*Изображение Государственного Герба Республики Казахстан*

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Продукты питания растительного происхождения**

**МУЛЬТИМЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ПЕСТИЦИДОВ С ПОМОЩЬЮ ГХ ИЛИ ЖХ-МС/МС**

**Часть 1**

**Общие положения**

**СТ РК EN 12393-1 –\_\_\_\_**

*(EN 12393-1:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 1: General considerations, IDT)*

Настоящий национальный стандарт является идентичным воспроизведением европейского стандарта ЕN 12393-1:2013 и принят с разрешения CEN, по адресу: пр. Марникс 17, В-1000 Брюссель

*Настоящий проект стандарта не подлежит*

*применению до его утверждения*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Астана**

**Предисловие**

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Товариществом с ограниченной ответственностью «Kazakhstan Business Solution»
2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан от \_\_\_\_\_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_\_\_\_
3. Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту   
   EN *12393-1:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 1: General considerations* (Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для определения остаточного количества пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 1. Общие положения)

Европейский стандарт EN 12393-1:2013 разработан Техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 275 «Анализ продуктов питания. Горизонтальные методы»

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Едином государственном фонде нормативных технических документов

Официальной версией является текст на государственном и русском языке

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты, международные документы актуализированы

Сведения о соответствии национальных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном Приложении В.А

Степень соответствия – идентичная (IDT).

1. В настоящем стандарте реализованы нормы раздела 15 «Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)», утвержденные решением Комиссии таможенного союза от 2 марта 2011 года № 571
2. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в периодически издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в периодически издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»*

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Содержание**

[Введение IV](#_Toc195706414)

[1 Область применения 1](#_Toc195706415)

[2 Нормативные ссылки 1](#_Toc195706416)

[3 Сущность метода 2](#_Toc195706417)

[3.1 Общие положения 2](#_Toc195706418)

[3.2 Экстракция 2](#_Toc195706419)

[3.3 Очистка 2](#_Toc195706420)

[3.4 Определение 2](#_Toc195706421)

[3.5 Идентификация 3](#_Toc195706422)

[3.6 Использование внутренних стандартов 3](#_Toc195706423)

[4 Реактивы 3](#_Toc195706424)

[4.1 Общие требования 3](#_Toc195706425)

[4.2 Проверка чистоты реактивов 3](#_Toc195706426)

[4.3 Меры безопасности при работе с реактивами 4](#_Toc195706427)

[5 Общелабораторное оборудование и устройства 7](#_Toc195706428)

[5.1 Стеклянные приборы общего назначения 7](#_Toc195706429)

[5.2 Специальные стеклянные приборы 7](#_Toc195706430)

[5.3 Вспомогательные материалы 7](#_Toc195706431)

[5.4 Испарители (концентраторы) 8](#_Toc195706432)

[5.5 Гомогенизаторы 8](#_Toc195706433)

[5.6 Центрифуги 8](#_Toc195706434)

[5.7 Газовый хроматограф 8](#_Toc195706435)

[5.8 Жидкостный хроматограф 9](#_Toc195706436)

[6 Подготовка определения 9](#_Toc195706437)

[6.1 Общие положения 9](#_Toc195706438)

[6.2 Миниатюризированный метод 9](#_Toc195706439)

[6.3 Подготовка и хранение проб 9](#_Toc195706440)

[6.4 Экстракция 11](#_Toc195706441)

[6.5 Очистка 11](#_Toc195706442)

[7 Определение остаточных количеств пестицидов 12](#_Toc195706443)

[8 Проверка на соответствие 12](#_Toc195706444)

[9 Оценка результатов определения 12](#_Toc195706445)

[9.1 Расчет 12](#_Toc195706446)

[9.2 Прецизионность 13](#_Toc195706447)

[9.3 Практический предел определения 13](#_Toc195706448)

[9.4 Представление результатов 13](#_Toc195706449)

[10 Отчет о результатах определения 14](#_Toc195706450)

[Приложение А *(информационное)* Очистка растворителей и реактивов 15](#_Toc195706451)

[Библиография 16](#_Toc195706452)

[Приложение В.А *(информационное)* Сведения о соответствии стандартов ссылочным международным стандартам 18](#_Toc195706453)

# Введение

Настоящий стандарт устанавливает ряд многокомпонентных методов, имеющих равный статус: ни один метод не может быть определён как основной, поскольку в этой области методы постоянно развиваются. Выбранные методы, включённые в настоящий стандарт, были верифицированы и/или широко используются по всей Европе.

