

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.83—2016

代替SN/T 1967—2007

食品安全国家标准
食品中异稻瘟净残留量的检测方法

National food safety standards—

Determination of iprobenfos 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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 1967-2007 《进出口食品中异稻瘟净残留量的检测方法》。

本标准与SN/T 1967-2007，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“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN/T 1967-2007。

食品安全国家标准

食品中异稻瘟净残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了食品中异稻瘟净的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于茶叶、菠菜、芥头、苹果、板栗、蜂蜜、食醋、大米、鸡肉、牛肉、鱼肉中异稻瘟净残留量的测定和确证，其它食品可参照执行。

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，仅所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 方法提要

试样中残留的异稻瘟净采用丙酮和正己烷(1+2)振荡提取，石墨化碳黑固相萃取柱或中性氧化铝固相萃取柱净化，洗脱液浓缩并定容后，供气相色谱-质谱仪测定和确证，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}): 重蒸馏。

4.1.2 丙酮 (CH_3COCH_3): 重蒸馏。

4.1.3 氯化钠 ($NaCl$)。

4.1.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 经 $650^\circ C$ 灼烧 4 h, 置干燥器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 丙酮+正己烷 (1+2)溶液: 取 100 mL 丙酮, 加入 200 mL 正己烷, 摇匀备用。

4.2.2 丙酮+正己烷 (1+1)溶液: 取 100 mL 丙酮, 加入 100 mL 正己烷, 摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 异稻瘟净标准物质 (Iprobenfos, $C_{13}H_{21}O_3PS$, CAS: 26087-47-8): 纯度 >99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液: 准确称取适量的异稻瘟净标准物质, 用丙酮将配制成 $1000 \mu g/mL$ 标准储备液, 再根据检测要求用正己烷稀释成相应的标准工作溶液。标准溶液避光于 $4^\circ C$ 保存。

4.5 材料

4.5.1 石墨化碳黑固相萃取柱: 3 mL, 125 mg, 或相当者。

4.5.2 中性氧化铝固相萃取柱: 3 mL, 125 mg, 或相当者。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪, 配电子轰击离子源 (EI 源)。

5.2 分析天平: 感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.3 组织捣碎机。

- 5.4 涡旋混匀器。
- 5.5 固相萃取装置，带真空泵。
- 5.6 多功能微量样品处理仪，或相当者。
- 5.7 低速离心机：3 000 r/min。
- 5.8 离心管：15 mL。
- 5.9 刻度试管：15 mL。
- 5.10 微量注射器：10 μ L。
- 5.11 粉碎机。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 水果或蔬菜

取有代表性样品 500 g，切碎后不可用水洗涤，用捣碎机将样品加工成浆状。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

6.1.2 茶叶及粮谷

取有代表性样品 500 g，用粉碎机粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

6.1.3 肉及肉制品

取有代表性样品 500 g，将其切碎后，用捣碎机将样品加工成浆状，混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

茶叶、蜂产品、调味品及粮谷类等试样于 0~4°C 保存；水果蔬菜类和肉及肉制品类等试样于 -18°C 以下冷冻保存。

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

对于茶叶、板栗、蜂蜜、大米样品，称取 1 g 均匀试样（精确至 0.001 g），对于菠菜、芥头、苹果、食醋、鸡肉、牛肉、鱼肉样品，称取 2 g 均匀试样（精确至 0.001 g）。将称取的试样置于 15 mL 离心管中，加入 1 g 氯化钠，加入 2 mL 蒸馏水，于混匀器上混匀 30 s，放置 15 min。加入 3 mL 丙酮+正己烷混合液，在混匀器上混匀 2 min。2500 r/min 离心 1 min，吸取上层正己烷萃取液于另一试管中。再分别加入 3 mL 丙酮+正己烷混合液重复提取两次，合并提取液。

