

前言

本标准是根据GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定》及SN/T 0001—1995《出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定》的要求进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进和验证后制定的。在标准中同时制定了抽样和制样方法。

测定低限是根据国际上对水果中克菌丹的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准附录A为提示的附录。

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出并归口。

本标准由中华人民共和国河南进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：李选臣、李国村、王志明、郑汝喜、高志伟。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口水果中克菌丹残留量检验的抽样、制样和高效液相色谱测定方法。

本标准适用于出口苹果中克菌丹残留量的检验。

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
1～25	1
26～100	5
101～250	10
251～1500	15

- 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500 g作为原始样品，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
- 将所取样品缩分出1kg，取可食部分，经组织捣碎机捣碎，均分为两份，装入洁净容器内，作为试样。密封并标明标记。
- 2.5 试样保存
- 将试样于-18℃以下冷冻保存。
- 注：在抽样和制样的操作过程中，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
- 试样中残留的克菌丹用丙酮提取，抽滤，提取液经浓缩后，用Sep-Pak C₁₈柱净化，并用甲醇洗脱，洗脱液经浓缩、定容、过滤后，用配有紫外检测器的高效液相色谱仪测定，外标法定量。
- 3.2 试剂和材料
- 除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。
- 3.2.1 丙酮。
- 3.2.2 甲醇：紫外光谱纯。
- 3.2.3 乙腈：紫外光谱纯。
- 3.2.4 克菌丹标准品：纯度≥99.0%。
- 3.2.5 克菌丹标准溶液：
- 3.2.5.1 克菌丹标准储备液：称取0.1g(精确至0.000 2g)的克菌丹标准品于100 mL容量瓶中，用适量的甲醇溶解，再用甲醇稀释至刻度，混匀。配成浓度为1mg/mL的标准储备液。
- 3.2.5.2 克菌丹标准工作液：根据需要准确移取适量的克菌丹标准储备液，用甲醇稀释成适当浓度的标准工作液。标准工作溶液需每周配制一次。
- 3.3 仪器和设备
- 3.3.1 高效液相色谱仪并配有紫外检测器。
- 3.3.2 组织捣碎机。
- 3.3.3 振荡器。
- 3.3.4 微量进样器：25 μL，100 μL。
- 3.3.5 容量瓶：2mL。
- 3.3.6 离心管：10 mL
- 3.3.7 净化柱：Sep-Pak C₁₈，用2mL甲醇活化，并用2mL水洗过。
- 3.3.8 滤膜：孔径0.5 μm(有机)。
- 3.4 测定步骤
- 3.4.1 提取
- 称取试样约30 g(精确到0.1g)于100 mL具塞锥形烧瓶中，加入50 mL丙酮，于振荡器上振荡1h，提取液用布氏漏斗抽滤，用丙酮约40 mL分三次洗涤残渣及烧瓶。合并滤液和洗液，用氮气吹至20 mL左右。
- 3.4.2 净化
- 将浓缩的提取液倒入Sep-Pak C₁₈净化柱中，用10 mL水洗去水溶性杂质。用10 mL甲醇洗脱，收集洗脱液于10 mL的离心管中，用氮气吹至近干，然后用甲醇转移至2mL容量瓶中，定容。用滤膜过滤，滤液供高效液相色谱测定。
- 3.4.3 测定
- 3.4.3.1 高效液相色谱条件
- a)色谱柱：Nova-Pak C₁₈柱，5 μm，25cm×4mm(内径)；
- b)流动相：甲醇-乙腈-水(35+35+30)
- c)流速：0.8mL/min；
- d)测定波长：254nm；
- e)柱温：30℃；
- f)进样量：25 μL。
- 3.4.3.2 高效液相色谱测定
- 根据样液中克菌丹的含量情况，选定峰高与样液相近的标准工作溶液。标准工作溶液和待测样液中克菌丹的响应值，均应在仪器检测的线性范围内。对标准溶液和样液应等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，克菌丹保留时间约为2.8min。标准品的色谱图见附录A中图A1。
- 3.4.4 空白试验
- 除不称取试样外，均按上述测定步骤进行。
- 3.5 结果计算和表述
- 用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中克菌丹的残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：X—试样中克菌丹残留量，mg/kg；

h—样液中克菌丹的峰高，mm；

h_s—标准工作液中克菌丹的峰高，mm；

c—标准工作液中克菌丹的浓度，μg/mL；

V—样液最终定容体积，mL；

m—最终样液所代表的试样量，g。

注：计算结果需扣除空白值。

4 方法的测定低限、回收率

- 4.1 测定低限
- 本方法的测定低限为0.3mg/kg。
- 4.2 回收率
- 苹果中克菌丹的添加浓度及其回收率的实验数据：
- 在0.3mg/kg时，回收率为81.3%；
- 在1.0 mg/kg时，回收率为84.6%；
- 在3.0 mg/kg时，回收率为96.1%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品色谱图

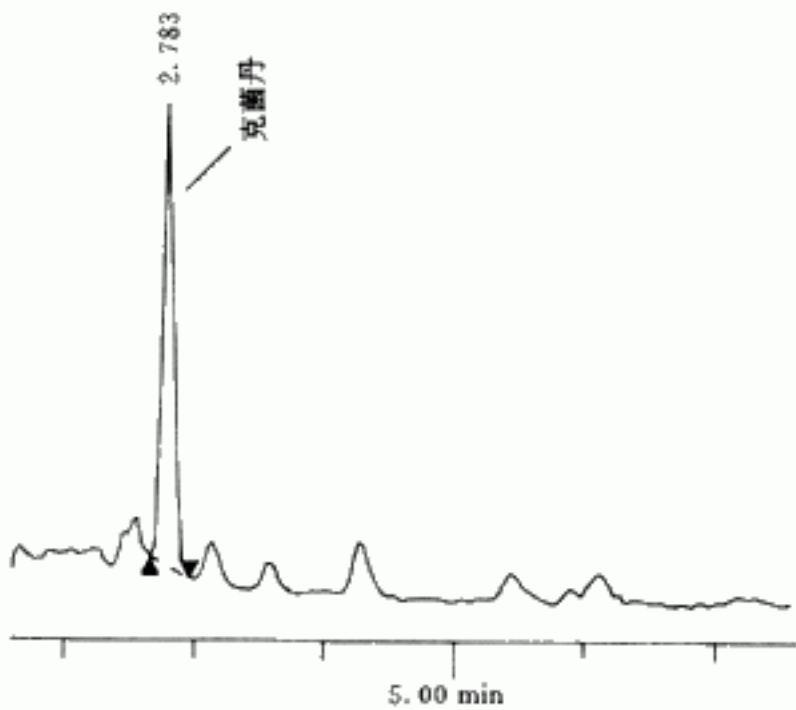


图 A1 克菌丹标准品的液相色谱图