



中华人民共和国国家标准

GB 23200.52—2016

食品安全国家标准 食品中啉菌环胺残留量的测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of cyprodinil residue in foods—
Gas chromatography–mass spectrometry

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 2235—2008《进出口食品中嘧菌环胺残留量检测方法 气相色谱—质谱法》。
与 SN/T 2235—2008 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“进出口食品”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 2235—2008。

食品安全国家标准

食品中嘧菌环胺残留量的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了食品中嘧菌环胺残留量的气相色谱—质谱检测及确证方法。

本标准适用于大米、大豆、小苾菜、甜豌豆、梨、柑橘、花生、茶叶、牛肉、鸡肉、虾肉、蜂蜜中嘧菌环胺残留量的检测和确证。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

试样中残留的嘧菌环胺经正己烷—丙酮(1+1,体积比)提取,用凝胶渗透色谱柱和丙磺酰基甲硅烷基硅胶阳离子交换柱净化,气相色谱—质谱检测和确证,外标法定量。

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 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.1.2 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。

4.1.3 环己烷(C_6H_{12}):色谱纯。

4.1.4 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$):色谱纯。

4.1.5 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

4.1.6 氨水($NH_3 \cdot H_2O$):分析纯。

4.1.7 盐酸(HCl):分析纯。

4.1.8 氯化钠(NaCl):分析纯。

4.1.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,650℃灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

0.1 mol/L 盐酸溶液:量取 9 mL 盐酸,加适量水稀释至 1 000 mL。

4.3 标准品

嘧菌环胺(Cyprodinil)标准物质:纯度>99%,分子式: $C_{14}H_{15}N_3$,相对分子质量:225.3,CAS 号:121552-61-2。

4.4 标准溶液配制

嘧菌环胺标准溶液:准确称取适量的嘧菌环胺标准物质,用丙酮配成浓度为 100 $\mu g/mL$ 的标准储备液。根据需要用丙酮稀释至适当浓度的标准工作液。标准储备液在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期为

12个月,标准工作液在0℃~4℃冰箱中保存,有效期为6个月。

4.5 材料

丙磺酰基甲硅烷基硅胶阳离子交换柱:3 mL/500 mg,或相当者。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

5.2 分析天平:感量0.01 g和0.000 1 g。

5.3 离心机:转速>5 000 r/min。

5.4 氮吹仪。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 均质器。

5.7 固相萃取装置。

5.8 多功能食品搅拌机。

5.9 粉碎机。

5.10 凝胶渗透色谱仪。

5.11 涡旋振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按照GB 2763的规定执行。在取样和制样过程中,应防止样品受到污染或发生微生物环胺残留量的变化。

6.2 试样制备

6.2.1 茶叶、粮谷类

取代表性样品约500 g,经粉碎机粉碎并通过2.0 mm圆孔筛,混匀,装入洁净容器内密封,标明标记。

6.2.2 蔬菜、水果及坚果类

取代表性样品约500 g,切碎,经多功能食品搅拌机充分捣碎均匀,装入洁净容器内密封,标明标记。

6.2.3 畜、禽、水产品类

取代表性样品约500 g,切碎后,用多功能食品搅拌机充分捣碎均匀,装入洁净容器内密封,标明标记。

6.2.4 蜂产品类

取代表性样品约500 g,未结晶的样品将其用力搅拌均匀,有结晶析出的样品可将样品瓶盖塞紧后,置于不超过60℃的水浴中温热,等样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温。在融化时必须注意防止水分挥发。装入洁净容器内密封,并标明标记。

6.3 试样保存

茶叶、粮谷、蜂产品、坚果类等试样于4℃以下保存;蔬菜、水果、畜、禽、水产品类等试样于-18℃以下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 虾肉

称取 20 g(精确至 0.01 g)试样,加入 10 mL 水混匀,加入 30 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶液,以 10 000 r/min 均质 0.5 min,加入 5 g 氯化钠,摇匀,并于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上层有机相于浓缩瓶中,残渣中加入 30 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶液,重复提取一次,合并上层有机相,在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干。准确加入 10.0 mL 环己烷—乙酸乙酯(1+1,体积比)溶解残渣,供凝胶色谱净化。

7.1.2 蜂蜜

称取 20 g(精确至 0.01 g)试样,加入 20 mL 水混匀,加入 30 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)涡旋混匀 1 min,加入 5 g 氯化钠,摇匀,并于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上层有机相于浓缩瓶中,残渣中加入 30 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶液,重复提取一次,合并上层有机相,在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干。准确加入 10.0 mL 环己烷—乙酸乙酯(1+1,体积比)溶解残渣,供凝胶色谱净化。