7.2 净化

7.2.1 茶叶、菠菜、芥头、苹果、板栗、蜂蜜样品

将石墨化碳黑固相萃取柱（柱内填约 1cm 高的无水硫酸钠层）安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用 1 mL×3 丙酮预淋洗萃取柱，再用 1 mL×3 正己烷预淋洗萃取柱，弃去全部预淋洗液。将正己烷提取液加入到石墨化碳黑固相萃取柱中，待提取液全部流出后，再用 3 mL 丙酮+正己烷混合液洗脱萃取柱，保持流速 1.5 mL/min，收集全部流出液，于 45 °C 下，氮气流吹至近干。最后用正己烷定容至 0.5 mL，供 GC-MS 分析。

7.2.2 食醋、大米、鸡肉、牛肉、鱼肉样品

将中性氧化铝固相萃取柱（柱内填约 1cm 高的无水硫酸钠层）安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用 3 mL 丙酮预淋洗萃取柱，再用 3 mL 正己烷预淋洗萃取柱，弃去全部预淋洗液。将正己烷提取液加入到中性氧化铝固相萃取柱中，待提取液全部流出后，再用 3 mL 丙酮+正己烷混合液洗脱

萃取柱，保持流速 1.5 mL/min，收集全部流出液，于 45 °C 下，氮气流吹至近干。最后用正己烷定容至 0.5 mL，供 GC-MS 分析。

7.3 测定

7.3.1 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 (i.d)，膜厚 0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：初始温度 80 °C，以 7 °C/min 升至 205 °C，再以 25 °C/min 升至 280 °C 保持 5 min；
- c) 进样口温度：280 °C；
- d) 色谱-质谱接口温度：270 °C；
- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.995%，0.8 mL/min；
- f) 进样量：1 μL；
- g) 进样方式：无分流进样，1 min 后开阀；
- h) 电离方式：EI；
- i) 电离能量：70 eV；
- j) 检测方式：选择离子监测方式 (SIM)；
- k) 监测离子 (m/z)：203, 204, 246, 288；定量离子：204；
- l) 溶剂延迟：10 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中异稻瘟净的含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液，对标准工作液和样液等体积参插进样，测定标准工作溶液和样液中异稻瘟净的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

在相同实验条件下，样品中待测物质的质量色谱保留时间与标准工作液相同，并且在扣除背景后的样品质量色谱中，所选离子均出现，经过对比所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比，其值在允许范围内 (允许范围见表 1) 则可判定样品中存在对应的待测物。在本方法“7.3.1”规定的色谱条件下，异稻瘟净的参考保留时间是 17.70 min，其监测离子 (m/z) 丰度比是 203:204:246:288=17:100:15:19。色谱图和质谱图参见附录 A。

表1 使用定性气相色谱-质谱时相对离子丰度最大容许误差

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

7.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式 (1) 计算试样中异稻瘟净的含量：

$$X = \frac{A \cdot C_s \cdot V}{A_s \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中异稻瘟净的含量，毫克每千克，mg/kg；

A ——样液中异稻瘟净的峰面积；

C_s ——标准工作液中异稻瘟净的浓度，微克每毫升，μg/mL；

A_s ——标准工作液中异稻瘟净的峰面积；

V ——样液最终定容体积，毫升，mL；

m ——最终样液所代表的试样量，克，g。

注：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，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两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。

9.2 在再现性条件下获得的两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D的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法稻瘟净的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.02 mg/kg时，异稻瘟净的添加回收率参见附录B。

附录 A
(资料性附录)

