

中华人民共和国国家标准

GB 23200.77—2016

食品安全国家标准 食品中苜蓿醌残留量的检测方法

National food safety standards—
Determination of halfenprox residue in foods

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施



中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部 发布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 2431—2010《进出口食品中苯螨醚残留量的检测方法》。与 SN/T 2431—2010 相比,主要变化如下:

- 标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式;
- 标准名称和范围中“出口食品”改为“食品”;
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 2431—2010。

食品安全国家标准

食品中苜蓿醌残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了食品中苜蓿醌残留量检测的气相色谱测定和气相色谱—质谱确证的方法。

本标准适用于芦笋、马铃薯、葱、梨、桃、玉米、荞麦、茶叶、食醋、蜂蜜、核桃仁、兔肉、鸡肝、虾仁、鸡肉中苜蓿醌残留量的检测,其他食品可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

醋和蜂蜜用水溶解和稀释后,过固相萃取柱净化;葱和茶叶用乙酸乙酯—环己烷混合溶剂提取,固相萃取净化;动物源性食品和含油量高的食品用乙腈提取,其他食品用乙酸乙酯—环己烷混合溶剂提取,提取液用凝胶色谱仪(GPC),供带有电子捕获检测器的气相色谱仪测定,外标法定量,阳性样品用气相色谱—质谱法确证。

4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$,CAS号:141-78-6):色谱纯。

4.1.2 环己烷(C_6H_{12} ,CAS号:110-82-7):色谱纯。

4.1.3 乙腈(C_2H_3N ,CAS号:75-05-8):色谱纯。

4.1.4 正己烷(C_6H_{14} ,CAS号:110-54-3):色谱纯。

4.1.5 丙酮(C_3H_6O ,CAS号:67-64-1):色谱纯。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,CAS号:15124-09-1):650℃灼烧4h,储于密封容器中备用。

4.1.7 氯化钠($NaCl$,CAS号:7647-14-5)。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯—环己烷混合溶剂(1+1,体积比):量取500mL乙酸乙酯和500mL环己烷,混匀。

4.2.2 正己烷—丙酮混合溶剂(9+1,体积比):量取90mL正己烷和10mL丙酮,混匀。

4.2.3 环己烷—乙酸乙酯混合溶剂(6+1,体积比):量取10mL乙酸乙酯和60mL环己烷,混匀。

4.3 标准品

4.3.1 苜蓿醌标准物质:(Halfenprox;CAS号:111872-58-3; $C_{24}H_{23}BrF_2O_3$;相对分子质量:477.34)纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备液(100 mg/L):准确称取适量标准物质,用乙酸乙酯溶解,配制成浓度为100 mg/L的标准储备液,该溶液在0℃~4℃冰箱中保存。

4.4.2 标准工作液:根据需要再用乙酸乙酯稀释成适用浓度的标准工作溶液。标准工作液应现用现配。

4.5 材料

4.5.1 石墨化炭黑和PSA混合柱:1 mL,50 mg 石墨化炭黑+50 mg PSA,用3 mL 环己烷—乙酸乙酯混合溶剂活化。

4.5.2 HLB固相萃取柱:3 mL/60 mg,或相当者,用2 mL 正己烷—丙酮混合溶液,2 mL 丙酮,5 mL 蒸馏水预淋洗。

4.5.3 有机相滤膜:0.45 μm。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪,配有电子捕获检测器。

5.2 气相色谱—质谱仪,配有电子轰击源(ED)。

5.3 分析天平:感量为0.01 g。

5.4 分析天平:感量为0.000 1 g。

5.5 凝胶色谱仪,配有单元泵,馏分收集器。

5.6 离心机:4 000 r/min。

5.7 旋转蒸发器。

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

5.9 涡旋振荡器。

5.10 均质器。

5.11 氮吹仪。

5.12 具塞离心管:50 mL,聚四氟乙烯。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按GB 2763的规定执行。在取样和制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 试样制备