7.1.3 大米、大豆、花生、茶叶、小菰菜、甜豌豆、梨、柑橘、牛肉、鸡肉

称取 5 g(茶叶称取 2 g)(精确至 0.01 g)试样,加入 5 mL 水混匀(茶叶、大米和花生需放置 0.5 h),加入 15 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶液,以 10 000 r/min 均质 0.5 min,加入 5 g 氯化钠,摇匀,并于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上层有机相于浓缩瓶中,残渣中加入 15 mL 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶液,重复提取一次,合并上层有机相,在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干。准确加入 10.0 mL 环己烷—乙酸乙酯(1+1,体积比)溶解残渣,供凝胶色谱净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶色谱净化

7.2.1.1 凝胶色谱净化条件

- 凝胶净化柱:400 mm×25 mm(内径);填料:Bio-Beads, S-X3, 38 μm~75 μm,或相当者(在使用前需先做淋洗曲线);
- 流动相:环己烷—乙酸乙酯(1+1,体积比);
- 流速:5.0 mL/min;
- 样品定量环:5 mL;
- 收集时间:20 min~25 min。

7.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将提取液转移到离心管中,4 000 r/min 离心 3 min,将上清液转移到凝胶渗透色谱仪的样品瓶中,按 7.2.1.1 条件净化,将收集液在 45℃ 以下水浴减压浓缩至近干,加入 5 mL 甲醇溶解后,加入 5 mL 水混匀。

7.2.2 丙磺酰基甲硅烷基硅胶阳离子交换柱净化

将丙磺酰基甲硅烷基硅胶阳离子交换柱安装在固相萃取装置上,加入 5 mL 甲醇,弃去流出液,再加入 5 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液,弃去流出液。加入 7.2.1 所得溶液,加入 10 mL 甲醇—水(1+1,体积比),弃去流出液,抽真空至尽干,再加入 10 mL 氨水—甲醇(5+95,体积比),收集 10 mL 流出液。在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干。准确加入 0.5 mL 丙酮溶解残渣并定容,供 GC-MS 检测。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱—质谱参考条件

- 色谱柱:DB-5 ms 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- 色谱柱温度:50℃(保持 1 min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃(保持 10 min);
- 进样口温度:250℃;
- 接口温度:280℃;
- 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1.0 mL/min;
- 进样量:2 μL;

- g) 进样方式:脉冲不分流进样,脉冲压力 25 psi,延时 0.75 min,0.75 min 后开阀;
- h) 离子源:电子轰击源(EI);
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 溶剂延迟时间:8 min;
- k) 检测方式:选择离子监测方式;
- l) 选择离子及相对丰度:见表 1。

表 1 选择离子和相对丰度

| 选择离子, m/z | 224(定量) | 225 | 226 | 210 |
|-------------|---------|------|-----|------|
| 相对丰度, % | 100 | 61.7 | 9.0 | 11.3 |

7.3.2 定量测定

根据样液中噁菌环胺含量的情况,选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中噁菌环胺响应值应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样检测。在 7.3.1 规定的条件下,噁菌环胺的保留时间约为 10.5 min,标准品的总离子流色谱图参见图 A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按 7.3.1 规定的条件进行检验,如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现,则对其进行质谱确证,在扣除背景后的样品谱图中,所选择离子全部出现,同时所选择的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致,波动范围符合表 2 的最大容许偏差之内(见表 2),可判定样品中存在噁菌环胺。被确证的样品可判定为噁菌环胺阳性检出。噁菌环胺标准品的质谱图参见图 A.2。

表 2 质谱相对离子丰度最大容许偏差

| 相对丰度(基峰) | 单位为百分率 | | | |
|----------|--------|----------|----------|-----|
| | >50 | 20~50(含) | 10~20(含) | ≤10 |
| 允许的相对偏差 | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

7.4 空白试验

除不加试样外,均按 7.1~7.4 的规定执行。

8 结果计算

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中噁菌环胺的残留含量。

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \quad (1)$$

式中:

X —— 试样中噁菌环胺残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 样液中噁菌环胺的峰面积;

c —— 标准工作液中噁菌环胺的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 最终样液定容体积,单位为毫升(mL);

A_s —— 标准工作液中噁菌环胺峰面积;

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

本方法的定量限:蜂蜜和虾肉为 0.000 4 mg/kg,其他样品为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

