

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口水产品中毒杀芬残留量检验的抽样和制样及气相色谱测定方法。

本标准适用于出口鲰鱼、扇贝柱中毒杀芬残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过10 000件为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同的特征，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

批量，件	最低抽样数，件
冷冻品	活品、盐藏品
≤150	≤90
151～3 200	91～500
3 201～10 000	501～12001
	1201～10000
	20

2.3 抽样方法

按2.2规定的抽样件数随机抽取，逐件开启。每件至少取500g为原始样品，原始样品总量不少于2kg，加封后，标明标记，及时送实验室。

2.4 试样制备

将抽取的样品去鳞、去骨后，将可食部分充分捣碎，充分混匀，用四分法缩分出不少于1 000g，作为试样，装入清洁的容器中，加封后，标明标记。

2.5 试样保存

将试样于一18℃以下冷冻保存。

注：在抽样及制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

样品中的毒杀芬经用石油醚提取，净化、浓缩后，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

3.2 试剂和材料

所用水为蒸馏水，所用试剂除特殊规定外均为分析纯。

3.2.1 无水硫酸钠：经650℃灼烧4h，置于干燥器内备用。

3.2.2 无水硫酸钠柱：25mm (i.d)×200mm玻璃柱，内装50mm高的无水硫酸钠。

3.2.3 石油醚：30～60℃，经全玻璃装置重蒸馏。

3.2.4 乙醚：经全玻璃装置重蒸馏。

3.2.5 乙腈：色谱纯，用石油醚饱和。

3.2.6 氯化钠溶液：饱和溶液。

3.2.7 弗罗里硅土：675℃灼烧2h，置于干燥器内，用前于130℃烘5h。

3.2.8 弗罗里硅土柱：22mm (i.d)×200mm玻璃柱，内装100mm高的活化的弗罗里硅土，顶上加10mm高的无水硫酸钠。

3.2.9 毒杀芬标准品：已知纯度 (约78%)。

3.2.10 毒杀芬标准储备溶液：准确称取适量的毒杀芬标准品，用石油醚配成浓度为100μg/mL的标准储备溶液，根据需要再配成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配有电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：10μL。

3.3.3 高速组织捣碎机。

3.3.4 恒温水浴。

3.3.5 马弗炉。

3.3.6 烘箱。

3.3.7 旋转蒸发器或K-D浓缩器。

3.3.8 分液漏斗：1 000mL，125mL。

3.3.9 刻度试管：10mL，具磨口塞。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

3.4.1.1 鱼类

称取约50g (精确至0.1g)试样于高速组织捣碎机中，加100g无水硫酸钠，混匀。加150mL石油醚，均质2min。上清液通过铺有两层滤纸的12cm布氏漏斗滤入500mL抽滤瓶中。用2×100mL石油醚提取捣碎机中残渣，每次3min，过滤，合并提取液。转移残渣至布氏漏斗上，以3×50mL石油醚洗涤。全部滤液过无水硫酸钠柱，收集流出液。用少量石油醚洗柱，合并石油醚流出液。于旋转蒸发器中蒸发至近干，用少量石油醚转移残渣至已知重量的烧杯中，在60℃水浴上蒸发，得到脂肪，称量并记录脂肪量。

称取3g脂肪于125mL分液漏斗中，加石油醚使之总体积为15mL，加30mL用石油醚饱和的乙腈，振荡1min。分层后，放乙腈层至盛有650mL水、40mL饱和氯化钠溶液及100mL石油醚的1L分液漏斗中。用3×30mL石油醚饱和的乙腈液洗125mL分液漏斗中的液体，合并乙腈层于1L分液漏斗中。放1L分液漏斗中的水层至另一1L分液漏斗中，加100mL石油醚至第二个分液漏斗中，振荡15s，弃去水层。合并石油醚层，以2×100mL水洗涤。将石油醚层过无水硫酸钠柱、收集于500mLK-D浓缩器中，以3×10mL石油醚洗涤漏斗及柱。合并石油醚洗液于浓缩器中，浓缩至5～10mL。

3.4.1.2 扇贝柱

称取约100g (精确至0.1g)试样于高速组织捣碎机中，加200mL乙腈，均质2min，通过铺有滤纸的12cm布氏漏斗滤入500mL抽滤瓶中。转移滤液至1L分液漏斗中，加100mL石油醚，振荡1～2min，再加10mL饱和氯化钠液和600mL水，振荡30～40s。弃去水层。以2×100mL水洗涤。转移溶剂层于100mL具塞量筒中，加15g无水硫酸钠，振荡，转至K-D浓缩器上浓缩至5～10mL。

3.4.2 净化

用50mL石油醚预洗弗罗里硅土柱 (3.2.8)，将试样提取液移入柱中，以5mL/min速度过柱，用200mL乙醚—石油醚 (6+94)以5mL/min速度洗脱。收集洗脱液，于旋转蒸发器上浓缩至5mL。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

- a. 色谱柱：玻璃柱，2m×2mm (i.d)，填充物为1.95×0V-210+1.5×0V-17，涂于Chromosorb WHP；
- b. 柱温：195℃ (10min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 225℃ (8min)；
- c. 进样口温度：250℃；
- d. 检测器温度：300℃；
- e. 载气：氮气，纯度大于等于99.99%，30mL/min。

3.4.3.2 色谱测定

分别准确注射1μL样液及标准工作溶液于气相色谱仪中，按3.4.3.1条件进行色谱分析，响应值均应在仪器检测的线性范围内。毒杀芬含量采用最后四个峰的峰面积总和进行定量 (峰V，W，X，Y)。在上述条件下，峰V、W、X、Y的保留时间分别为14.5min、15.3min、17.0min、18.2min。

3.5 空白试验

除不称取样品外，按上述测定步骤进行。

3.6 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式计算试样中毒杀芬残留含量：

$$X = \frac{A \cdot c \cdot V}{A_s \cdot m}$$

式中：X—试样中毒杀芬残留含量，mg/kg；

A—样液中毒杀芬四个峰的峰面积之和，mm²；

A_s—标准工作溶液中毒杀芬四个峰的峰面积之和，mm²；

c—标准工作溶液中毒杀芬的浓度，μg/mL；

V—最终样液体积，mL；

m—最终样液相当的样品重量，g。

注：空白值应从计算结果中扣除。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.5mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：毒杀芬添加浓度在0.5～5.0μg/kg范围内，回收率为84.5%～89.5%。

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烟台进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人李立、穆兆纯、刘桂荣、沈志刚、王洪兵。