

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОЛЛЕКЦИЯ ПО УЩЕБНОСТИ СПЕЦИАЛЬНАЯ БОРЬБА  
С ВРЕДНЫМИ, ВОЗБУЖДАЮЩИМИ РАСТЕНИЯ И СОБИРАЮЩИМИ ПРИ НИХ СОСОР

1541-76

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ПРЕПЯТЫЮ АНТРОПОФИТЕСЬ ПЕСТИЦИДОВ  
В ПРОСЯНКАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть VIII

Москва - 1977 г.

343

КОНТРОЛЬНЫЕ  
ЭКЗЕМПЛЯРЫ  
ФГУЗ  
ФГМЗ Роспотребнадзора

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
ВОЛЕЗНЫМИ РАСТЕНИЯМИ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

Утверждено

Министерством здравоохранения  
СССР  
1976 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИНТЕКОЛОЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В  
ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть VIII

Данные методики апробированы и рекомендованы  
в качестве официальных группой экспертов при  
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с  
вредителями, болезнями растений и сорняками  
при МСХ СССР

Москва - 1977 г.



Диметилсульфат, 5%-ный (4%-объемные) раствор в абсолютном метиловом спирте

Диметилсульфат (перегнаный)

Кальций сернокислый, х.ч., прокаленный при 160°C в течение 6 часов

Метилловый спирт, абсолютный

Муравьиная кислота, х.ч.

Наощенный водный раствор хлористого натрия

Петролейный эфир (7 кип. 40-60°C)

Пробирочный реактив: В мерную колбу на 100 мл помещают 0,5 г азотнокислого серебра, 5 мл дистиллированной воды, 7 мл аммиака (25%-ный водный раствор) и доводят до метки этаноном

Силикатгель КСК

Соляная кислота, х.ч., концентрированная

Соляная кислота, 6н водный раствор

Соляная кислота, 2н водный раствор

Соляная кислота (1:1), водный раствор

Стандартный раствор 2,4-Д в метаноле с содержанием 100 мкг/мл

Стандартный раствор 2,4,5-Т в метаноле с содержанием 2,5 мкг/мл

Стандартный раствор метиловых эфиров 2,4-Д (10 мкг/мл) и 2,4,5-Т

(2,5 мкг/мл) в метаноле

Стандартный раствор метилового эфира 2,4-Д в н-гексане с содержанием 100 мкг/мл

Сульфат натрия безводный, х.ч.

Фосфорно-вольфрамовая кислота, х.ч., 40%-ный водный раствор

Хлористый натрий, х.ч.

Эфирный раствор диазометана

Получение диазометана

Получение диазометана осуществляется из нитрозоэтилмочевина. Для получения нитрозоэтилмочевина во взвешенную литровую круглодонную колбу помещают 200 г 24%-ного водного раствора метилмина (метилямин используется в виде водного раствора, либо в виде хлоридрата) и добавляют при охлаждении 155 мл концентрированной соляной кислоты до кислой реакции (индикатор метилроу). Затем добавляют такое количество воды, чтобы вес содержимого колбы достиг 500 г и приливает 500 г мочевины. Затем содержимое колбы осторожно кипятят с обратным холодильником 2 часа 45 минут и энергично мешают. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, растворяют в нем 110 г 95%-ного азотнокислого натрия и охлаждают до 0°C. В 3-литровом стакане готовят смесь 800 г льда и 100 г концентрированной серной кислоты, охлаждают содержимое стакана смесь льда и соли. В этот стакан под перемерзшими приливает содержимое колбы (холодный раствор метилмочевина и нитрита натрия) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°C. Получение нитрозоэтилмочевина происходит по следующему реакциям:

$$\text{CH}_2\text{NHCN} + \text{N}_2\text{NCS} \rightarrow \text{CH}_3\text{-NH-CO-NH}_2 + \text{NH}_4\text{CN}$$
$$\text{CH}_3\text{-NH-CO-NH}_2 + \text{HNCS} \rightarrow \text{CH}_3\text{-N(NCO)-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Нитрозоэтилмочевина всплывает на поверхность в виде мелких кристаллов, которые немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо отсаживают под вакуумом. Затем кристаллы на фильтре размешивают до образования пасты с 50 мл холодной дистиллированной воды, отсаживают и сушат в вакуум-экстакторе. Выход нитрозоэтилмочевина 66-72% (105-115 г) от теоретического.

Полученную таким образом нитрозоэтилмочевину можно хранить в холодильниках длительное время. При температуре выше 20°C ее не



следует хранить более 1 часа. При температуре 30°C нитрозометиленовина может разложиться без запаха, но с выделением газобразных продуктов.

