



中华人民共和国国家标准

GB 23200.57—2016

食品安全国家标准 食品中乙草胺残留量的检测方法

National food safety standards—
Determination of acetochlor 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 2322—2009《进出口食品中乙草胺残留量检测方法》。与 SN/T 2322—2009 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 2322—2009。

食品安全国家标准

食品中乙草胺残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了食品中乙草胺残留量的气相色谱测定、气相色谱—质谱法确证和制样方法。本标准适用于花生、大豆、玉米、小麦、洋葱、海菜、鸡肉、猪肉、腰果和松茸中乙草胺残留量的测定，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

试样中的乙草胺残留物用乙腈或乙酸乙酯提取，经凝胶渗透色谱仪(GPC)和(或)硅胶固相萃取柱(SPE)净化，用气相色谱法(GC)测定和气相色谱—质谱法(GC-MS)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})。

4.1.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

4.1.3 环己烷(C_6H_{12})。

4.1.4 乙腈(C_2H_3N)。

4.1.5 丙酮(C_3H_6O)。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：经 650℃灼烧 4 h，储于密封容器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯—正己烷(3+97，体积比)：取 30 mL 乙酸乙酯，加入 970 mL 正己烷，摇匀备用。

4.2.2 乙酸乙酯—正己烷(5+95，体积比)：取 50 mL 乙酸乙酯，加入 950 mL 正己烷，摇匀备用。

4.2.3 乙酸乙酯—环己烷(50+50，体积比)：取 500 mL 乙酸乙酯，加入 500 mL 正己烷，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 乙草胺标准品(acetochlor, $C_{14}H_{20}ClNO_2$, CAS 号: 34256-82-1)：纯度 $\geqslant 98\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 乙草胺标准溶液：称取适量的乙草胺标准品，用丙酮配成浓度为 100 $\mu g/mL$ 的标准储备液。根据需要将标准储备溶液用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液。标准储备液和标准工作液在 0℃~4℃条件下避光储存。有效期 6 个月。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱仪:配微池电子捕获检测器(μ -ECD)。
- 5.2 气相色谱—质谱仪:配电子轰击源(EI)。
- 5.3 凝胶渗透色谱仪。
- 5.4 旋转蒸发仪。
- 5.5 离心机:5 000 r/min。
- 5.6 高速均质器。
- 5.7 硅胶固相萃取柱:6 mL/1 000 mg,或相当者;使用前用10 mL 正己烷淋洗。
- 5.8 离心管:100 mL,塑料和玻璃。
- 5.9 滤膜:0.45 μm ,有机相。
- 5.10 分析天平:感量0.01 g 和0.0001 g。

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。

6.2 蔬菜类、食用菌类

- 6.2.1 取洋葱等有代表性辛辣蔬菜样品500 g,将其切成小块。装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。
- 6.2.2 取有代表性蔬菜样品(洋葱等辛辣蔬菜除外)和松茸等有代表性食用菌样品500 g,将其用捣碎机加工成浆状。混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。

6.3 海菜

取有代表性海菜样品500 g,切碎后,用捣碎机加工成浆状。混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。

6.4 粮谷和坚果类

取花生、玉米、小麦、大豆、腰果等有代表性样品500 g,用粉碎机粉碎,混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 4°C 以下保存。

6.5 动物源类

取鸡肉、猪肉等有代表性样品500 g,用绞肉机绞碎,混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 粮谷、坚果

称取试样10 g(精确至0.1 g)于100 mL塑料离心管中,加入50 mL乙腈,在匀浆器上匀浆2 min。以4 000 r/min离心10 min,将上清液倒入浓缩瓶中,浓缩至干,用10 mL乙酸乙酯—环己烷溶液溶解残渣,过膜,供凝胶渗透色谱(GPC)净化。

7.1.2 禽肉组织

称取试样10 g(精确到0.1 g)于100 mL塑料离心管中,加入5 g无水硫酸钠,搅拌均匀,加入50 mL乙腈,在匀浆器上匀浆2 min。以4 000 r/min离心10 min,将上清液用无水硫酸钠脱水后倒入浓缩瓶中,浓缩至干,用10 mL乙酸乙酯—环己烷溶液溶解残渣,过膜,供凝胶渗透色谱(GPC)净化。