异稻瘟净标准物质总离子流色谱图和质谱图

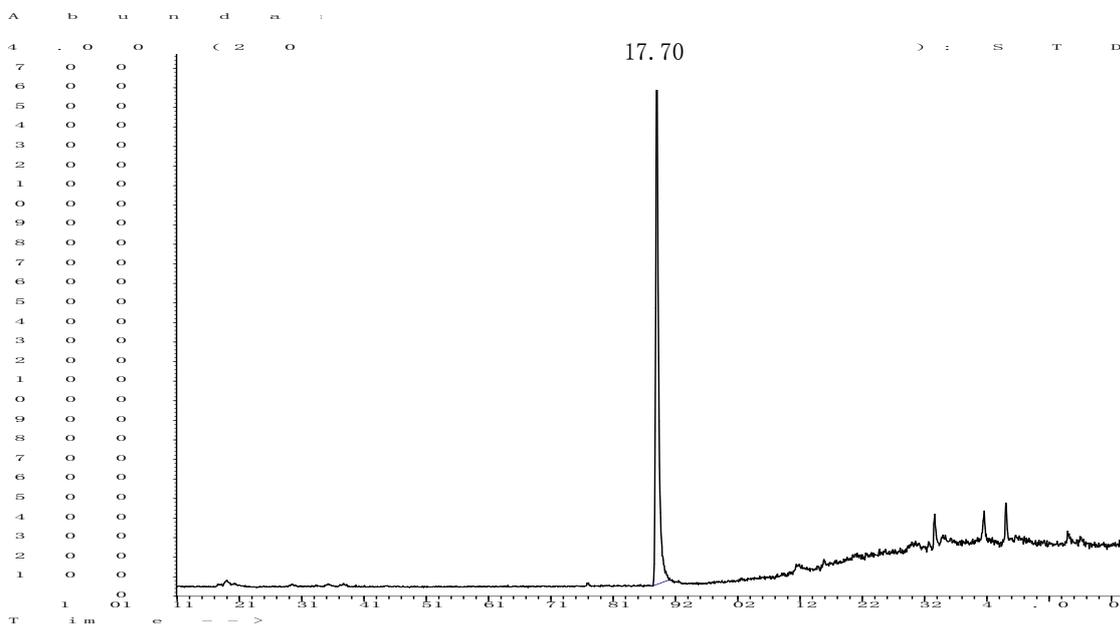


图 A.1 异稻瘟净标准物质的总离子流色谱图

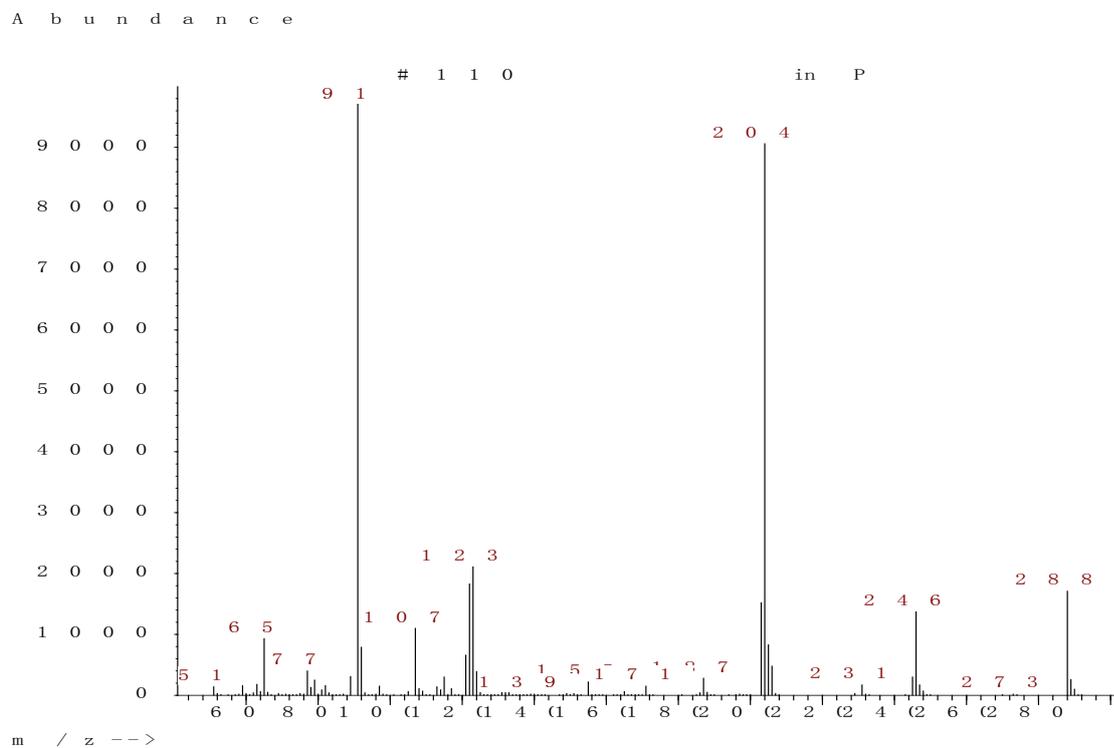


图 A.2 异稻瘟净标准物质的质谱图

附 录 B
(资料性附录)

