

出口蔬菜及蔬菜制品中六六六、滴滴涕残留量检验方法

Method for determination of BHC and DDT reidues in vegetable and vegetable prodnct for export

SN 0145—92
ZB X26001—84
ZB X26002—84
代替ZB X77 001-84
ZB X87001—84
ZB X80002—36

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口速冻蔬菜、速冻蘑菇和蘑菇罐头、脱水蔬菜、黑木耳、辣椒干中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口速冻蔬菜、速冻蘑菇和蘑菇罐头、脱水蔬菜、黑木耳、辣椒干中六六六、滴滴涕残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过下列件数为—检验批。同一批内商品应具有同一特征，如产地、包装、标记、等级、规格等。

- a. 速冻蔬菜1 000件；
- b. 速冻蘑菇和蘑菇罐头4 000箱；
- c. 脱水蔬菜500件；
- d. 黑木耳袋装200件，箱装1 000箱；
- e. 辣椒干1 000件，为—检验批。

2.2 样本大小

- a. 速冻蔬菜和蘑菇

批量(件)	最低抽取数(件)
1～25	1
26～100	5
101～250	10
251～1000	15

- b. 脱水蔬菜、黑木耳、辣椒干，见表1：

表1

批量	最低抽取数(件)		
	脱水蔬菜	黑木耳(袋装)	辣椒干
50以下	3	3	3
51～100	5	6	8
101～150	7	8	8
151～200	150件以上每增50件(不足50件按50件计)增抽2件	10	10
250以下		3(箱装)	200件以上，每增加100件增抽1件不足100件，以100件计
251～500		6	
501～750		8	
751～1 000		10	

2.3 抽样工具和方法，见表2：

表2

速冻蔬菜	脱水蔬菜	速冻蘑菇和蘑菇罐头	黑木耳	辣椒干
每件内随机抽取1袋(约500g)作为	每件分若干点抽	取样必须按产地，批次在不同部位，随机抽取，每件至少取500g(罐头样品每件取1罐)作为原始样品，原始样品总量不得少于2 kg	每件抽取样品约50～100g，若为小包装，每箱抽取1～2袋，样品总量不得少于2kg	从每件不同点随机抽取至少500 g作为原始样品，原始样品总量不少于2kg
原始样品	取约300g作为原始样品			

2.4 试样的制备，见表3：

表3

速冻蔬菜	脱水蔬菜	速冻蘑菇和蘑菇罐头	黑木耳	辣椒干
从原始样品的每一袋中，随机取出一部分，切碎、混匀、用四分法缩分出两份(每份250g)，为检验和复验试样	将原始样品全部磨碎或随机取部分磨碎通过20目筛，四分法分出两份(每份250 g)。作为检验和复验试样	将取回原始样品混匀，缩分出1 000g，用捣碎机捣碎，均化，分成两份，作为检验和复验试样	将取回原始样品，捡除明显杂质，用四分法缩分出200g，作为试样	将原始样品用四分法缩分出500g，去梗，经植物粉碎机粉碎，全部通过20目筛，作为试样

将制备好的试样，装入洁净容器内密封，并填写标签、注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人。

2.5 样品保存

试样制备后，不是当天检验脱水蔬菜、速冻蘑菇和蘑菇罐头试样，-16℃保存。

注：抽样和制样过程中防止样品受到污染或发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样用超声波提取法、振荡提取法或脂肪提取器中提取等方法提取农药残留量。提取液用浓硫酸净

化法净化。净化液用气相色谱-电子俘获检测器测定。

3.2 试剂和材料

3.2.1 石油醚：重蒸馏，收集65～75℃馏分。取300mL于旋转蒸发器中浓缩至5mL，在与测定方法相同的色谱条件下，取5μL进行测定，应无石油醚以外的干扰欲测物的杂峰。

3.2.2 蒸馏水：取蒸馏水100mL，用石油醚10mL提取，在与测定方法相同的色谱条件下，取5 μL提取溶液进行测定。应无石油醚以外的干扰欲测物的杂峰。

3.2.3 苯：分析纯，重蒸馏。

3.2.4 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.5 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于密封瓶中备用。