Поскольку данные методы применяются к очень широкому диапазону комбинаций продуктов питания и пестицидов, используя различные системы для определения, в некоторых случаях могут возникать вариации в используемом оборудовании, методах экстракции, очистки и хроматографических условиях, что позволяет улучшить производительность метода (см. 3.1).

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Продукты питания растительного происхождения**

**МУЛЬТИМЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ПЕСТИЦИДОВ С ПОМОЩЬЮ ГХ ИЛИ ЖХ-МС/МС**

**Часть 1**

**Общие положения**

**Дата введения \_\_\_\_-\_\_-\_\_**

# Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения для определения остаточного количества пестицидов в продуктах питания растительного происхождения.

Методы, установленные в настоящем стандарте, подходят для выявления и количественного определения диапазона тех органогалогеновых, органофосфорных и/или органоазотных пестицидов, которые могут присутствовать в виде остатков продуктов питания растительного происхождения.

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

* метод М: экстракция с использованием ацетона, жидкость-жидкостная очистка с использованием дихлорметана/петролейного эфира и, при необходимости, очистка на адсорбентах (например, Florisil®)[[1]](#footnote-1)1) [1], [2], [3];
* метод N: экстракция с использованием ацетона, жидкость-жидкостная экстракция с использованием дихлорметана или циклогексана/этилацетата и очистка посредством гель-проникающей хроматографии и фильтрацией через силикагель [4], [5];
* метод Р: экстракция с использованием этилацетата и, при необходимости, очистка посредством гель-проникающей хроматографии [6].

Применимость методов M, N и P для определения остатков органогалогенных, органофосфорных и органоазотных пестицидов указывают для каждого случая.

# Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

EN 12393-2:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 2: Methods for extraction and clean-up (Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 2. Методы экстракции и очистки).

EN 12393-3:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 3: Determination and confirmatory tests (Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 3. Определение и подтверждение результатов).

# Сущность метода

## Общие положения

В некоторых случаях можно улучшить эффективность метода путем изменения используемого оборудования, методов экстракции, очистки и хроматографических условий (см. Введение). Изменения должны быть задокументированы и продемонстрированы для получения достоверных результатов.

Методы, описанные в настоящем стандарте, основаны на четырехэтапном процессе (в некоторых случаях два этапа могут быть полностью или частично объединены), как указано в 3.2–3.5.

Процедуры контроля качества для анализа остаточных количеств пестицидов, например, опубликованные Европейской комиссией [7], должны соблюдаться в обновленных версиях. Принципы, изложенные в данном руководящем документе, такие как первоначальная валидация метода, постоянная проверка эффективности и калибровка, должны строго соблюдаться для обеспечения правильного использования различных комбинаций методов разделения и детекции. Дополнительная информация, например в [8], также может быть полезной.

## 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.

## Очистка

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

## Определение

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, P-режим или N/P-режим) – для органофосфорных и органо- азотных пестицидов, и «Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)» (для органофосфорных и органосернистых пестицидов). Детектор Холла (ECHD), атомно-эмиссионный детектор (АЭД), а масс-спектрометрия (МС) и тандемная масс-спектрометрия (ТМС) также могут быть использованы для определения большого класса пестицидов. В качестве альтернативы, жидкостная хроматография (ЖХ) с МС-МС-детектированием доказала свою эффективность.

## Идентификация

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

## Использование внутренних стандартов

Внутренний стандарт может добавляться в постоянном количестве к образцам, контрольному образцу (бланку) и калибровочным стандартам. Это вещество может использоваться для контроля критических этапов метода (например, для летучих или нестабильных соединений) и/или в целях количественного анализа, при необходимости.

Добавление внутреннего стандарта позволяет компенсировать потери аналита во время подготовки и очистки образца, а также проверить воспроизводимость заключительных этапов определения с помощью ГХ (газовой хроматографии) или ЖХ (жидкостной хроматографии).

Предпочтительно, чтобы внутренний стандарт был соединением с очень схожими физико-химическими и химическими свойствами по сравнению с анализируемым веществом.

# Реактивы

## Общие требования

Используют реактивы, чистоту и пригодность которых проверяют согласно 4.2. При необходимости очистка используемой воды и растворителей приведена в приложении A, проверка их чистоты по 4.2.