Получение дивомерана из нитрозометиленовины происходит по следующей реакции:



В круглодонную колбу на 100 мл помещают 3 мл 50%-ного водного раствора едкого калия и 10 мл диглилового эфира. Смесь охлаждают до 5°C, после чего при взбалтывании присыпают 1 г нитрозометиленовины, колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого погружен в ледяную смесь с отводом, проходящим через резиновую пробку и погруженным в слой эфира на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Реакционную колбу помещают на водяную баню, нагревая до 50°C. Эфирный раствор в колбе доводит до кипения. В-т-м от времени соед-жимое колбы перемешивают. Отгонку прекращают после получения пер-вых капель бесцветного дистиллата.

Ни в коем случае не следует отгонять весь эфир!

#### Приборы и посуда

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (Цвет-5, Цвет-106 и т.п.).

Томитенизатор (измельчитель тканей)

Колбы джулгорляе, круглодонные на 500 и 250 мл

Делительная воронка на 500 мл

Колба Бунзена на 500 мл

Воронка Бюхнера, диаметр 15 см

Трубовидные колбы на 100 мл

Ротационный испаритель ИР-1

Источник УФ-света

122

Водная баня  
Центрифужные пробирки  
Контрастный термометр на 100°C  
Мерные колбы на 5, 10 и 100 мл  
Вакуумный водоструйный насос  
Холодильник Либиха  
Камера хроматографическая  
Микропипетки  
Медицинский шприц на 1 мл  
Стеклолупы пластинки 9x12  
Сито капроновое 100 меш  
Плывверизатор стеклянный  
Электромешалка

#### Ход анализа

##### Газо-жидкостная хроматография

Вода. Пробу воды (250-1000 мл) помещают в делительную воронку, подкисляют соляной кислотой до pH=3, добавляют 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с концентрацией 2,5 мкг/мл и экстрагируют тремя порциями диглилового эфира (100, 50 и 50 мл). Объединенный эфирный экстракт переносят в делительную воронку и экстрагируют 3%-ным водным раствором оксиороната натрия (или 5%-ным водным раствором гидроортофосфата натрия) (3x50 мл). Объединенный водный раствор промывают двумя порциями петролейного эфира (или гексана) (по 50 мл), отбрасывают этот эфир (гексан), а водный раствор подкисляют соляной кислотой до pH=3 и трижды экстрагируют диглиловым эфиром (3x50 мл). Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течение 15-30 минут при периодиче-ском встряхивании и удаляют растворитель на ротационно-испарителе

123



в грушевидной колбе на 100 мл, причем последние пикеты раствори-  
теля удаляют тем сухого воздуха. Сухой остаток в колбе метилиру-  
ют, используя диметилсульфат или диэтиламин.

Метилирование диметилсульфатом. К сухому остатку в колбе прилива-  
ют 3 мл 90%-ного раствора диметилсульфата в абсолютном метилово-  
м спирте, тщательно ополаскивают стенки колбы, приливают 1 г безвод-  
ного сульфата натрия, присоединяют обратный холодильник и перемешива-  
ют на водяную баню (7-55°C) на 10 минут. После окончания реакции ме-  
тилированной содержимое колбы охлаждают под водопроводной водой, при-  
ливают 3 мл насыщенного раствора хлористого натрия, 1 мл н-гексана,  
энергично встряхивают в течение 2-х минут и после расщепления фаз  
вводят в хроматограф 3 мл гексанового слоя.

Метилирование диэтиламинам. К сухому остатку в колбе приливают эфир  
и раствор диэтиламина до появления желтоватой окраски (при этом  
встряхивая содержимое колбы) и оставляют на 10 минут. Затем диэти-  
ловый эфир удаляют током сухого воздуха, а остаток растворяют в  
0,5-1,0 мл н-гексана и вводят в хроматограф I-5 мл раствора. Усло-  
вия хроматографирования (хроматограф Прет-106): стеклянная спираль-  
ная колонка (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненная хро-  
матоном N. 0,16-0,20, силикизированной ДМКС, с 5% SE-30; скорость  
газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку - 50 мл/мин, ско-  
рость продувочного газа (азот особой чистоты) через детектор-150  
мл/мин; температура термостата колонки - 170°C, температура испа-  
рителя - 220°C, температура термостата детектора 220°C; шкала  
электрометра 20.10<sup>-12</sup> а скорость диаграммной ленты потенциометра  
240 мм/час. Относительное время удерживания метилового эфира 2,4-Д  
в этих условиях - 0,57. Абсолютное время удерживания - 4 м.10 сек.  
Хроматографирование одной пробы проводят дважды. Измеряют на хро-  
матограммах высоты пиков метиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т, вычис-  
ляют среднее значение отношения этих высот из параллельных опреде-