3.2.6浓硫酸：优级纯。

3.2.7 硫酸钠水溶液(20g／L)；溶20g灼烧过的无水硫酸钠于蒸馏水中，稀释至1L。

3.2.8 滤纸筒：用丙酮—石油醚(2+8)混合液100mL，在脂肪提取器中，提取8h后备用。

3.2.9 环氧七氯内标物和农药标准品纯度均大于99％。

3.2.10 内标物标准溶液和农药标准溶液的配制：准确称取适量的环氧七氯、甲体六六六、乙体六六六，丙体六六六、丁体六六六、对，对’—滴滴依、邻，对’—滴滴涕、对，对’—滴滴涕、对，对’—滴滴涕，用少量苯溶解，然后用石油醚分别配制成浓度为0.10mg／mL的标准储备溶液，根据需要再配制成适用浓度的混合农药标准工作溶液和内标物标准工作溶液以及含内标物的混合农药标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪配备电子俘获检测器。

3.3.2 脂肪提取器。

3.3.3 超声波发生器。

3.3.4 振荡器。

3.3.5旋转蒸发器。

3.3.6 分液漏斗：250mL。

3.3.7 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高无水硫酸钠(3.2.5)。

3.3.8 布氏漏斗及减压抽滤装置。

3.3.9 组织捣碎机。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

a. 速冻蔬菜：称取试样5.0～10.0g于锥形瓶内，加石油醚—丙酮(7+3)混合液70mL，置于振荡器上振荡提取40min(或用超声波法提取20min)。

b. 速冻蘑菇和蘑菇罐头：称取试样20.0g于锥形瓶内，加丙酮—石油醚(1+1)混合液80mL，置于振荡器上振荡提取45min。

c. 脱水蔬菜、黑木耳、辣椒干：称取试样10.0g(黑木耳试样应在105℃干燥1h，冷却后磨碎，用4mL水润湿)于滤纸筒内并放入脂肪提取器中。加100mL丙酮—石油醚(2+8)，在水浴上回流提取4h(黑木耳8h)(回流速度8～12次／h)。弃去滤纸筒，提取液在脂肪提取器中浓缩至约30～40mL。转入分液漏斗内。用石油醚50mL洗涤提取瓶，将洗液并入分液漏斗内。

3.4.2 净化

向分液漏斗内的提取液滴加浓硫酸(用量为提取液与浓硫酸比(10+1)(V／V)。轻轻振荡数次，静置至分层。弃去硫酸层。然后按上述操作用硫酸重复净化1～2次(直至酸液呈浅黄色)弃去硫酸层。加100mL硫酸钠水溶液洗涤石油醚层，振荡0.5min。静置至分层，弃去水层。再按上述操作重复洗涤一次，弃去水层。将石油醚液通过无水硫酸钠柱脱水，倒入旋转蒸发器盛液瓶内。然后与旋转蒸发器连接，在50℃水浴中减压浓缩至适用体积。收集于容量瓶内，定容50mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a. 色谱柱：玻璃柱2m×2.5mm(内径)填充物0.27(m／m)OV-17+2.8％(m／m)QF-1混合液涂于Chromosorb WHP(80～100目)或用1.6％(m／m)OV-17+6.4％(m／m)OV-210混合液涂于 Gas Chrom Q(80～100目)；

b. 载气：高纯氮，纯度>99.99％，50mL／min；

c. 柱温：195℃；

d. 进样口温度：230℃；

e. 检测器温度：250℃。

3.4.3.2 色谱测定

准确地取适量上述净化液进行浓缩或稀释，定量加入内标物标准溶液后定容，作为色谱测定的样液，同时选择与样液中农药含量情况相近的标准工作溶液进行色谱测定。

注：①各组分出峰顺序为甲体六六六、丙体六六六、乙体六六六、丁体六六六、环氧七氯、对，对’—滴滴依、邻，对’—滴滴涕、对，对—滴滴涕、对，对’—滴滴涕。

②混合农药标准溶液和样液中农药组分及内标物的响应值均应在仪器线性范围之内。

3.4.4 空白试验

按上述测定步骤进行。

3.4.5 结果计算

用色谱数据处理机计算各种农药组分，也可按下式分别计算：

$$x = \frac{h_s}{h'} \times \frac{c'}{c} \times \frac{h'_i}{h_i} \times \frac{c_i}{c'_i}$$

式中：x—样液中农药某组分残留量，mg／kg；

h—样液中农药峰高，mm；

h’—含内标物混合农药标准工作溶液中农药峰高，mm；

h_i—样液中内标物峰高，mm；

h’_i—含内标物混合农药标准工作溶液中内标物峰高，mm；

c—样液浓度，g／mL；

c’—含内标物混合农药标准工作溶液中农药浓度，μg／mL；

c_i—样液中内标物浓度，μg／mL；

c_i’—含内标物混合农药标准工作溶液中内标物浓度μg／mL。

注：计算结果需将空白值扣除。

附加说明：

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出。