Применяемые адсорбенты в зависимости от используемого способа подвергают очистке, периодической активации и проверке согласно 4.2.

Необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать возможного загрязнения воды, растворителей, адсорбентов и других веществ пластмассовыми и резиновыми материалами.

## Проверка чистоты реактивов

**4.2.1 Растворители**

Применяемые растворители перед определением концентрируют в условиях, соответствующих условиям испытания пробы, чистоту проверяют при тех же условиях, которые применялись в методе. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ.

**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, чистоту проверяют при тех же условиях, которые применялись в методе. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ.

**4.2.3 Неорганические соли**

Неорганические соли, например, хлорид натрия подвергают очистке, приведенной в приложении 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, чистоту проверяют при тех же условиях, которые применялись в методе. 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 и проверяют его чистоту методом определения. Хроматограмма не должна содержать пиков загрязняющих веществ. Активность адсорбентов необходимо периодически проверять согласно методам M – P (см. EN 12393-2).

**4.2.5 Образцы сравнения и градуировочные растворы**

Для определения остатков пестицидов применяют образцы сравнения с чистотой не менее 95 % и документально подтвержденным качеством для анализа остаточных количеств.

Разбавленные растворы готовят и проверяют регулярно, а образцы сравнения хранятся в стеклянных бутылках в холодильнике. Необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать возможного загрязнения пластмассовыми или резиновыми материалами. Образцы сравнения не должны подвергаться длительному воздействию солнечного или ультрафиолетового света. Проверять аналитические стандарты на наличие примесей.

Образцы сравнения пестицидов хранят при температуре не выше минус 20 °C 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/дм3 хранят в холодильнике не более 6 месяцев при температуре около минус 20 °C, необходимо проверять влияние многократного использования.

Изменения объема градуировочного раствора в результате испарения растворителя, например, из-за неплотной укупорки емкости, могут приводить к недостоверным результатам. Поэтому для более надежного хранения исходных и рабочих градуировочных растворов используют емкости с винтовой укупоркой из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Опыт показывает, что недостоверные результаты определения часто возникают из-за ошибок при приготовлении, применении и хранении градуировочных растворов. Следует учитывать опыт, полученный другими национальными, европейскими и международными организациями [7], [8].

## Меры безопасности при работе с реактивами

**4.3.1 Общие требования**

При определении остаточных количеств пестицидов в пищевой матрице могут быть использованы отдельные опасные вещества. Необходимо соблюдать меры предосторожности, 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.

При работе с образцами сравнения пестицидов и их градуировочными растворами необходимо соблюдать нижеприведенные требования (дополнительную информацию см. в паспортах безопасности веществ или на этикетках):

1. все действия в лаборатории, например, отбор проб, взвешивание, смешивание, растворение и другие операции должны осуществляться в помещении, снабженном приточной вентиляцией свежего воздуха; в некоторых случаях рекомендуется использовать защитные маски. Если маска использованная, необходимо заменить картриджи в соответствии с рекомендациями, так как использование загрязненной маски может быть опаснее, чем работа без нее;
2. необходимо избегать контакта пестицидов с кожей. При необходимости носить чистую защитную одежду и непроницаемые перчатки (например, полиэтиленовые). После работы тщательно мыть руки с мылом и водой, чтобы избежать загрязнения пищи;
3. все емкости для работы с пестицидами должны иметь соответствующую маркировку с указанием названия и концентрации соответствующего пестицида;
4. информационные материалы со сведениями о признаках отравления и способами первой помощи для каждого используемого пестицида должны быть изучены и находиться в зоне досягаемости;
5. при необходимости профилактики и предупреждения отравлений используют консультации врачей-токсикологов;
6. утилизацию отходов пестицидов осуществляют в соответствии с требованиями по утилизации в лаборатории химических отходов, в случае необходимости консультации запрашивают у производителей пестицидов;
7. 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**

Не допускается обогащение воздушной атмосферы внутри рабочей области лаборатории парами растворителей до их взрывоопасной концентрации, так как полностью исключить вероятность искр от статического электричества невозможно, даже если электрическое оборудование заземлено (например, при использовании холодильников или морозильников с защитой от искрения).

При работе с легковоспламеняющимися реактивами необходимо использовать эффективную систему удаления паров, чтобы устранить их сразу после испарения.