6.2.1 粮谷及茶叶类

将样品按四分法缩分至500 g,用磨碎机全部磨碎。混匀,均分成2份作为试样,分装入洁净的盛样瓶内,密闭,标明标记。

6.2.2 水果及蔬菜类

抽取水果或蔬菜样品500 g(不可用水洗涤),切碎后,依次用食品捣碎机将样品加工成浆状。混匀,均分成2份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭,标明标记。

6.2.3 肉及肉制品类、坚果类

从所取全部样品中取出有代表性样品约1 kg,经捣碎机充分捣碎均匀,均分成2份,分别装入洁净容器内作为试样。密封并标明标记。

6.3 试样保存

粮谷类、茶叶类、坚果类、蜂蜜及蜂蜜制品类试样于 0℃~4℃ 保存；其他类试样于 -18℃ 以下冷冻保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果、粮谷

蔬菜、水果、粮谷称取 10 g(精确到 0.01 g)均匀试样,置于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 乙酸乙酯—环己烷混合溶剂,10 000 r/min 匀浆 60 s,4 000 r/min 离心 3 min,收集上层有机相,残留物再用 20 mL 乙酸乙酯—环己烷混合溶剂重复提取一次,合并上层有机相,过无水硫酸钠柱脱水,收集于 150 mL 浓缩瓶中,于 40℃ 水浴中旋转浓缩至近干,准确加入 10.0 mL 乙酸乙酯—环己烷溶解残渣,并过 0.45 μm 滤膜,待凝胶色谱净化。

7.1.2 核桃仁、兔肉、鸡肝、虾、鸡肉

称取 10 g(精确到 0.01 g)均匀试样,置于 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 20 mL 乙腈,10 mL 蒸馏水,3 g 氯化钠,10 000 r/min 匀浆 60 s,4 000 r/min 离心 3 min,收集上层有机相,残留物再用 20 mL 乙腈重复提取一次,合并上层有机相,过无水硫酸钠柱脱水,收集于 150 mL 浓缩瓶中,于 40℃ 水浴中旋转浓缩至近干,准确加入 10.0 mL 乙酸乙酯—环己烷溶解残渣,并过 0.45 μm 滤膜,待凝胶色谱净化。

7.1.3 茶叶、葱

称取 2.5 g(精确到 0.01 g)均匀试样,置于 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 15 mL 蒸馏水,静置 1 h,加入 20 mL 乙酸乙酯—环己烷混合溶剂,10 000 r/min 匀浆 60 s,4 000 r/min 离心 3 min,收集上层有机相,残留物再用 20 mL 乙酸乙酯—环己烷混合溶剂重复提取一次,合并上层有机相,过无水硫酸钠脱水,收集于 150 mL 浓缩瓶中,于 40℃ 水浴中旋转浓缩至近干,用乙酸乙酯—环己烷混合溶剂准确定容到 1.0 mL,过 0.45 μm 滤膜,待固相萃取净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、粮谷、核桃仁、兔肉、鸡肝、虾、鸡肉凝胶色谱净化

7.2.1.1 凝胶色谱净化条件

- 凝胶净化柱:300 mm×10 mm(内径),Bio Beads S-X3,0.15 mm~0.3 mm,或相当者;
- 流动相:环己烷—乙酸乙酯(1+1);
- 流速:4.7 mL/min;
- 样品定量环:5 mL;
- 收集时间:7.5 min~12.5 min。

7.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将 10 mL 待净化液按 7.2.1.1 条件净化,收集全部收集液于氮吹管中,于 35℃ 水浴中氮吹至近干,用乙酸乙酯定容至 1.0 mL,供气相色谱仪测定,气相色谱—质谱法确证。

7.2.2 醋、蜂蜜

称取 2.5 g(精确到 0.01 g)均匀试样,加入 5 mL 水涡旋振荡混匀 30 s,将溶液全部过 HLB 固相萃取柱,流速控制在 1 mL/min,再用 2 mL 蒸馏水淋洗柱子,弃去淋洗液,真空抽干 2 min,再用 4 mL 正己烷—丙酮混合溶液洗脱,收集洗脱液于离心管中,40℃ 下氮气吹干,0.5 mL 乙酸乙酯定容,待测。