7.1.3 洋葱

称取试样 5 g(精确至 0.1 g)于 100 mL 玻璃离心管中,在 700 W 消解功率下微波消解 40 s。恢复至室温,加入 50 mL 乙酸乙酯,在匀浆器上匀浆 2 min。以 4 000 r/min 离心 10 min,将上清液倒入浓缩瓶中,浓缩至干,用 1 mL 正己烷溶解残渣,供固相萃取柱净化。

7.1.4 海菜、松茸

称取试样 5 g(精确至 0.1 g)于 100 mL 玻璃离心管中,加入 50 mL 乙酸乙酯,在匀浆器上匀浆 2 min。以 4 000 r/min 离心 10 min,将上清液倒入浓缩瓶中,浓缩至干,用 1 mL 正己烷溶解残渣,供固相萃取柱净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶渗透色谱净化条件

- a) 色谱柱:S-X₃ 20 cm×2 cm(内径),或相当者;
- b) 流动相:环己烷—乙酸乙酯(1+1,体积比);
- c) 流速:5.0 mL/min;
- d) 进样量:5.0 mL;
- e) 淋洗体积:40 mL;
- f) 收集体积:30 mL;
- g) 清洗体积:10 mL。

7.2.2 凝胶渗透色谱净化

将 7.1 中粮谷、坚果和禽肉组织的提取液过滤膜注入凝胶渗透色谱仪中,收集 40 mL~70 mL 流出液,在 40℃水浴上减压浓缩至干,用 1 mL 正己烷溶解残渣,供固相萃取柱净化。

7.2.3 硅胶固相萃取柱净化

将 7.1 中洋葱、海菜、松茸提取液和 7.2.2 中净化液注入硅胶固相萃取柱中,再分 2 次,每次 1 mL 正己烷润洗盛样液容器,注入硅胶柱中,依次用 10 mL 正己烷、5 mL 乙酸乙酯—正己烷溶液和 5 mL 乙酸乙酯—正己烷溶液淋洗,再用 15 mL 乙酸乙酯—正己烷溶液洗脱,收集洗脱液于 40℃水浴减压浓缩至干,用正己烷定容至 5 mL,供气相色谱测定和气相色谱—质谱确证。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5 石英毛细管柱,30 m×0.32 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:60℃(1 min)→^{15℃/min} 260℃(5 min),300℃(后运行 15 min);
- c) 进样口温度:250℃;
- d) 检测器温度:325℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.995%,1.8 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 进样方式:无分流进样,0.75 min 后开阀。

7.3.2 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:60℃(1 min)→^{15℃/min} 260℃(5 min),300℃(后运行 15 min);
- c) 进样口温度:250℃;
- d) 色谱—质谱接口温度:280℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.995%,1.0 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;

- g) 进样方式:无分流进样,0.75 min后开阀;
 - h) 电离方式:EI;
 - i) 电离能量:70 eV;
 - j) 测定方式:选择离子监测方式(SIM);
 - k) 监测离子(m/z):定量162,定性174、234、269;
 - l) 溶剂延迟:3 min。

7.3.3 气相色谱测定

根据样液中乙草胺含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中乙草胺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。在上述色谱条件下,乙草胺的保留时间约为 12.3 min。标准品的色谱图参见图 A.1。

7.3.4 气相色谱—质谱确证

乙草胺标准溶液及样液均按 7.3.2 规定的条件进行测定,如果样液与标准溶液相同的保留时间有峰出现,则对其进行质谱确证。经确证分析被测物 SIM 色谱峰保留时间与标准样品一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,所选择的离子均出现;选择离子 m/z 162、174、234、269(其丰度比为 100 : 54 : 24 : 8)与标准样品相关离子的相对丰度一致,相似度在允许偏差之内(见表 1),则可判定样品中存在乙草胺。乙草胺标准品总离子流色谱图、选择离子质谱图和全扫描质谱图参见图 A.2、图 A.3 和图 A.4。

