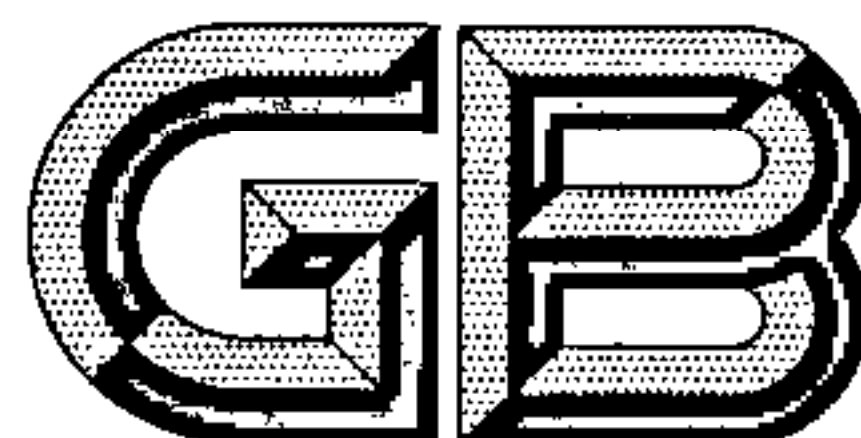


ICS 67.040
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.19—2003
代替 GB/T 5009.19—1996

食品中六六六、滴滴涕残留量的测定

Determination of HCH and DDT residues in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 5009.19—1996《食品中六六六、滴滴涕残留量的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.19—1996 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中六六六、滴滴涕残留量的测定》；
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所负责起草。

本标准主要起草人：王绪卿、林媛真、陈惠京。

本标准于1981年首次发布，1985年第一次修订，1996年为第二次修订，本次为第三次修订。

食品中六六六、滴滴涕残留量的测定

1 范围

本标准规定了食品中六六六(HCH)、滴滴涕(DDT)残留量的测定方法。

本标准适用于各类食品中六六六、滴滴涕残留量的测定。

本方法检出限:在取样量 2 g,最终体积为 5 mL,进样体积为 10 μ L 时, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 依次为 0.038,0.16,0.047,0.070 μ g/kg; ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD、 ρ,ρ' -DDT 依次为 0.23,0.50,1.8,2.1 μ g/kg。

薄层色谱法检出限为 0.02 μ g,适宜范围为 0.02 μ g~0.20 μ g。

第一法 气相色谱法

2 原理

试样中六六六、滴滴涕经提取、净化后用气相色谱法测定,与标准比较定量。电子捕获检测器对于负电极强的化合物具有极高的灵敏度,利用这一特点,可分别测出痕量的六六六、滴滴涕。不同异构体和代谢物可同时分别测定。

出峰顺序: α -HCH、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD、 ρ,ρ' -DDT。

3 试剂

3.1 丙酮。

3.2 正己烷。

3.3 石油醚沸程 30 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C。

3.4 苯。

3.5 硫酸。

3.6 无水硫酸钠。

3.7 硫酸钠溶液(20 g/L)。

3.8 农药标准品:六六六(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH)纯度>99%;滴滴涕(ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD 和 ρ,ρ' -DDT)纯度>99%。

3.9 农药标准储备液:精密称取 α -HCH、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD 和 ρ,ρ' -DDT 各 10 mg,溶于苯中,分别移于 100 mL 容量瓶中,以苯稀释至刻度,混匀,浓度为 100 mg/L,贮存于冰箱中。

3.10 农药混合标准工作液:分别量取上述各标准储备液于同一容量瓶中,以正己烷稀释至刻度。 α -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 的浓度为 0.005 mg/L, β -HCH 和 ρ,ρ' -DDE 浓度为 0.01 mg/L, o,ρ' -DDT 浓度为 0.05 mg/L, ρ,ρ' -DDD 浓度为 0.02 mg/L, ρ,ρ' -DDT 浓度为 0.1 mg/L。