Пары отдельных растворителей обладают высокой токсичностью. Некоторые из этих растворителей легко всасываются через кожу. Поэтому для удаления их паров необходимо применять эффективную вытяжную вентиляцию.

Перечень некоторых опасных веществ приведен в таблице 1.

Использование опасных растворителей, упомянутых в Монреальском протоколе [9] (например, хлорированных растворителей), необходимо минимизировать насколько это возможно.

**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 | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Циклогексан | Легко воспламеняется | – | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Дихлорметан | Токсичен | Предотвращать контакт с кожей и глазами | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Диэтиловый эфир | Особенно легко воспламеняется | Под длительным воздействием солнечного света образует нестабиль­ные пероксиды | Хранить в темноте. Вытяжной шкаф или соответствующее устройство. См. также предупреждение о перекисях |
| Этанол | Воспламеняется | – | Для нагревания и концентрирования применять вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Этилацетат | Воспламеняется, особенно при испарении | Раздражает глаза и дыхательные пути | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| н-Гексан | Воспламеняется, токсичен | – | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Изооктан | Легко воспламеняется | – | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Петролейный эфир | Особенно легко вос­пламеняется | – | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |
| Метанол | Воспламеняется, токсичен | Предотвращать кон­такт с глазами и вдыхание паров | Вытяжной шкаф или соответствующее устройство |

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

# Общелабораторное оборудование и устройства

## Стеклянные приборы общего назначения

В определениях используют стеклянное оборудование общелабораторного назначения.

Существует риск переноса остаточных количеств пестицидов при использовании стеклянной посуды и другого лабораторного оборудования. Это необходимо учитывать при использовании лабораторных посудомоечных машин. Для очистки можно применять горячий раствор моющего средства (не содержащего мешающих соединений), после этого стеклянную посуду необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и ацетоном перед сушкой. Перед мойкой в посудомоечной машине стеклянную посуду необходимо предварительно промыть ацетоном, затем водой. Затем ее следует мыть в машине с использованием нехлорированного моющего средства, после чего промыть водой и высушить. В обоих случаях необходимо убедиться, что моющее средство не оставляет мешающих примесей. Рекомендуется перед использованием повторно промывать стеклянную посуду растворителем, который будет применяться в анализе.

Обычная лабораторная посуда и оборудование, такие как стаканы, круглодонные колбы, предметные стекла, пипетки, фильтровальная бумага, стекловата, стеклянные палочки и стеклянные бусины, не перечисляются подробно в разделе о приборах для каждого метода.

## Специальные стеклянные приборы

5.2.1 Конические трубки, подходящие для выпаривания, со стандартным шлифом 14 мм, номинальной вместимостью 15 см3 и длиной от 80 до 90 мм, для финальной концентрации.

Предпочтительно использовать градуированные пробирки, которые могут соединены с колонками типа micro-Snyder®[[2]](#footnote-2)1) [10].

5.2.2 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.

## Вспомогательные материалы

Фильтровальную бумагу, стеклянные палочки и стеклянные шарики 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.

Растворы часто упариваются до небольшого конечного объема путем пропускания потока азота над ними. Не следует использовать резиновые или поливинилхлоридные (ПВХ) трубки. Наименьший риск загрязнения представляют трубки из ПТФЭ или нейлона.

Не используйте обычные пластмассовые материалы, такие как пробки из ПВХ, в сосудах для хранения образцов сравнения и растворов, так как это может привести к загрязнению. 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.

## Испарители (концентраторы)

**5.4.1 Общие требования**

Испарители (концентраторы) должны быть снабжены водяной баней с возможностью регулирова­ния температуры от комнатного значения до температуры 100 °C, 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, н-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:

**5.4.2 Испаритель Кудерна-Даниша[[3]](#footnote-3)1)** [11] или аналогичный, снабженный водяной баней с регулято­ром температуры и колонкой для фракционирования (или без колонки для фракционирования).

**5.4.3 Ротационный испаритель для концентрирования** (доступен в продаже) в тонком слое с температурным нагревом до 50 °C и вакуумным устройством.

**5.4.4 Ротационный вакуумный испаритель** с водяной баней с температурным регулятором, чис­лом оборотов колбы до 1300 мин-1.

## Гомогенизаторы

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

## 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.

## Газовый хроматограф

Требования к газовому хроматографу приведены в EN 12393-3:2013 (4.2).

## Жидкостный хроматограф

Требования к жидкостному хроматографу приведены в EN 12393-3:2013 (4.3).