样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
大米	0.005	91.9~113.1
	0.01	91.6~108.1
	0.20	97.5~119.0
茶叶	0.005	74.9~93.3
	0.01	90.8~107.9
	0.02	83.5~108.1
菠菜	0.005	86.8~110.1
	0.01	91.9~110.5
	0.02	107.1~118.9
苹果	0.005	75.3~86.5
	0.01	92.8~119.9
	0.02	95.6~113.1
蜂蜜	0.005	96.8~114.4
	0.01	97.7~115.8
	0.02	91.2~112.8
板栗	0.005	109.9~120.9
	0.01	90.2~108.8
	0.02	88.8~119.5
食醋	0.005	93.4~104.2
	0.01	89.9~100.6
	0.02	95.2~107.2
芥头	0.005	87.6~98.5
	0.01	93.7~100.6
	0.02	82.1~94.3
鱼肉	0.005	81.8~104.9
	0.01	80.9~94.0
	0.02	90.0~106.8
牛肉	0.005	86.4~99.4
	0.01	92.4~111.0
	0.02	94.2~111.9
鸡肉	0.005	70.9~103.0
	0.01	70.2~93.1
	0.02	73.3~92.7

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.1 实验室内重复性要求

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

附 录 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 D.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	54
>0.001≤0.01	46
>0.01≤0.1	34
>0.1≤1	25
>1	19

二、气相色谱法

11 范围

本标准规定了食品中异稻瘟净残留量的气相色谱测定方法。

本标准适用于大米、菠菜、苹果、牛肉、鸡肉、鱼肉、蜂蜜、板栗、茶叶、食醋等食品中异稻瘟净残留量的测定，其它食品可参照执行。

12 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，仅所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

13 原理

试样中残留的异稻瘟净农药经丙酮+正己烷（1+2）和正己烷提取，过固相萃取柱净化，用配备火焰光度检测器的气相色谱仪进行测定，外标法定量。

14 试剂与材料

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。

14.1 试剂

14.1.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：重蒸馏。

14.1.2 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：重蒸馏。

14.1.3 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：经 $650^\circ C$ 灼烧 4 h，置干燥器中备用。

14.2 溶液配制

14.2.1 丙酮+正己烷（1+2）溶液：取 100 mL 丙酮，加入 200 mL 正己烷，摇匀备用。

14.2.2 标准储备溶液：准确称取适量的异稻瘟净标准物质，用丙酮将配制成 1000 $\mu g/mL$ 标准储备液，再根据检测要求用正己烷稀释成相应的标准工作溶液。标准溶液避光于 $4^\circ C$ 保存。

14.3 标准品

14.3.1 异稻瘟净标准物质 (Iprobenfos, $C_{13}H_{21}O_3PS$, CAS: 26087-47-8)：纯度 >99%。

14.4 材料

14.4.1 石墨化碳黑固相萃取柱：3 mL, 125 mg，或相当者。

14.4.2 中性氧化铝固相萃取柱：3 mL, 125 mg，或相当者。

15 仪器和设备

15.1 气相色谱仪：配火焰光度检测器 (FPD)。

15.2 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

15.3 离心机：3000 r/min。

15.4 多功能微量样品处理仪，或相当者。

15.5 具塞刻度离心管：5 mL, 10 mL。

15.6 玻璃试管：20 mL。

15.7 尖嘴吸管。

15.8 微量可调移液器：10 μL , 200 μL , 1 000 μL 。

15.9 微量注射器：10 μL 。

15.10 快速混匀器。

16 试样制备与保存

16.1 试样制备

16.1.1 水果或蔬菜

取有代表性样品 500 g，切碎后不可用水洗涤，用捣碎机将样品加工成浆状。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

