

出口水果中六六六、滴滴涕残留量检验方法

Method for determination of BHC, DDT residues in fruit for export

SN 0164—92  
代替ZBX24 001—84  
ZB X24 003—84

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口苹果和柑桔中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口苹果、柑桔中六六六、滴滴涕残留量检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过1500件为一检验批。同一检验批内商品应具有同一特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 样本大小

批量，件	最低抽样数，件
1～25	1
26～100	5
101～250	10
251～1500	15

从抽取的每件内随机抽样至少500g作为原始样品，原始样品总量不得少于4kg。

2.3 实验室样品制备

取每只苹果的四分之一，去梗，去核，切碎，柑桔则去皮后取四分之一，去籽。将取出的苹果或柑桔样品用四分法缩分出1kg，置高速组织捣碎机中，对于苹果可加入适量的蒸馏水，捣碎成果酱状，均分成二份，装入洁净容器内，密封冷藏，作为实验室样品。并填写标签，注明品名、日期、产地、垛位，报验号、申请单位、抽样人。

注：①在抽样和制样操作中，必须防止样品受到污染或发生任何变化。

②苹果捣碎时加入水量，应视苹果水分含量而定，以能捣碎为宜。在称取样品时，应按比例扣除加入的水量。

3 测定方法

3.1 方法提要

用丙酮(用于苹果)或丙酮—石油醚混合液(用于柑桔)提取试样中农药残留物。在提取液中加入硫酸钠水溶液(用于苹果)或氯化钠水溶液(用于柑桔)，然后用石油醚反萃取。以浓硫酸净化后，用气相色谱电子俘获检测器检测。

3.2 试剂和材料

3.2.1 石油醚：沸程65～75℃。取300mL在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进行色谱测定。除石油醚峰外无其他干扰被测物的杂质峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.3 蒸馏水：取蒸馏水100mL，用石油醚10mL提取，在与测定方法相同色谱条件下取5μL提取液进行色谱测定，应无石油醚以外的峰。

3.2.4 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于密封瓶中。

3.2.5 硫酸钠溶液(20g/L)：将20g(3.2.4)无水硫酸钠溶解于蒸馏水中，稀释至1 000mL。

3.2.6 氯化钠溶液(100g/L)：称取10g氯化钠溶于少量水中，稀释至100mL。

3.2.7浓硫酸：优级纯。

3.2.8 脱脂棉：用滤纸包好，装入脂肪提取器内，用石油醚(3.2.1)提取4h后挥干备用。

3.2.9 内标物(环氧七氯)和标准农药的纯度均应大于99%。

3.2.10 内标物标准溶液和农药标准溶液的配制

准确称做适量的环氧七氯、甲体一六六六、乙体一六六六、丙体一六六六、丁体一六六六、对，对' 一滴滴依、邻，对' 一滴滴涕、对' ，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴涕，用少量苯溶解，然后用石油醚(3.2.1)分别配成浓度为0.10mg/mL的标准储备溶液。根据需要再配制适用浓度含内标物的混合农药标准工作溶液和内标物标准工作溶液。

注：如果试样中含有环氧七氯，可选择其他内标物。

3.3仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，备有电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：1μL、5μL、10μL。

3.3.3 高速组织捣碎机：8 000～10000r/min。

3.3.4 康氏振荡机。

3.3.5 无水硫酸钠柱：筒形小漏斗，直径1cm，内装约5cm高的无水硫酸钠。

3.3.6 具塞锥形瓶：250mL。

3.3.7分液漏斗：250mL、1 000mL。

3.3.8 抽滤瓶：500mL。

3.3.9 布氏漏斗：直径80mm。

3.3.10旋转蒸发器。

3.3.11 滤纸：置于脂肪提取器中，用丙酮抽提6h挥干备用。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

a. 苹果：称取经2.3条制备的相当于原苹果样50g的样品，放入具磨口的锥形瓶内，加丙酮80mL浸泡1h，用振荡机振荡40min，用布氏漏斗抽滤，残渣再用50mL丙酮振荡提取30min后抽滤，用20～30mL丙酮冲洗锥形瓶及苹果残渣。丙酮提取液和洗涤液(约160mL)移至1000mL的分液漏斗中，加入相当于丙酮溶液两倍体积的硫酸钠溶液(3.2.5)，再加入80mL石油醚，振荡1min，静置分层，将水层放入另一分液漏斗中，再用50mL石油醚如上萃取一次，弃去水层；合并两次石油醚萃取液于前一个分液漏斗中。

b. 柑桔：称取试样(2.3)20.0g于具塞锥形瓶内，加丙酮—石油醚(1+1)混合液80mL，振荡30min，过滤，滤液移入分液漏斗内，滤渣用40mL混合液再提取一次，过滤，滤液并入分液漏斗中，加入120mL氯化钠溶液(100g/L)振荡1min，静置分层，弃去水层。