4 仪器

4.1 气相色谱仪:具电子捕获检测器和微处理机。

4.2 旋转蒸发器。

4.3 N-蒸发器。

4.4 匀浆机。

- 4.5 调速多用振荡器。
- 4.6 离心机。
- 4.7 植物样本粉碎机。

5 分析步骤

5.1 试样制备

谷类制成粉末,其制品制成匀浆;蔬菜、水果及其制品制成匀浆;蛋品去壳制成匀浆;肉品去皮、筋后,切成小块,制成肉糜;鲜乳混匀待用;食用油混匀待用。

5.2 提取

5.2.1 称取具有代表性的各类食品试样匀浆 20 g,加水 5 mL(视其水分含量加水,使总水量约 20 mL),加丙酮 40 mL,振荡 30 min,加氯化钠 6 g,摇匀。加石油醚 30 mL,再振荡 30 min,静置分层。取上清液 35 mL 经无水硫酸钠脱水,于旋转蒸发器中浓缩至近干,以石油醚定容至 5 mL,加浓硫酸 0.5 mL 净化,振摇 0.5 min,于 3 000 转离心 15 min。取上清液进行 GC 分析。

5.2.2 称取具有代表性的 2 g 粉末试样,加石油醚 20 mL,振荡 30 min,过滤,浓缩,定容至 5 mL,加 0.5 mL 浓硫酸净化,振摇 0.5 min,于 3 000 r/min 离心 15 min。取上清液进行 GC 分析。

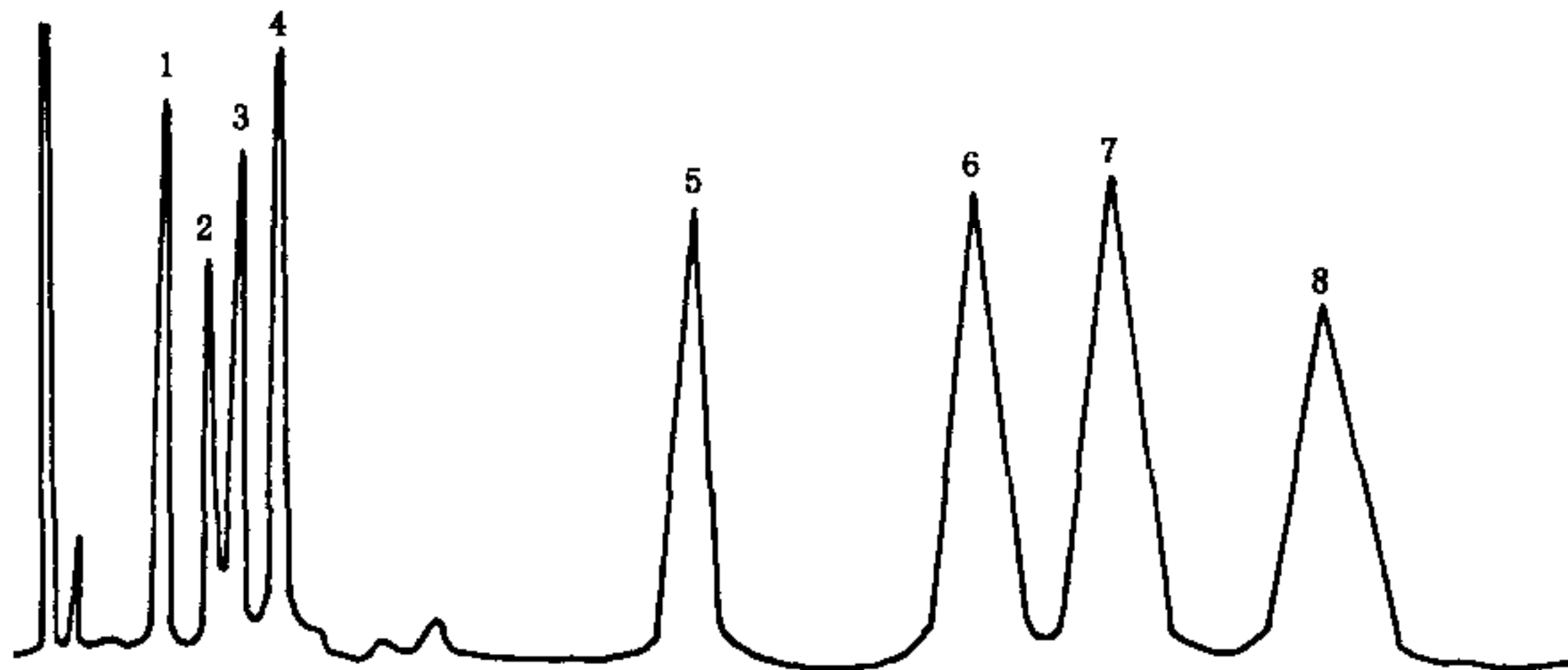
5.2.3 称取具有代表性的食用油试样 0.5 g,以石油醚溶解于 10 mL 刻度试管中,定容至刻度。加 1.0 mL 浓硫酸净化,振摇 0.5 min,于 3 000 r/min 离心 15 min。取上清液进行 GC 分析。