# Подготовка определения

## Общие положения

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, включая максимально допустимый уровень остаточного содержания, и необходимо убедиться в их удовлетворительных результатах (см. раздел 9). Целесообразно иметь в распоряжении материалы с известным содержанием пестицидов для их использования в сравнительном анализе.

Необходимо соблюдать процедуры контроля качества анализа остаточных количеств пестицидов, например, опубликованные Европейской комиссией [7], в их актуальных версиях. Дополнительную информацию приведена в [8].

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:

1. в холодильнике в герметично укупоренном сосуде в темноте при температуре около 4 °C;
2. в темноте в условиях глубокой заморозки при температуре около минус 20 °C.

Если экстракты образцов хранятся в течение ночи, следует проверить их стабильность после хранения.

Не допускается прерывать процедуры очистки экстракта и хроматографического определения.

## 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.

## Подготовка и хранение проб

**6.3.1 Общие положения**

Способы подготовки и хранения проб не должны оказывать влияния на состав лабораторной пробы (иногда также называемом «аналитическим образцом») 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 лабораторной пробы в определении используют или большее количество пробы, или несколько лабораторных проб для получения более точной оценки истинного значения. Степень измельчения пробы также является фактором, который подлежит оптимизации с целью обеспечения более полного экстрагирования остатков пестицидов.

**6.3.2 Лабораторная проба**

Лабораторные пробы, полностью или частично испорченные или разложились, не подлежат анализу. Пробу необходимо анализировать сразу после поступления в лабораторию и до наступления каких-либо физических и химических изменений. Если подготовка лабораторной пробы не может быть выполнена без задержки, ее следует хранить в соответствующих условиях, чтобы сохранить свежесть и предотвратить порчу.

Как правило, лабораторные пробы не должны храниться более трех суток перед их подготовкой к анализу. Высушенные или аналогично обработанные пробы следует анализировать в течение заявленного срока годности.

**6.3.3 Проба, частично подготовленная к определению**

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

Пробу, подготовленную частично, уменьшают до получения репрезентативной лабораторной 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 лабораторную пробу. В случае крупных материалов отбирают клинообразные сегменты (например, дыни, арбузы) или диски (например, огурцы), которые включают также часть внешней поверхности (кожуры) [12].

**6.3.4 Проба, подготовленная к определению**

Из каждой лабораторной 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 лабораторной пробы. Расчет остатков пестицидов относится к массе исходной лабораторной пробы (включая косточки).

Если лабораторная проба для экстракции остатков пестицидов недостаточно однородна, так как все еще присутствующие кусочки большого размера недостаточно экстрагировались, лабораторную пробу интенсивно измельчают соответствующими сре­дствами. Это возможно при комнатной температуре, если соки 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 °C) перед измельчением упрощают последующую обработку. Обработка также может включать в себя размалывание при температуре (в присутствии сухого льда или жидкого азота) не более 0 °C. 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 лабораторную 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.

**6.3.5 Лабораторная проба**

Лабораторные пробы, достаточно большие для проведения определения, отделяют от измельченной лабораторной пробы и сразу же анализируют. Если определение не может быть проведено сразу же, лабораторную пробу, включая ее части, замораживают. Если лабораторная проба хранилась в замороженном виде, то перед взятием лабораторной пробы ее необходимо предварительно перемешать для обеспечения достаточной однородности.

## Экстракция

Для экстракции нежирных продуктов питания в большинстве случаев используется перемешивание с подходящим растворителем.

Если возможно, части лабораторной пробы размораживают в растворителе для экстракции. Каждый период перемешивания должен длиться не менее 2 мин.

Соответствующие методы экстракции изложены в EN 12393-2.

## Очистка

Кроме остаточных веществ, экстракты, полученные в соответствии с методами EN 12393-2, содержат любые соэкстрагированные вещества, которые могут помешать при проведении определения. Для очистки этих экстрактов можно использовать различные методы, например, метод жидкость-жидкостной экстракции, метод адсорбционной колоночной хроматографии или гель-проникающей хроматографии.

Указания по очистке продуктов питания растительного происхождения в методах M, N и P изложены в EN 12393-2.

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 от 1 до 2 см3 насыщенного раствора хлорида натрия или сульфата натрия, нагреванием под краном подачи теплой воды или на центрифуге.