7.2.3 茶叶、葱

取 0.5 mL 待净化液上石墨化炭黑和 PSA 混合柱,用 1.5 mL 乙酸乙酯:环己烷混合溶剂洗脱,流速控制在 1 mL/min,收集所有流出液于离心管中,40℃ 下氮气吹干,0.5 mL 乙酸乙酯定容,待测。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-1301 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或性能相当者;
- b) 色谱柱温度:50℃ $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃(10 min);
- c) 进样口温度:260℃;
- d) 检测器温度:300℃;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%,柱流量 2 mL/min;
- f) 进样方式:无分流,0.75 min 后打开分流阀;
- g) 进样量:1 μL。

7.3.2 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm,或性能相当者;
- b) 色谱柱温度:50℃(1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃(10 min);
- c) 进样口温度:250℃;
- d) 色谱—质谱接口温度:280℃;
- e) 电离方式:EI;
- f) 电离能量:70 eV;
- g) 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速 1 mL/min;
- h) 进样方式:无分流,0.75 min 后打开分流阀;
- i) 进样量:1 μL;
- j) 测定方式:选择离子监测;
- k) 选择监测离子(m/z):183、264、265;
- l) 溶剂延迟:5.0 min。

7.3.3 色谱测定与确证

根据样液中苯螨醚含量情况,选定峰面积相近的标准工作溶液,标准工作溶液和样液中苯螨醚相应值均应在仪器检测线性范围内。标准工作溶液和样液等体积交替进样测定。在上述色谱条件下,苯螨醚的保留时间约为 22.4 min。标准品的色谱图见图 A.1。

标准溶液及样液均按 7.3.1 的条件进行测定,如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现,则对其进行气相色谱—质谱确证。

经确证分析被测物质量色谱峰保留时间与标准品样品相一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,所选择的离子均出现;同时所选择离子的丰度比与标准样品相关离子的相对丰度一致,相似度再允许差之内(见表 1),则可判定样品为炔草酯阳性检出。炔草酯标准物质的气相色谱—质谱选择离子色谱图和质谱图见图 A.2 和图 A.3。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白实验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中苯螨醚残留量。

$$X = \frac{A \times C_s \times V}{A_s \times M} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X ——试样中苯螨醚残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 A ——样液中炔草酯的峰面积;
 C_s ——标准工作液中苯螨醚的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
 V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 A_s ——标准工作液中苯螨醚的峰面积;
 M ——最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

计算结果须扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 B 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 C 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法卞螨醚的定量限为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、2.0 mg/kg 时。苯螨醚在不同基质中的添加回收率参见附录 D。