16.1.2 茶叶及粮谷

取有代表性样品 500 g，用粉碎机粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

16.1.3 肉及肉制品

取代表性样品 500 g，将其切碎后，用捣碎机将样品加工成浆状，混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

16.2 试样保存

茶叶、蜂产品、调味品及粮谷类等试样于 0~4 °C 保存；水果蔬菜类和肉及肉制品类等试样于 -18 °C 以下冷冻保存。

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

17 分析步骤

17.1 提取与净化

17.1.1 对于大米、板栗、蜂蜜样品

称取 2 g (精确至 0.001 g) 均匀试样于 10 mL 离心试管中，加入 2 mL 水，加入无水硫酸钠使之饱和，加入 2 mL 丙酮+正己烷混合液振荡提取两次，每次 2 min，然后离心 3 min (离心速度为 2 000 r/min)，吸取上层提取液于刻度离心管；残渣再用 2 mL 正己烷提取两次，合并提取液于刻度离心管中，在多功能微量样品处理仪或其他相当的仪器上，于 40 °C 下用氮气流吹至 1.0 mL，供进样分析。

17.1.2 对于菠菜、苹果、食醋样品

称取 2 g (精确至 0.001g) 均匀试样于 10 mL 离心试管中。对于茶叶样品，称取 0.5 g (精确至 0.001g) 均匀试样于 10 mL 离心试管中，加入 2 mL 水，加入无水硫酸钠使之饱和，用 2 mL 丙酮+正己烷混合液振荡提取两次，每次 2 min，然后离心 3 min (离心速度为 2 000 r/min)，吸取上层提取液于另一离心试管中。残渣再用 2 mL 正己烷提取两次，合并上层提取液，待净化。在石墨化碳黑固相萃取柱上端装入 1 cm 高的无水硫酸钠，先用 4 mL 丙酮+正己烷混合液预淋洗固相萃取柱，弃去全部预淋洗液，然后将上述提取液倾入固相萃取柱中，待提取液全部流出固相萃取柱后，再用 4 mL 丙酮+正己烷混合液洗脱，收集全部流出液于刻度离心管中，最后在多功能微量样品处理仪或其他相当的仪器上，于 40 °C 下用氮气流吹至 1.0 mL，供进样分析。

17.1.3 对于牛肉、鸡肉、鱼肉样品

称取 2 g (精确至 0.001g) 均匀试样于 10 mL 离心试管中，加入无水硫酸钠使之饱和，用 6 mL 丙酮+正己烷混合液振荡提取一次，时间 2 min，然后离心 3 min (离心速度为 2 000 r/min)，收集上层提取液于另一试管中。残渣再用 2 mL 正己烷提取两次，合并上层提取液，待净化。在中性氧化铝固相萃取柱上端装入 1 cm 高的无水硫酸钠，先用 4 mL 丙酮+正己烷混合液预淋洗固相萃取柱，弃去全部预淋洗液，然后将上述提取液倾入固相萃取柱中，待提取液全部流出固相萃取柱后，再用 4 mL 丙酮+正己烷混合液洗脱，收集全部流出液于刻度离心管中，最后在多功能微量样品处理仪或其他相当的仪器上，于 40 °C 下用氮气流吹至 1.0 mL，供进样分析。

17.2 测定

17.2.1 色谱参考条件

- a) 色谱柱：EQUITY™~1701 毛细管柱，30 m×0.32 mm (I. d)×1.0 μm 或相当者；
- b) 升温程序：初始温度 100 °C，以 10 °C/min 升至 220 °C，保持 10 min；
- c) 进样口温度：250 °C；
- d) 检测器温度：250 °C；
- e) 载气：氮气，纯度大于等于 99.99%，流量 5.0 mL/min；
- f) 氢气：75 mL/min；
- g) 空气：100 mL/min；
- h) 尾吹气：20 mL/min；
- i) 进样方式：无分流进样，1.0 min 后开阀；
- j) 进样量：2 μL。