В случае образования эмульсии на разделительном слое лабораторную 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 указывается, но должна находиться в диапазоне от 1 до 5 см3/мин.

При определении хлорорганических пестицидов рекомендуется добавить к экстракту на данном этапе процедуры известное количество одного относительно легколетучего (1,7-дибромпентан или пентахлорбензол) и менее летучего индикаторного вещества (например, 1,2,3,4-тетрахпорнафталин или изодрин[[4]](#footnote-4)1)). Более летучее вещество используют как индикатор для возможных потерь пестицидов во время концентрирования путем сравнения площади или высоты его пика с площадью или высотой пика менее летучего индикаторного соединения. Добавленный индикатор также может использоваться в качестве внутреннего стандартного материала для идентификации (относительное время удерживания) и количественного определения.

Если не указано иное, растворы экстракта не должны выпариваться до полностью сухого состояния, так как это может привести к потерям остатков пестицидов.

# Определение остаточных количеств пестицидов

Для определения остатков пестицидов в большинстве случаев используется газовая хроматография (ГХ) или жидкостная хроматография (ЖХ).

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.

Различные типы детекторов доказали свою эффективность для определения органогалогеновых, органофосфорных и органонитрогенных пестицидов.

Детекторы должны быть правильно настроены в соответствии с инструкциями 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 ГХ и различных типов приборов. С другой стороны, применение единых условий ГХ не гарантирует одинакового качества результатов.

Рекомендуемые условия газовой хроматографии приведены в EN 12393-3:2013 (приложение А).

# Проверка на соответствие

Определения для подтверждения идентичности и количества обнаруженных остатков пестицидов следует проводить, особенно в тех случаях, когда имеется подозрение на превышение максимального допустимого уровня остаточного количества.

Методы, описанные в настоящем стандарте, позволяют идентифицировать остатки пестицидов по временам удерживания соединений на газохроматографических (ГХ) колонках; при этом следует использовать как минимум две колонки с разной полярностью.

Процедуры, указанные в EN 12393-3, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография продуктов окисления и других производных соединений, а также аналогичные техники, представляют ценность для подтверждения результатов.

Результаты, полученные с использованием масс-спектрометрии (MС), обеспечивают наиболее убедительные доказательства для целей подтверждения и идентификации.

EN 12393-3 содержит рекомендации по методам подтверждения результатов.

# Оценка результатов определения

## Расчет

Точность и прецизионность повторных определений должны находиться в диапазоне, приемлемом в соответствии с процедурами контроля качества анализа остатков пестицидов, опубликованными Европейской комиссией [7]. Среднее значение степени извлечения при повторных определениях должно лежать в интервале от 70 % до 120 %, тогда как для текущего анализа допустим диапазон от 60 % до 140 % при относительном стандартном отклонении, не превышающем 20 %. Эти значения могут изменяться, поэтому следует использовать актуальные версии процедур контроля качества анализа остатков пестицидов, например, опубликованные Европейской комиссией [7].

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

Концентрацию остатков пестицидов в лабораторной пробе рассчитывают на основе отношения пробы, стандартного вещества или ряда стандартных веществ. Концентрация выражается относительно той части лабораторной пробы, к которой применяется максимальный допустимого уровня остаточного количества.

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.

## Прецизионность

Прецизионность аналитического метода рассчитывают в соответствии с требованиями ISO 5725 [13]. Некоторые общие критерии, основанные на опытных данных, приведены в [7].

## Практический предел определения

Теоретически в качестве практического предела определения 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.

Практический предел определения зависит от степени очистки, природы анализируемого вещества и прибора, используемого для окончательного измерения. Поскольку эти условия невозможно точно задать, практический предел определения должен устанавливаться для каждого метода и в каждой лаборатории. Как правило, практический предел определения для остатка пестицида должен составлять минимум одну десятую от максимально допустимого уровня. Если это максимальное количество составляет 0,05 мг/кг (млн-1) или менее, то практический предел определения может достигать одной пятой этой величины. Этот принцип не действителен, если нижняя граница лежит около максимально допустимого уровня или совпадает с ним.

## Представление результатов

Результаты указывают с округлением десятичных знаков согласно нормативным требованиям, установленным для конкретных продуктов питания 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 мг/кг или миллионной доли (млн-1). При наличии результатов определения для контрольной пробы их указывают отдельно, среднеарифметическое значение содержания остатка пестицида не корректируется.