лений и по уравнению калибровочного графика находят содержание  
2,4-Д в воде. Для построения калибровочного графика к пробам воды  
прибавляют 5, 10, 15, 20 мкг 2,4-Д (в виде раствора в метилово-  
м спирте), 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл  
и далее поступают так, как это описано выше. Измеряют на хромато-  
граммах высоты пиков метиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т, вычисляют  
среднее значение отношения этих высот из параллельных определений,  
отрывают график зависимости отношения высот хроматографических пиков  
метиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т от содержания 2,4-Д в воде (мг/л).  
Полученный калибровочный график образуют по методу наименьших  
квадратов и получают уравнение калибровочной прямой в виде

$$Y = A + Bx$$

где Y -- отношение высот хроматографических пиков метиловых эфиро-

$$2,4-Д \text{ и } 2,4,5-Т$$

X -- содержание 2,4-Д в воде, мг/л

A и B -- коэффициенты, которые получают при обработке калибровоч-  
ного графика по методу наименьших квадратов.

С целью повышения надежности идентификации 2,4-Д для анализа  
проб целесообразно использовать колонки с неоднородными фазами раз-  
личной пористости (например, SE-30 и DE-60, SE-30 и OV-17). Усло-  
вия хроматографирования при использовании фенилметилсиликона  
0-17 следующие: стеклянная спиральная колонка (длина 2 м, внутрен-  
ний диаметр 3 мм), заполненная хроматоном N. 0,16-0,20 мм, силикизи-  
рованной ДМКС, с 5% OV-17; скорость тока газа-носителя (азот осо-  
бой чистоты) через колонку 50 мл/мин, скорость тока продувочного  
газа (азот особой чистоты) через детектор - 150 мл/мин; температу-  
ра испарителя - 220°C, температура термостата колонки - 200°C, тем-  
пература термостата детектора 220°C, шкала электрометра 20.10<sup>-12</sup> а,  
скорость движения диаграммной ленты потенциометра 240 мм/час. От-  
носительное время удерживания метилового эфира 2,4-Д в этих усло-



Визх - 0,63. Абсолютное время сдерживания - 6 мин. 49 сек.

Травя, сено, солома, зерно. Навеску травы (50 г) помещают в 150 мл дистиллированной воды, томогенат количественно переносят в круглодонную колбу на 1 мл и приливают 38 мл концентрированной соляной кислоты. Навеску измельченного зерна (50 г), соломы или сена (по 10 г) помещают в круглодонную колбу на 1 л и приливают 150 мл 2н водного раствора соляной кислоты. К подготовленным образцам добавляют по 1 мл стандартного раствора 2,4-5-Т с концентрацией 2,5 мкг/мл, перемешивают, к колбе присоединяют обратный холодильник и помещают на кипильну водяную баню на 1 час. После охлаждения гидролизат фильтруют через оумажный фильтр на воронке Бюхнера, промывают осадок на фильтре без перевешивания тремя порциями (по 30 мл) 2н водного раствора соляной кислоты. К фильтрату добавляют 40%-ный водный раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты до 2%-ной концентрации и фильтруют через оумажный фильтр на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре трижды промывают 2н водным раствором соляной кислоты порциями по 30 мл. Объединенный фильтрат переносит в дециметровую воронку и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (общий объем эфира равен объему фильтрата). Эфирный экстракт промывают небольшими количествами (15-20 мл) дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод и затем экстрагируют тремя порциями (по 50 мл) 5%-ного водного раствора гидроортофосфата натрия (или раствора бикарбоната натрия). Водные экстракты объединяют, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=1 и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (75+50+50 мл). Объединенный эфирный экстракт после промывания небольшим (15-20 мл) количеством дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод сушат над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течение 15-30 минут при периодическом встряхивании и растворитель удаляют на ротационном испарителе в вакуумной колбе на 100 мм; последние порции раствора-

тели удаляют тонким слоем воздуха. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона и раствор наносят в виде полос на стеклянную пластинку (5x2) см с тонким слоем (0,4 мм) силикагеля НСЖ и дважды хроматографируют в системе растворителей - петролейный эфир (или гексан) - диэтиловый эфир - муравьиная кислота (50:50:2). Затем снимают силикагель с пластинки в виде 1 см зоны с R<sub>f</sub> 2,4-Д (0,5-0,6<sup>x</sup>) и количественно переносят в круглодонную колбу с прилегающей пробой на 50 мл. Смачивают силикагель в колбе 1 мл дистиллированной воды, приливают 4-5 мл ацетона, встряхивают 1-2 мин и фильтруют через оумажный фильтр. Образовку силикагеля ацетоном промывают еще трижды. Объединенный ацетоновый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, удаляют растворитель на ротационном испарителе, затем промывают метиловым спиртом и газохроматографическое определение 2,4-Д так, как это описано выше.