5.3 气相色谱测定

填充柱气相色谱条件:色谱柱:内径 3 mm,长 2 m 的玻璃柱,内装涂以 1.5%OV-17 和 2%QF-1 混合固定液的 80 目~100 目硅藻土。载气:高纯氮,流速 110 mL/min;柱温:185℃;检测器温度 225℃;进样口温度 195℃。进样量为 1 μL~10 μL。外标法定量。

5.4 色谱图

8 种农药的色谱图见图 1。



出峰顺序:1、2、3、4 为 α-666、β-666、γ-666、δ-666;5、6、7、8 为 p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT

图 1 8 种农药的色谱图

6 结果计算

试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量按式(1)进行计算。

$$X = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{m_1}{m_2} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A₁ —— 被测定试样各组分的峰值(峰高或面积);
- A₂ —— 各农药组分标准的峰值(峰高或面积);

- m_1 ——单一农药标准溶液的含量,单位为纳克(ng);
 m_2 ——被测定试样的取样量,单位为克(g);
 V_1 ——被测定试样的稀释体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——被测定试样的进样体积,单位为微升(μL)。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。

第二法 薄层色谱法

8 原理

试样中六六六、滴滴涕经有机溶剂提取,并经硫酸处理,除去干扰物质,浓缩,点样展开后,用硝酸银显色,经紫外线照射生成棕黑色斑点,与标准比较,可概略定量。

9 试剂

除同3.1~3.8外,还需以下试剂。

- 9.1 氧化铝G:薄层色谱用。
 9.2 硝酸银溶液(10 g/L)。
 9.3 硝酸银显色液:称取硝酸银0.050 g溶于数滴水中,加苯氧乙醇10 mL,加体积分数为30%的过氧化氢溶液10 μL ,混和后贮于棕色瓶中,放冰箱内保存。
 9.4 六六六、滴滴涕标准工作液:各吸取六六六、滴滴涕标准溶液(3.8)2.0 mL,分别移入10 mL容量瓶中,各加苯至刻度,混匀。每毫升含农药20 μg 。

10 仪器

除同4.2~4.7外,还需以下仪器。

- 10.1 薄层板涂布器。
 10.2 玻璃板:5 cm \times 20 cm。
 10.3 展开槽:内长25 cm,宽6 cm,高4 cm。
 10.4 玻璃喷雾器。
 10.5 紫外线杀菌灯:15 W。
 10.6 微量注射器或血色素吸管。

11 分析步骤

11.1 提取

同5.2。

11.2 净化

10 mL提取液浓缩至1 mL,加0.1 mL浓硫酸,盖上试管塞振摇数下,打开塞子放气,再振摇0.5 min,于1 600 r/min,离心15 min。上层清液供薄层色谱分析。

11.3 测定

11.3.1 薄层板的制备:称取氧化铝G4.5 g,加1 mL硝酸银溶液(10 g/L)及6 mL水,研磨至糊状,立即涂在三块5 cm \times 20 cm的薄层板上,涂层厚度0.25 mm,于100 $^{\circ}\text{C}$ 烘0.5 h,置于干燥器中,避光保存。

11.3.2 点样:离薄层板底端2 cm处,用针划一标记。在薄层板上点1 μL ~10 μL 试样液和六六六、滴滴涕标准溶液,一块板可点3个~4个。中间点标准溶液,两边点试样溶液。也可用滤纸移样法点样。

11.3.3 在展开槽中预先倒入 10 mL 丙酮-己烷(1+99)或丙酮-石油醚(1+99)。将经过点样的薄层板放入槽内。当溶剂前沿距离原点 10 cm~12 cm 时取出,自然挥干。

11.3.4 显色:将展开后的薄层板喷以 10 mL 硝酸银显色液,干燥后距紫外灯 8 cm 处照 10 min~20 min,六六六、滴滴涕等全部显现棕黑色斑点。

依比移值大小,斑点出现的顺序为 ρ, ρ' -DDE、 ρ, ρ' -DDT、 ρ, ρ' -DDT、 α -HCH、 ρ, ρ' -DDD、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH。

12 结果计算

试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times (V_2/V_1) \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X —— 试样中六六六、滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 被测定用样液中六六六或滴滴涕及其异构体或代谢物的单一含量,单位为纳克(ng);

V_1 —— 试样浓缩液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 点板试样液体积,单位为微升(μ L);

m —— 试样质量,单位为克(g)。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。