样品的添加浓度、回收率和精密度见附录 D。



附录 A
(资料性附录)
色谱图和质谱图

A.1 噁菌环胺标准物质的总离子流色谱图

见图 A.1。

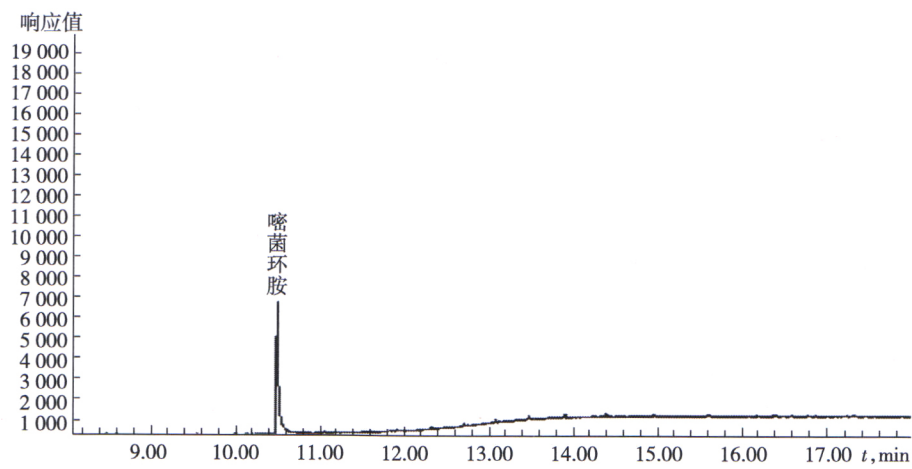


图 A.1 噁菌环胺标准物质的总离子流色谱图

A.2 噁菌环胺标准物质的质谱图

见图 A.2。

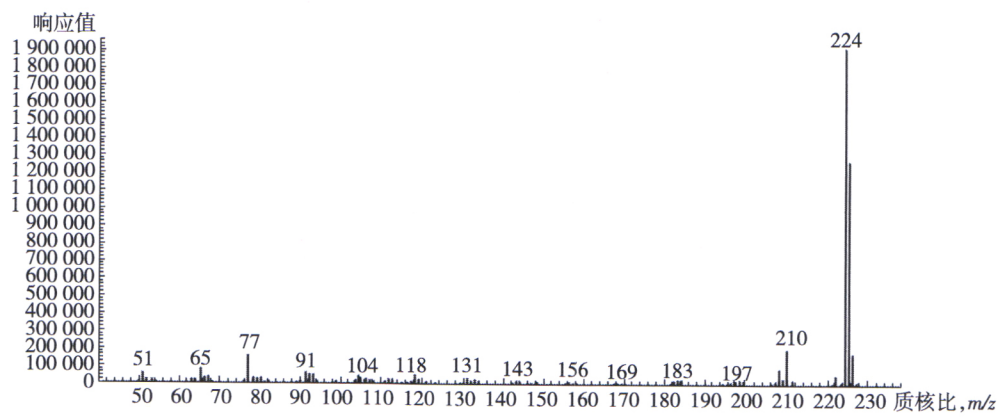


图 A.2 噁菌环胺标准物质的质谱图

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)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 D.1。

表 D.1 样品的添加浓度及回收率

| 样品 | 添加浓度 mg/kg | 回收率 % | 精密度 % | 样品 | 添加浓度 mg/kg | 回收率 % | 精密度 % |
|-----|---------------|-----------|----------|----|---------------|------------|----------|
| 大米 | 0.01 | 77.5~112 | 15.4 | 茶叶 | 0.01 | 69.8~114 | 21.0 |
| | 0.02 | 77.5~107 | 12.4 | | 0.02 | 72.5~86.0 | 10.2 |
| | 0.05 | 77.8~102 | 10.4 | | 0.05 | 77.0~106 | 12.4 |
| 甜豌豆 | 0.01 | 78.2~113 | 13.9 | 牛肉 | 0.01 | 78.9~113 | 14.7 |
| | 0.02 | 77.5~110 | 13.4 | | 0.02 | 78.8~103 | 10.6 |
| | 0.05 | 79.6~104 | 10.0 | | 0.05 | 83.0~102.2 | 10.6 |
| 小松菜 | 0.01 | 75.1~102 | 11.5 | 鸡肉 | 0.01 | 78.1~113 | 14.2 |
| | 0.02 | 79.5~110 | 11.3 | | 0.02 | 79.5~107 | 12.6 |
| | 0.05 | 75.8~96.4 | 9.59 | | 0.05 | 81.6~102 | 12.3 |
| 梨 | 0.01 | 76.7~112 | 14.8 | 虾肉 | 0.0004 | 56.5~85.5 | 15.9 |
| | 0.02 | 79.5~107 | 11.7 | | 0.0008 | 58.4~87.9 | 18.0 |
| | 0.05 | 77.6~108 | 12.3 | | 0.002 | 68.0~84.0 | 7.8 |
| 柑橘 | 0.01 | 69.1~112 | 18.0 | 蜂蜜 | 0.0004 | 54.5~81.0 | 14.4 |
| | 0.02 | 76.0~108 | 15.2 | | 0.0008 | 56.8~82.9 | 14.4 |
| | 0.05 | 80.2~110 | 13.2 | | 0.002 | 62.5~81.5 | 10.8 |
| 花生 | 0.01 | 78.5~114 | 13.5 | 大豆 | 0.01 | 73.8~107 | 16.4 |
| | 0.02 | 79.5~111 | 13.2 | | 0.02 | 75.0~104 | 12.0 |
| | 0.05 | 79.4~108 | 14.0 | | 0.05 | 79.6~110 | 13.5 |

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 噁 菌 环 胺 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法
GB 23200.52—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: 16109·4180
定 价: 24.00 元



GB 23200.52—2016

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话: (010) 65005894