表 1 GC-MS 确证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 空白试验

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)计算试样中乙草胺的含量,计算结果需将空白值扣除。

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

武中。

X —试样中乙草胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

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

A——样品溶液中乙草胺的峰面积;

A_{c} —标准工作溶液中乙草胺的峰面积；

V——样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

m ——最终样液所代表的试样量, 单位为克(g)

计算结果需扣除空白值,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

本方法的定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

气相色谱法检测样品的添加浓度及回收率数据参见表 D.1, 气相色谱—质谱法检测样品的添加浓度及回收率数据参见表 D.2。



附录 A
(资料性附录)
乙草胺标准品色谱图和质谱图

A.1 乙草胺标准品气相色谱图

见图 A.1。

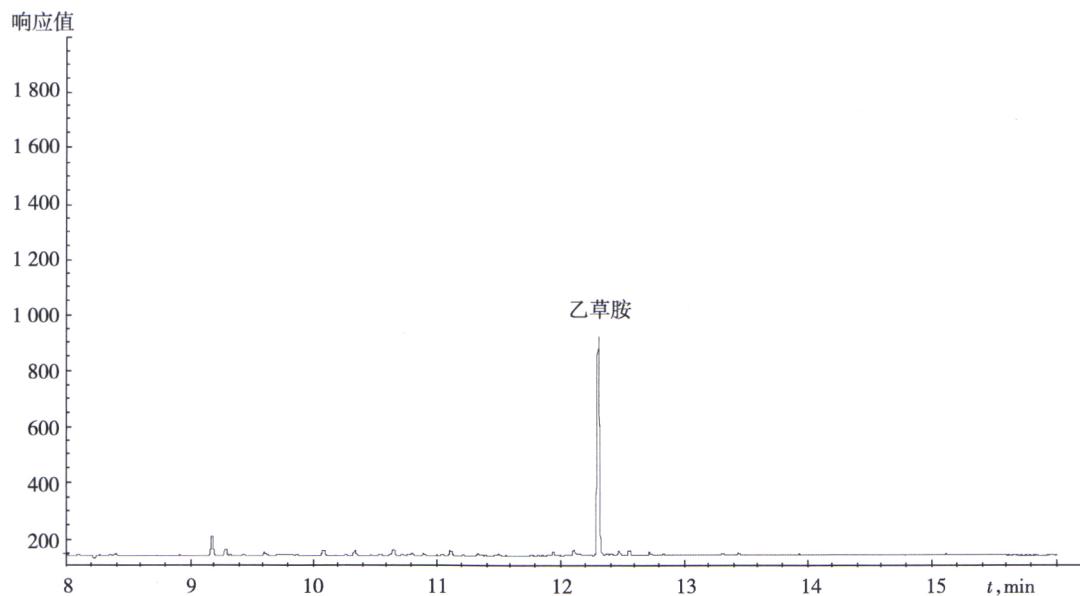


图 A.1 乙草胺标准品气相色谱图

A.2 乙草胺标准品总离子流色谱图(TIC)