17.2.2 色谱测定

根据样液中异稻瘟净含量情况，选定与样液浓度相近的标准工作溶液。异稻瘟净标准工作溶液和样液中异稻瘟净响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穿插进样测定，以保留时间定性，测量峰面积与标准工作液比较进行定量。在上述色谱条件下，异稻瘟净标准物质的色谱图见附录B中图B.1。

17.3 空白试验

除不加试样外，按上述测定步骤进行。

18 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式(1)计算试样中异稻瘟净残留量，计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{A \times C \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X - 样品中异稻瘟净含量，毫克每千克，mg/kg；
- A - 样液中异稻瘟净的峰面积；
- A_s - 标准工作溶液中异稻瘟净的峰面积；
- C - 标准工作溶液中异稻瘟净浓度，微克每毫升，μg/mL；
- V - 样液最终定容体积，毫升，mL；
- m - 称取的试样质量，克，g。

注：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，保留两位有效数字。

19 精密度

19.1 在重复性条件下获得的两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G的要求。

19.2 在再现性条件下获得的两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H的要求。

20 定量限和回收率

20.1 定量限

本方法稻瘟净在大米、菠菜、苹果、牛肉、鸡肉、鱼肉、蜂蜜、板栗中的定量限为 0.005 mg/kg；在茶叶中的定量限为 0.01 mg/kg。

20.2 回收率

当添加水平为0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.2 mg/kg时，异稻瘟净的添加回收率参见附录F。

附录 E
(资料性附录)
异稻瘟净标准物质的色谱图

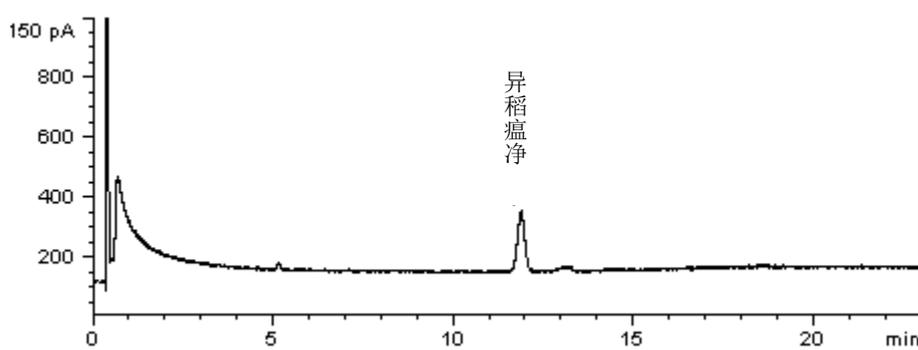


图 E.1 异稻瘟净标准物质的色谱图

附 录 F
(资料性附录)

样品的添加浓度及回收率的实验数据

表F.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
大米	0.005	75.0~94.0
	0.01	81.0~106
	0.2	88.0~92.5
菠菜	0.005	92.2~102
	0.01	82.3~108
	0.02	82.0~98.5
苹果	0.005	74.8~91.2
	0.01	78.5~98.1
	0.02	80.5~105
牛肉	0.005	93.8~106
	0.01	86.5~104
	0.02	87.5~112
鸡肉	0.005	84.0~101
	0.01	85.0~102
	0.02	81.0~103
鱼肉	0.005	94.6~100
	0.01	86.0~117
	0.02	86.0~108
蜂蜜	0.005	82.6~91.6
	0.01	86.6~105
	0.02	77.0~92.0
板栗	0.005	72.6~88.8
	0.01	72.5~88.8
	0.02	78.5~85.5
茶叶	0.005	80.2~107
	0.01	84.0~106
	0.02	86.8~107
食醋	0.005	93.6~100
	0.01	89.5~105
	0.02	94.5~102

附 录 G
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 G.1 实验室内再现性要求

被测组分含量 mg/kg	RSD %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

附 录 H
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 H.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	RSD %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19