

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、改进和验证后而制定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

测定低限是根据国际上对坚果及坚果制品中匹克司残留量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。

本标准起草单位：中华人民共和国吉林进出口商品检验局。

本标准主要起草人：牟峻、王大宁。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口坚果及坚果制品中匹克司残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口核桃、栗子、杏仁中匹克司残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过50t为一检验批。50t袋装核桃约1000袋；袋装栗子约710袋；袋装杏仁约625袋。

同一检验批的商品应具有相同特征，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

按式(1)计算抽样袋数：

$$\alpha = \sqrt{N} \dots\dots\dots(1)$$

式中：N—全批袋数；

α—抽样袋数。

注：α值取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 取样铲或取样勺。

2.3.2 分样板。

2.3.3 盛样器：筒或袋，可密封。

2.3.4 分样布或适用铺垫物。

2.4 抽样方法

2.4.1 核桃的抽样方法

2.4.1.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2.2所规定的应抽样袋数的10%（每批一般不少于3袋），将袋口缝线全部拆开，平置于分样布或其他洁净的铺垫物上，双手紧握袋底两角，提起约成45°倾角，倒拖约1m，使袋内货物全部倒出。查看袋内和袋内品质是否均匀。确认情况正常后，用取样铲随机在各部位抽取样品，并立即将样品倒入盛样器中。每袋抽取样品的数量应基本一致，并不得少于20颗。

2.4.1.2 袋内抽样：按2.2规定的应抽样袋数（扣除倒包抽样袋数），在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向随机抽取。将应抽各袋拆开袋口缝线3~5针，用取样勺从开口处抽取样品。立即缝好袋口，并将所取样品倒入盛样器内，每袋抽取样品的数量应与2.4.1.1基本一致。

合并倒包和袋内抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出不少于500颗。倒入盛样器中，加封后标明标记，并及时送实验室。

2.4.2 栗子的抽样方法

2.4.2.1 倒包抽样：同2.4.1.1，但每袋抽取样品的数量应不少于500 g。

2.4.2.2 袋内抽样：同2.4.1.2。

合并倒包和袋内抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出不少于4kg。倒入盛样器中，加封后标明标记，并及时送实验室。

2.4.3 杏仁的抽样方法

2.4.3.1 倒包抽样：同2.4.1.1，但每袋抽取样品的数量应不少于200 g。

2.4.3.2 袋内抽样：同2.4.1.2。

合并倒包和袋内抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出不少于2kg。倒入盛样器中，加封后标明标记，并及时送实验室。

2.5 试样制备

2.5.1 制样工具

2.5.1.1 样品切碎机或粉碎机。

2.5.1.2 筛子：2.0 mm圆孔筛。

2.5.1.3 分样板。

2.5.1.4 盛样瓶：具塞广口瓶。

2.5.2 制样方法

将核桃、栗子去壳，取可食部分，杏仁取原样，用四分法缩分出约200 g。用样品切碎机或粉碎机，将缩分出的样品全部粉碎或切削成尺寸不大于1mm能通过2.0 mm圆孔筛的碎粒。充分混匀，均分成两份作为试样，分装于洁净的盛样器内，密闭，标明标记。

2.6 试样保存

将试样于—5℃以下避光保存。

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

试样中残留的匹克司采用甲醇提取，提取液经与二氯甲烷液—液分配，再经弗罗里硅土柱净化，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。残留量以匹克司的E体和Z体的总量计。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为重蒸馏水。

3.2.1 甲醇。

3.2.2 二氯甲烷。

3.2.3 乙酸乙酯。

3.2.4 正己烷。

3.2.5 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.6 乙酸铅溶液：5%（m/V）。将5g乙酸铅溶于水，并稀释至100 mL。

3.2.7 氯化钠溶液：5%（m/V），将50 g氯化钠溶于水，并稀释至1000 mL。

3.2.8 弗罗里硅土：层析用，80~100目，650℃灼烧4h，用前在130℃活化3h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.9 匹克司标准品：纯度（E+Z）≥99%。

3.2.10 匹克司标准溶液：准确称取适量匹克司标准品，用少量乙酸乙酯溶解，并以乙酸乙酯配制成浓度为1.00 mg/mL的标准储备液。根据需要再用乙酸乙酯稀释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 振荡器。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 无水硫酸钠柱：7.5cm×1.5cm（内径），内装5cm高无水硫酸钠。