Для построения калибровочного графика в пробы травы, зерна, сена или соломы вносят 10, 15, 20 и 25 мкг 2,4-Д в виде раствора в метиловом спирте, 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл и далее поступают так, как это описано выше.

Почва. Сухая почва: 100 г почвы, растертой и просеянной через сито с размером отверстий 1 мм, помещают в коническую колбу с прилифованной пробкой на 500 мл, приливают 25-35 мл дистиллированной воды, 5 мл концентрированной соляной кислоты, 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл, тщательно перемешивают, приливают 150 мл ацетона и помещают на аппарат для встряхивания на 1 час. Затем растворитель сфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера через оумажный фильтр и почву на фильтре трижды промывают

Х) Подлинность (R<sub>f</sub>) стандарта - х.ч. 2,4-Д в указанной системе растворителей определяют после обработки хроматограммы пробы лямбда реактивом.



апельсов (3x20 мл). Затем шетон удаляют на ротационном испарителе, остаток из колбы переносит 100 мл дистиллированной воды в делительную воронку, экстрагируют тремя порциями дистиллованного эфира (75, 50 и 50 мл) и далее поступают так, как это описано при определении 2.4-Д в воде. Для построения калибровочного графика в пробы почвы вносят 10, 15, 20 и 25 мкг 2,4-Д в виде раствора в метиловом спирте, 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл и далее поступают так, как это описано выше.

Вязкая почва. 100-200 г вязкой почвы помещают в коническую колбу с притертой пробкой на 500 мл, приливают 5-10 мл концентрированной соляной кислотой, 150-300 мл шетона, тщательно перемешивают, помещают на дилатат для выдерживания на 1 час и далее поступают так, как описано выше.

Молоко. В пробу молока (25-50 мл) вносят 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с концентрацией 2,5 мкг/мл, приливают концентрированную соляную кислоту (44-88 мг), помещают в круглодонную колбу на 250 мл, присоединяют обратный холодильник и помещают на кипящую водяную баню на 1 час для гидролиза. После охлаждения в колбу приливают 15 мл 40%-ного водного раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты, тщательно встряхивают, 100 мл дистиллированной воды и содержимое фильтруют под вакуумом на воронке Выхнера. Остаток на фильтре промывают 3н водным раствором соляной кислоты, фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром (3x50 мл) и далее поступают так, как это описано выше.

Для построения калибровочного графика в пробы молока (25-50 мл) вносят 2,5, 10, 20 мкг 2,4-Д (в виде раствора в метиловом спирте), 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл, концентрированную соляную кислоту (44-88 мг) и далее поступают так, как описано выше.

Сливочное масло. 25 г масла растворяют в 100 н-гексана, вносят 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с содержанием 2,5 мкг/мл, помещают в двухгорлую круглодонную колбу на 500 мл, приливают 100 мл 6н соляной кислоты, присоединяют обратный холодильник и помещают на кипящую водяную баню на 1 час, перемешивая содержимое колбы с помощью электромешалки. После охлаждения содержимое колбы разделяют в делительной воронке и водный слой экстрагируют диэтиловым эфиром (2x50 мл). Гексановый слой экстрагируют 100 мл 6н соляной кислоты; затем водный слой экстрагируют диэтиловым эфиром (2x50 мл) и этот экстракт объединяют с первоначальным эфирным экстрактом. Затем из объединенного эфирного экстракта 2,4-Д извлекают 0,4н водным раствором бикарбоната натрия и далее поступают так, как описано при определении в молоке.

Для построения калибровочного графика в пробы масла (25 г), растворенные в 100 мл н-гексана, вносят 1 мл стандартного раствора 2,5,5-Т с концентрацией 2,5 мкг/мл, 10, 15, 20, 25 мкг 2,4-Д в виде раствора в метиловом спирте и далее поступают так, как это описано выше.

