителе при  $t^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ .

Остаток в концентрате переносят 100 мл петroleйного эфира в делительную воронку объемом 250 мл. Обмывают концентрат двумя порциями по 25 мл ацетонитрила, содержащего 5 % воды. Смыть переносят в делительную воронку. Встряхивают воронку 30 мин, дают жидкостям расслоиться и нижнюю фракцию сливают в концентрат. Повторяют экстракцию ацетонитрилом еще 3 раза (50 + 50 + 50 мл). Ацетонитрильные экстракты объединяют и упаривают досуха на ротационном испарителе при  $t^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ .

Растворяют остаток в 10 мл н-гексана и переносят на заранее подготовленную колонку с силикагелем. Обмывают концентрат дважды 15 мл н-гексана, перенося гексановый экстракт на колонку. Гексановые экстракты, прошедшие через колонку, отбрасывают.

Элюируют Пропетамфос из колонки 80 мл смеси толуола с диэтиловым эфиром (75 : 25). Элюат из колонки собирают и упаривают досуха при  $t^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ . Остаток растворяют в 10 мл толуола или этилацетата и хроматографируют, вводя в хроматограф 2—5 мкл раствора.

## **2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов**

### **2.6.1. Условия хроматографирования**

Газовый хроматограф «Цвет-550» или «Цвет-600» с термоионным детектором.

Неподвижная фаза: Инертон-супер с 3 % OV-17 (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Температура термостата колонки – 200 °С;

испарителя – 240 °С;

детектора – 340 °С.

Скорость газа-носителя (азота) – 50 мл/мин.

Скорость водорода – 17 мл/мин.

Скорость воздуха – 200 мл/мин.

Показания аттенюатора –  $16 \times 10^9$  Ом.

Скорость движения диаграммной ленты – 240 мм/ч.

Хроматографируемый объем – 1—5 мкл.

Абсолютное время удерживания – 2 мин 27 с.

Линейный диапазон детектирования – 0,05—0,5 нг.

Пробы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/мл, разбавляют этилацетатом или толуолом.

Альтернативная хроматографическая фаза: Инертон-супер с 5 % ХЕ-60 (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм.  
 Температура термостата колонки – 180 °С.  
     испарителя – 250 °С;  
     детектора или  
     переходной камеры – 360 °С.  
 Скорость газа-носителя (азота) – 35 мл/мин.  
 Скорость водорода – 11 мл/мин.  
 Скорость воздуха – 140 мл/мин.  
 Показание аттенюатора –  $16 \times 10^9$ .  
 Хроматографируемый объем – 1—5 мкл.  
 Абсолютное время удерживания – 3 мин 45 с.  
 Линейный диапазон детектирования – 0,05—0,5 нг.  
 Пробы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концен-  
 трацией 1,0 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

### 2.6.2. Обработка результатов анализа

Содержание Пропетамфоса в пробах молока и мяса рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m \cdot 100} P, \text{ где}$$

$X$  – содержание Пропетамфоса в пробе, мг/кг;  
 $H_1$  – высота пика в образце, мм;  
 $H_0$  – высота пика Пропетамфоса в стандарте, мм;  
 $A$  – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;  
 $V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;  
 $m$  – масса или объем анализируемого образца, г или мл;  
 $P$  – содержание Пропетамфоса в аналитическом стандарте.

### 3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами.

МУК 4.1.1481—03; МУК 4.1.1912—04; МУК 4.1.1918—04

## Содержание

Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом: МУК 4.1.1481—03 .....	3
Определение остаточных количеств левомицетина (Хлорамфеникола, Хлормицетина) в продуктах животного происхождения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и иммуноферментного анализа: МУК 4.1.1912—04 .....	39
Определение остаточных количеств Пропетамфоса в молоке и мясе методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1918—04 .....	63