3.3.5 玻璃层析柱：25cm×1.5cm（内径），自下而上依次填装2cm高无水硫酸钠、10 g弗罗里硅土、2cm高无水硫酸钠。使用前用50mL正己烷预淋洗。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约20g（精确至0.1g）于250 mL具塞锥形瓶中，加入10 mL乙酸铅溶液，再加入100 mL甲醇，振荡提取30 min。抽滤提取液至梨形瓶中，并用50 mL甲醇分两次洗涤残渣，合并滤液，于低于40℃水浴中旋转浓缩至约50 mL。

3.4.2 净化

将浓缩液移至500 mL分液漏斗中，加入200 mL氯化钠溶液，再加入50 mL二氯甲烷，振荡3min，静置分层。收集二氯甲烷相。水相再用50 mL二氯甲烷重复提取一次，合并有机相。经无水硫酸钠柱脱水，收集于梨形瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至于，加入10 mL乙酸乙酯—正己烷（3+17）溶解残渣。

将溶液倾入玻璃层析柱中过柱，用50 mL乙酸乙酯—正己烷（3+17）混合液淋洗，弃去流出液。再用100 mL乙酸乙酯—正己烷（3+17）洗脱，收集洗脱液于低于40℃水浴中旋转浓缩至于。干乙酸乙酯溶解残渣并准确定容至10 mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a) 色谱柱：OV-1，石英毛细管柱，25m×0.53mm（内径），膜厚1.0μm；

b) 色谱柱温度：205℃；

c) 进样口温度：270℃；

d) 检测器温度：280℃；

e) 载气：氮气，纯度≥99.99%，2.5mL/min；

f) 尾吹气：氮气，纯度≥99.99%，30 mL/min；

g) 进样方式：无分流进样，1min后开阀；

h) 进样量：1μL。

3.4.3.2 色谱测定

根据样液中被测农药含量情况，选定浓度相近的标准工作液。标准工作液和待测样液中农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作液与样液等体积参比进样测定。在上述色谱条件下，匹克司E体的保留时间约为9min，匹克司Z体的保留时间约为11min。标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.4 空白实验

除不加试样外，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(2)计算试样中匹克司残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \dots\dots\dots(2)$$

式中：X—试样中匹克司残留含量，mg/kg；

h—样液中匹克司的色谱峰高（E体与Z体峰高之和），mm；

h_s—标准工作液中匹克司的色谱峰高（E体与Z体峰高之和），mm；

c—标准工作液中匹克司的浓度，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：计算结果需将空白值扣除。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.20 mg/kg。

4.2 回收率

4.2.1 核桃中匹克司的回收率实验数据：

匹克司添加浓度在0.20 mg/kg时，回收率为89.6%；

匹克司添加浓度在1.00 mg/kg时，回收率为92.6%；

匹克司添加浓度在2.00 mg/kg时，回收率为88.6%。

4.2.2 栗子中匹克司的回收率实验数据：

匹克司添加浓度在0.20 mg/kg时，回收率为94.8%；

匹克司添加浓度在1.00 mg/kg时，回收率为89.6%；

匹克司添加浓度在2.00 mg/kg时，回收率为92.9%。

4.2.3 杏仁中匹克司的回收率实验数据：

匹克司添加浓度在0.20 mg/kg时，回收率为91.5%；

匹克司添加浓度在1.00 mg/kg时，回收率为91.5%；

匹克司添加浓度在2.00 mg/kg时，回收率为91.3%。

附 录 A
(提示的附录)
标准品气相色谱图

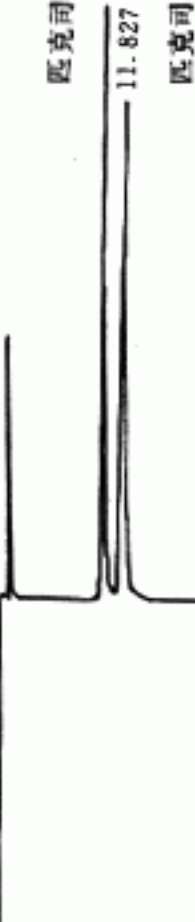


图 A1 匹克司(E+Z)标准品气相色谱图