Мясо. 25-50 г мяса измельчают с помощью мясорубки, помещают в двухгорлую круглодонную колбу на 500 мл, вносят 1 мл стандартного раствора 2,4,5-Т с концентрацией 2,5 мкг/мл, приливают 6н соляную кислоту (100-200 мл), присоединяют обратный холодильник и помещают на водяную баню (T=100°C) на 1 час, перемешивая содержимое колбы с помощью электромешалки. После охлаждения в колбу приливают 15 мл 40%-ного водного раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты, 100 мл дистиллированной воды и содержимое колбы фильтруют под вакуумом на воронке Выхнера. Остаток на фильтре промывают 3н водным раствором соляной кислоты, фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром (3x50 мл) и далее поступают так, как это описано выше.

Для построения калибровочного графика в пробы мяса вносят 1 мл



стандартного раствора 2,4,5-Г с содержанием 2,5 мкг/мл, 10, 15, 20 25 мкг 2,4-Д в виде раствора в метиловом спирте и далее поступают так, как это описано выше.

#### Гонкослойная хроматография

Для количественного определения содержания 2,4-Д методом гонкослойной хроматографии подготовка образца и очистка экстракта проводятся таким же образом, как при анализе гербицида газзо-хрома-тографическим методом, за исключением того, что 2,4,5-Г в пробах не вносится.

Полученный после очистки объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия и упаривают растворитель на ротационном испарителе в трубовидной колбе на 100 мл до небольшого объема (1-2 мл). Упаренный экстракт количественно наносит на хроматографическую пластинку (9x12 см) с тонким слоем силикагеля КСК, закрепленного гипсом, с помощью капилляра или микроинжекционного шприца на 1 мл. Затем на хроматографическую пластинку наносят 2,5 и 10 мкг 2,4-Д в виде раствора в ацетоне и проводят хроматографирование в системе растворителей петролейный эфир (или н-гексан)-диэтиловый эфир-муравьиная кислота (50:50:2). После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для объединения зоны локализации 2,4-Д пластинку обрабатывают раствором азотнокислого серебра в смеси дистиллированной воды, аммиака и ацетона, сушат и облучают УФ-светом в течение 10-15 минут. При налгтии в пробе 2,4-Д на пластинке появляется серо-черное пятно на белом фоне с величиной  $R_f$  0,5. Количественное определение 2,4-Д проводят путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятен стандарта с пятном пробы. Минимально detectируемое количество 2,4-Д на хроматографической пластинке 1 мкг.

Перед проведением серийных анализов необходимо определить окриваемость метода, т.е. процент возврата 2,4-Д из контрольных проб, к которым предварительно были добавлены различные количества гербицида.

Для повышения надежности идентификации 2,4-Д, особенно при анализе проб с незначительными содержаниями гербицида, целесообразно после проведения газзо-хроматографического определения содержания гербицида оставлять часть пробы анализировать с помощью гонкослойной хроматографии. Для этого гексановый экстракт наносит на хроматографическую пластинку (9x12) с тонким слоем силикагеля КСК, рядом наносят 2-10 мкг метилового раствора 2,4-Д в виде раствора в н-гексане и хроматографируют в системе растворителей н-гептан-диэтон (9:3). Далее поступают так, как это описано выше. Величина  $R_f$  метилового эфира 2,4-Д 0,46-0,47.

Сочетание величины времени удерживания и величины  $R_f$  метилового эфира 2,4-Д в сравнении с этими же показателями, полученными для стандартного соединения, позволяет более надежно проводить определение остаточных количеств 2,4-Д в анализируемых образцах.

Расчет результатов анализа

Для определения содержания 2,4-Д в пробах методом газожидкостной хроматографии используют следующую формулу

$$X = \frac{Y - A}{B}$$

где:

X - содержание 2,4-Д в пробе, мг/л или мг/кг

Y - отношение высот хроматографических пиков метиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Г

A и B - коэффициенты, которые получают при обработке к лиризованных графиков по методу наименьших квадратов.



Для определения содержания 2,4-Д в пробе методом тонкослойной хроматографии применяют следующую формулу

$$D = \frac{10^5 \cdot A}{a \cdot R}$$

где:

D — содержание 2,4-Д в пробе, мкг/л или мкг/кг

A — количество 2,4-Д в пробе, найденное визуальным сравнением со стандартом, мкг

a — объем или вес пробы, мл или г

R — процент определения (откудаемость), найденный предельно допустимый

Для определения содержания в пробе нитриевой, диметилдизити или триэтанол-аминных солей 2,4-Д полученный результат необходимо соответственно умножить на 1,1, 1,46 и 1,67.