3.4.2 净化

a. 苹果：按石油醚体积总量的十分之一向上述提取液中加入浓硫酸，轻轻摇动2～3次，静置分层，弃去酸液。再按上述操作净化1～2次，每次可振荡半分钟，净化至酸液呈无色或淡黄色。然后加与石油醚溶液等体积的硫酸钠溶液(3.2.5)，振荡，静置分层，弃去水层，按上述操作再洗涤二次，净化后的石油醚溶液经无水硫酸钠柱脱水，并用少量石油醚洗涤分液漏斗及无水硫酸钠柱。将脱水后的石油醚溶液在旋转蒸发器上浓缩至合适体积(约20mL)。

b. 柑桔：向分液漏斗内加5mL浓硫酸，轻轻振荡几次，静置分层、弃去酸层，再加15mL浓硫酸，剧烈振荡1min，静置分层，弃去酸层，如此重复净化一次，净化至酸液呈无色或淡黄色，然后加入50mL蒸馏水洗涤石油醚，振荡0.5min，静置分层，弃去水层，如此重复操作3次，将石油醚净化液通过无水硫酸钠柱滤入100mL容量瓶，并用少量石油醚洗涤分液漏斗和无水硫酸钠柱，洗涤液也收入上述容量瓶内，用石油醚定容(需要时可进一步浓缩)。

注：以上所用玻璃器皿在实验前均需用石油醚洗涤2次。

3.4.3 色谱测定

3.4.3.1 色谱条件

a.玻璃柱：1.5m×2mm(内径)、色谱柱填充物为1.5% OV—17+2% QF—1混合固定液，涂于Chro-mosorb WAW—DMCS(60～80目)；

b.载气：高纯氮，纯度≥99.99%，60mL/min；

c.柱温：190℃；

d.进样口温度：230℃；

e.检测器温度：280℃。

3.4.3.2 测定

a. 苹果：向净化液3.4.2a中定量加入内标物标准工作液，使其浓度与选定的农药标准工作溶液中的内标物浓度相近，摇匀。取适量样液、空白试液及与样液中农药含量相近的农药标准工作溶液同时进行色谱测定。

b. 柑桔：准确移取适量净化液3.4.2b进行浓缩或稀释，定量加入内标物标准溶液，使其浓度与选定的农药标准工作溶液中的内标物浓度相近。摇匀，取适量样液、空白试液及与样液中农药含量相近的农药标准工作溶液同时进行色谱测定。

注：①各组分出峰顺序为：甲体一六六六、丙体一六六六、乙体一六六六、丁体一六六六、环氧七氯、对，对' 一滴滴依、邻，对' 一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴涕。

②标准工作溶液及待测溶液中各农药组分的响应值均应在仪器检测线性范围之内。

3.5 空白试验：按3.4条测定步骤进行试剂空白试验。

3.6 结果计算

用色谱数据处理机按适当程序计算各种农药残留量，也可按下式分别计算。

$$农药残留量(mg/kg)=\frac{h}{h'}\times\frac{h_i}{h_i'}\times\frac{c'}{c_i}\times\frac{m_i}{m}$$

式中：h—样液中农药峰高，mm；

h'—标准工作溶液中农药峰高，mm；

h' <sub>i</sub>—标准工作溶液中内标物峰高，mm；

h<sub>i</sub>—样液中内标物峰高，mm；

c'—标准工作溶液中农药浓度，ng/μL；

c' <sub>i</sub>—标准工作溶液中内标物浓度，ng/μL；

m<sub>i</sub>—一样液中加入内标物量，ng；

m—样品量，g。

注：①计算结果需将空白值扣除。

②柑桔试样计算时，m应乘以从定容100mL样液中分取量的系数。

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。

本标准由中华人民共和国辽宁进出口商品检验局、福建进出口商品检验局、湖北进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人宋文斌、王慧兰、林碧贞、戴教寿、范崇阳。