# 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;
* дату и способ отбора проб (если известно);
* дату поступления проб;
* дату проведения определения;
* неопределенность измерений, если это требовалось;
* все особенности, отмеченные в ходе 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

*(информационное)*

**Очистка растворителей и реактивов**

* Ацетон: дистилляция со стеклянными шариками.
* Ацетонитрил: дистилляция 4 дм3 ацетонитрила с 1 см3 ортофосфорной кислоты и 30 г фосфорного ангидрида в чистой круглодонной колбе над стеклянными шариками при температуре от 81 °C до 82 °C (температура не должна превышать 82 °C).
* Циклогексан: дистилляция с гранулами гидроксида натрия.
* Дихлорметан: дистилляция со стеклянными шариками.
* Диэтиловый эфир: дистилляция со стеклянными шариками.
* Этанол: дистилляция со стеклянными шариками.
* Этилацетат: дистилляция со стеклянными шариками.
* н-Гексан: дистилляция с гранулами гидроксида натрия.
* Изооктан: дистилляция с гранулами гидроксида натрия.
* Петролейный эфир: дистилляция с гранулами гидроксида калия или натрия.
* Метанол: дистилляция со стеклянными шариками.
* Хлорид натрия: прокаливание при температуре 500 °C в течение не менее 4 ч с последующим охлаждением в эксикаторе.
* Сульфат натрия: прокаливание при температуре 500 °C в течение не менее 4 ч с последующим охлаждением в эксикаторе.

# Библиография

[1] Luke, Milton A.; Froberg, Jerry E.; Masumoto, Herbert T. Extraction and clean-up of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas­liquid chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 58, 1020 - 1026 (1975) (Люк, М. А.; Фроберг, Д. Е.; Масумото, Х. Т. Экстракция и очистка органохлорных, органофосфорных, органонитрогенных и углеводородных пестицидов в продуктах для определения методом газожидкостной хроматографии. Журнал ассоциации официальных аналитических химиков, 58, 1020-1026 (1975).

[2] Luke, Milton A.; Froberg, Jerry E.; Doose, Gregory M.; 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) (Люк, М. А.; Фроберг, Д. Е.; Дус, Г. М.; Масумото, Х. Т. Улучшенное многостаточное газохроматографическое определение органофосфорных, органонитрогенных и органогалогенных пестицидов в продуктах, с использованием фотометрического и электролитического детекторов. Журнал ассоциации официальных аналитических химиков, 64, 1187-1195 (1981).

[3] Pesticide Analytical Manual - Vol.I, Multiresidue methods, Section 302, 3rd Edition, 1994 (Пестицидный аналитический справочник — т. I, Многостаточные методы, Раздел 302, 3-е издание, 1994).

[4] 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 (Шпехт, В. Органохлорные, органофосфорные, содержащие азот и другие пестициды в Руководстве по анализу остатков пестицидов DFG, VCH Вейнхайм, Метод S 19 в т. 1 (1987), с. 383, и т. 2 (1992), с. 317).

[5] Specht W., Pelz, S., 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) (Шпехт, В., Пельц, С., Гильсбах, В. Газохроматографическое определение остатков пестицидов после очистки гель-проникающей хроматографией и мини-силикагелевой колонной хроматографией. Замена дихлорметана на этиловый ацетат/циклогексан в жидкостной экстракции и упрощенные условия экстракции и жидкостной экстракции, Журнал Фрезениуса по аналитической химии, 353, 183-190 (1995)).

[6] Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs, Sixth Edition, The Hague (1996) (Аналитические методы для определения остатков пестицидов в продуктах питания, 6-е издание, Гаага (1996)).

[7] DG-SANCO: Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, Document N° SANCO/12495/2011, implemented by 01/01/2012 (DG-SANCO: Методическая валидация и процедуры контроля качества для анализа остатков пестицидов в пище и кормах, Документ N° SANCO/12495/2011, введен в действие с 01/01/2012).

[8] 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 (Рекомендованные методы анализа, Комиссия Кодекса Алиментариус. В: Кодекс Алиментариус, том два, Остаточные пестициды в пище — Рим; Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (FAO), Всемирная организация здравоохранения (WHO), 1993, Часть 4.3, с. 417-455, с поправками дополнения 1 к тому 2, 1993, с. 171-172).