附录 A
(资料性附录)
苯螨醚标准品色谱图

A.1 苯螨醚标准品气相色谱图

见图 A.1。

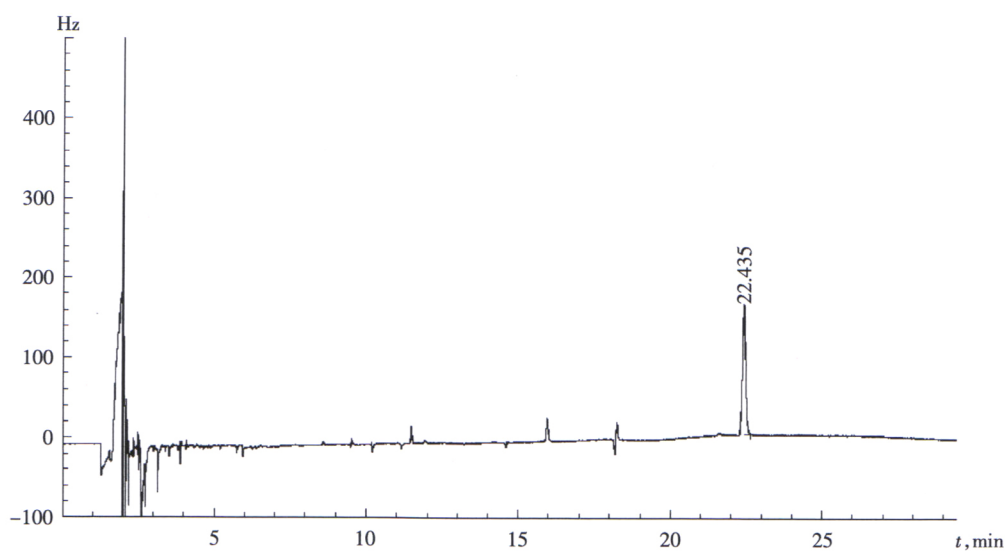


图 A.1 苯螨醚标准品气相色谱图

A.2 苯螨醚气相色谱—质谱选择离子色谱图

见图 A.2。

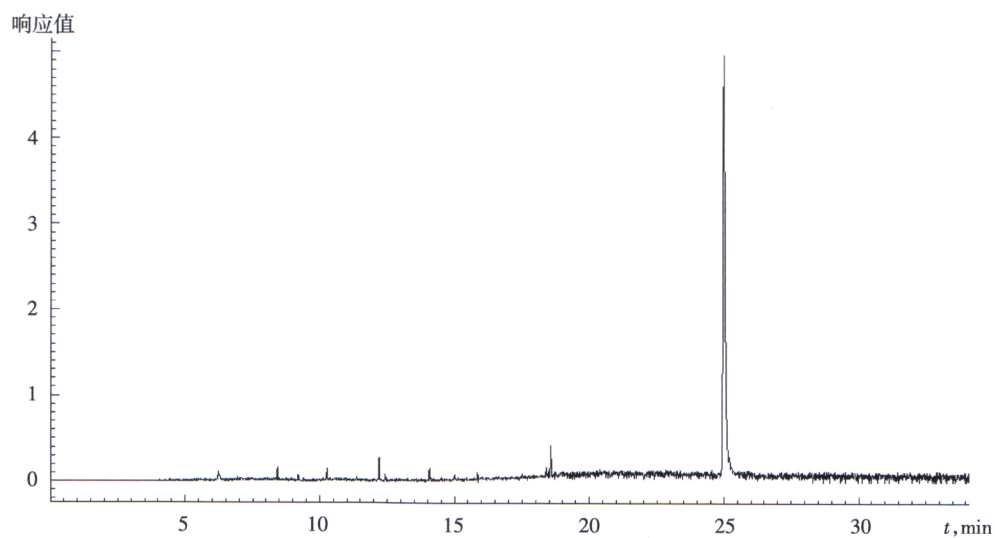


图 A.2 苯螨醚气相色谱—质谱选择离子色谱图

A.3 苜蓿醌标准物质质谱图

见图 A.3。

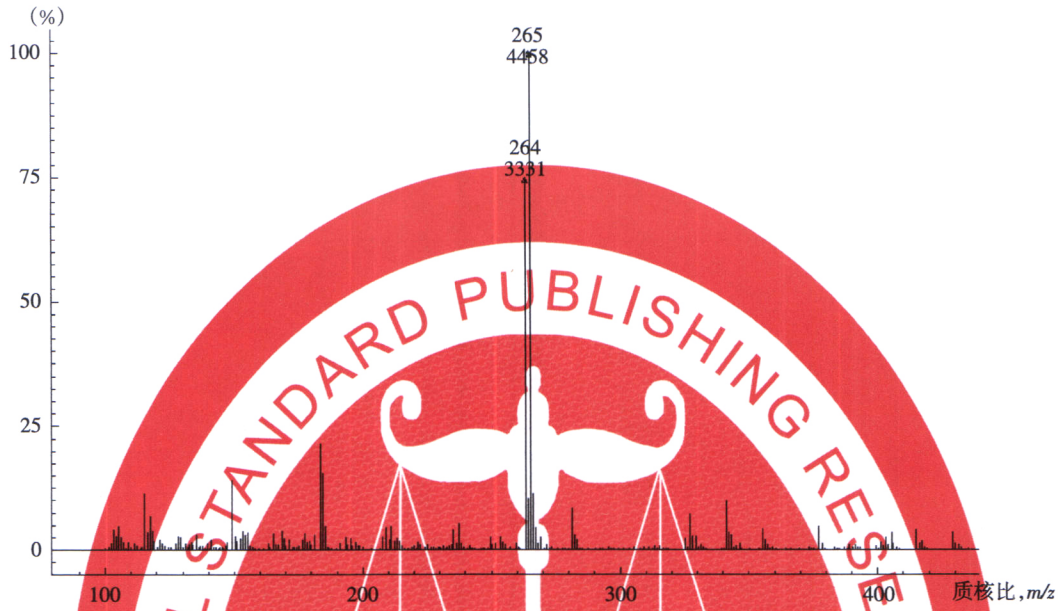


图 A.3 苜蓿醌标准物质质谱图

附 录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B.1。

表 B.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

附 录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室间再现性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	54
$0.001 < C \leq 0.01$	46
$0.01 < C \leq 0.1$	34
$0.1 < C \leq 1$	25
$C > 1$	19

附录 D
(资料性附录)

不同基质中苜蓿醌的添加回收率

不同基质中苜蓿醌的添加回收率见表 D.1。

表 D.1 不同基质中苜蓿醌的添加回收率

样品	添加水平,mg/kg	回收率,%
桃	0.01	80.2~98.4
	0.05	81.6~97.2
	2.0	82.6~99.1
梨	0.01	84.3~98.2
	0.05	85.2~98.2
	2.0	87.6~99.5
芦笋	0.01	82.3~101.3
	0.05	84.4~100.8
	2.0	96.1~99.7
大葱	0.01	73.7~99.2
	0.05	77.0~89.8
	2.0	81.2~102.4
马铃薯	0.01	85.5~99.4
	0.05	86.2~98.6
	2.0	85.8~99.6
蜂蜜	0.01	71.7~94.8
	0.05	71.8~91.4
	2.0	81.3~98.1
荞麦	0.01	79.7~96.5
	0.05	82.2~95.8
	2.0	83.1~98.4
茶叶	0.01	78.4~104.3
	0.05	82.2~97.8
	2.0	83.2~102.1
玉米	0.01	81.2~102.4
	0.05	83.0~101.0
	2.0	83.6~99.8
食醋	0.01	81.3~96.2
	0.05	81.6~95.0
	2.0	83.4~98.7
核桃仁	0.01	80.3~97.5
	0.05	80.0~98.2
	2.0	83.8~99.1
兔肉	0.01	83.1~96.8
	0.05	86.2~95.6
	2.0	85.7~98.3
鸡肝	0.01	81.2~103.2
	0.05	85.0~96.5
	2.0	81.2~90.0

表 D.1 (续)

样品	添加水平,mg/kg	回收率,%
虾仁	0.01	77.6~104.1
	0.05	79.4~99.6
	2.0	80.1~101.3
鸡肉	0.01	83.1~97.8
	0.05	84.4~96.2
	2.0	84.8~98.1

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
食品中苯螨醚残留量的检测方法

GB 23200.77—2016

* * *

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20 千字

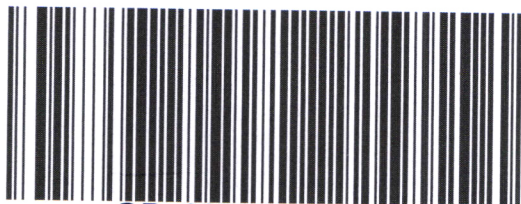
2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·4166

定价: 24.00 元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 65005894



GB 23200.77—2016