[9] Montreal Protocol: <http://ozone.unep.org/pdfs/Montreal-Protocol2000.pdf> (Монреальский протокол: <http://ozone.unep.org/pdfs/Montreal-Protocol2000.pdf>).

[10] Burke, Jerry A.; Mills, Paul A.; Bostwick, David C. Experiments with evaporation of solutions of chlorinated pesticides. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 49, 999 - 1003 (1966) (Берк, Д. А.; Миллс, П. А.; Боствик, Д. С. Эксперименты по испарению растворов хлорированных пестицидов. Журнал ассоциации официальных аналитических химиков, 49, 999-1003 (1966)).

[11] Gunther, F. A.; Blinn, R. C.; Kolbezen, M. J.; Barkley, J. H.; Harris, W. D.; Simon, H. S. Microestima­tion of 2-(p-tert-butylphenoxy)isopropyl 2-chloroethyl sulfite residues, Anal. Chem. 23, 1835 (1951) (Гюнтер, Ф. А.; Блинн, Р. С.; Кольбецен, М. Дж.; Баркли, Дж. Х.; Харрис, У. Д.; Симон, Х. С. Микроопределение остатков 2-(п-терт-бутилфенокси)-изопропил 2-хлорэтилсульфита, Аналитическая химия, 23, 1835 (1951)).

[12] Arbeitsgruppe „Pestizide“: 5. Empfehlung: Kriterien zur Vorbereitung und Reduzierung von Proben pflanzlicher Lebensmittel fur die Ruckstandsanalyse von Pflanzenschutz- und Schadlings- bekampfungsmitteln, Lebensmittelchemie 49, 40-42 (1995) (Рабочая группа «Пестициды»: 5-е Рекомендательное руководство: Критерии подготовки и уменьшения проб растительных продуктов для анализа остатков пестицидов и средств борьбы с вредителями, Пищевая химия, 49, 40-42 (1995)).

[13] ISO 5725 (all parts) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (ISO 5725 (все части) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений).

# Приложение В.А

*(информационное)*

**Сведения о соответствии стандартов ссылочным международным стандартам**

Сведения о соответствии стандартов ссылочным международным, региональным стандартам, стандартам иностранного государства приведены в таблице В.А.1.

**Таблица В.А.1 –** **Сведения о соответствии стандартов ссылочным**

**региональным стандартам**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Обозначение и наименование регионального стандарта | Степень соответствия | Обозначение и наименование национального стандарта, межгосударственного стандарта |
| EN 12393-2:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 2: Methods for extraction and clean-up (Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 2. Методы экстракции и очистки) | IDT | СТ РК EN 12393-2\* Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 2. Методы экстракции и очистки |
| EN 12393-3:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS – Part 3: Determination and confirmatory tests (Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 3. Определение и подтверждение результатов) | IDT | СТ РК EN 12393-3\* Продукты питания растительного происхождения. Мультиметоды для газохроматографического определения остатков пестицидов с помощью ГХ или ЖХ-МС/МС. Часть 3. Определение и подтверждение результатов |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  \*Подлежит публикации. | | |

**МКС** **67.050, 07.100 (IDT)**

**Ключевые слова:** продукты питания, продукты растительного происхождения, пестициды, определение остатков пестицидов, газовая хроматография, жидкостная хроматография, общие положения

**МКС 67.050, 07.100 (IDT)**

**Ключевые слова:** продукты питания, продукты растительного происхождения, пестициды, определение остатков пестицидов, газовая хроматография, жидкостная хроматография, общие положения

РАЗРАБОТЧИК:

ТОО «Kazakhstan Business Solution»

Директор

ТОО «Kazakhstan Business Solution» А. Ибраева

Эксперт

ТОО «Kazakhstan Business Solution» К. Жимаилова

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

   *Проект, редакция 2* [↑](#footnote-ref-1)
2. 1) Micro-Snyder® являются примерами подходящих продуктов, доступных в продаже. Данная информация является рекомендуемой и приведена для удобства пользователей настоящего стандарта. [↑](#footnote-ref-2)
3. 1) Испаритель Кудерна-Даниша является примером подходящего продукта доступного в продаже. Данная информация является рекомендуемой и приведена для удобства пользователей настоящего стандарта. [↑](#footnote-ref-3)
4. 1) 1,2,3,4,10,10'-гексахлор-1,4,4',5,8,8’-гексагидро-1,4-эндо-5,8-эндо-диметано-нафталин. [↑](#footnote-ref-4)