见图 A.2。

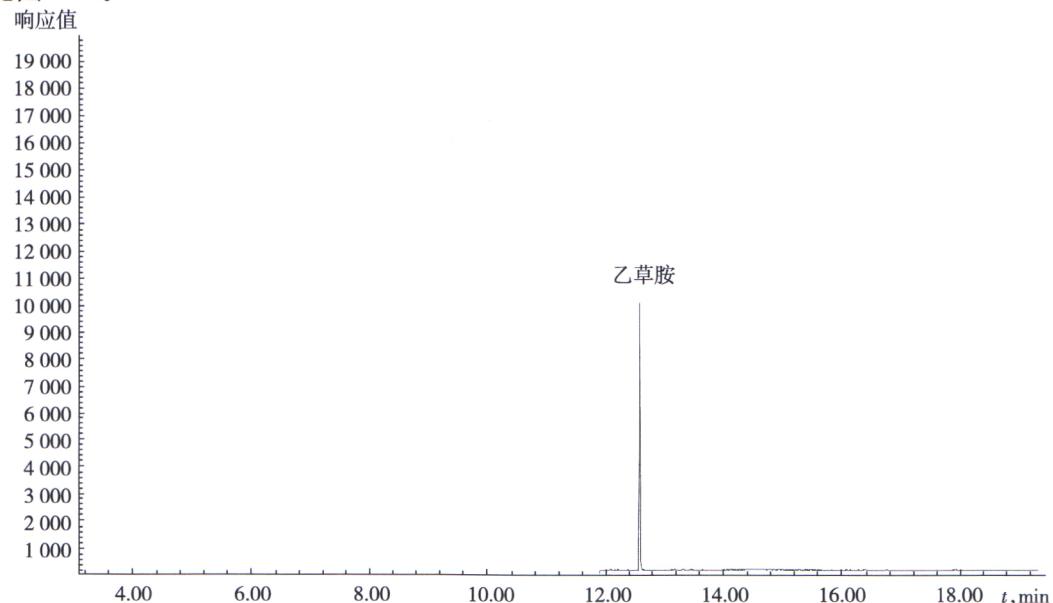
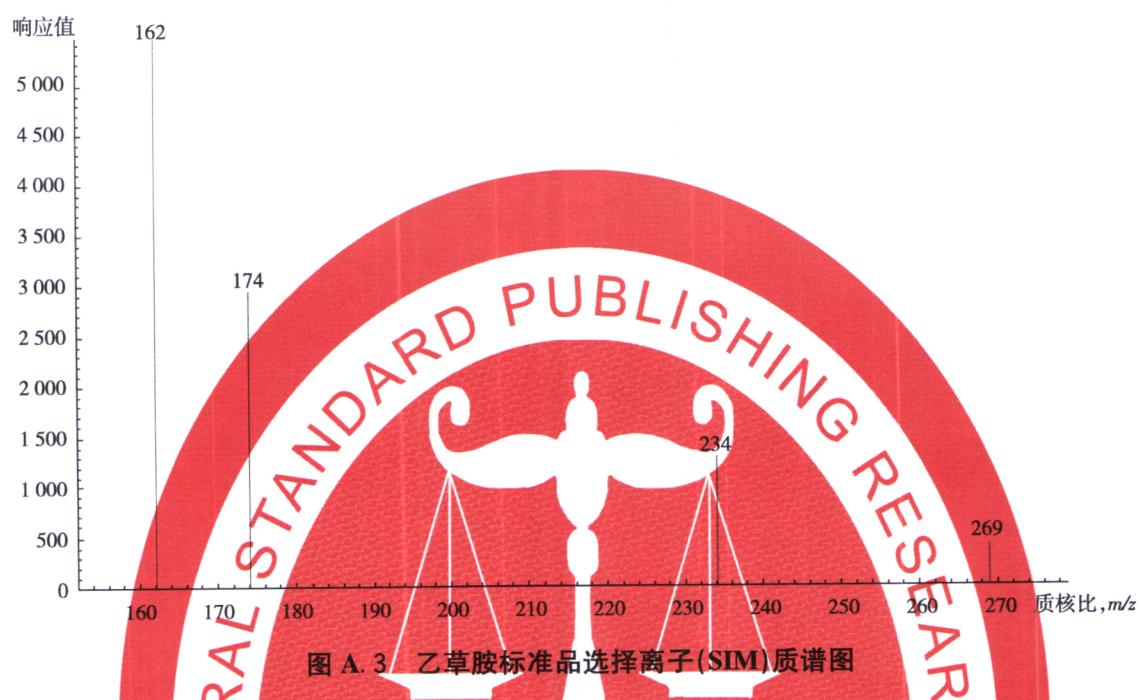


图 A.2 乙草胺标准品总离子流色谱图(TIC)

A.3 乙草胺标准品选择离子(SIM)质谱图

见图 A.3。



A.4 乙草胺标准品全扫描(SCAN)质谱图

见图 A.4。

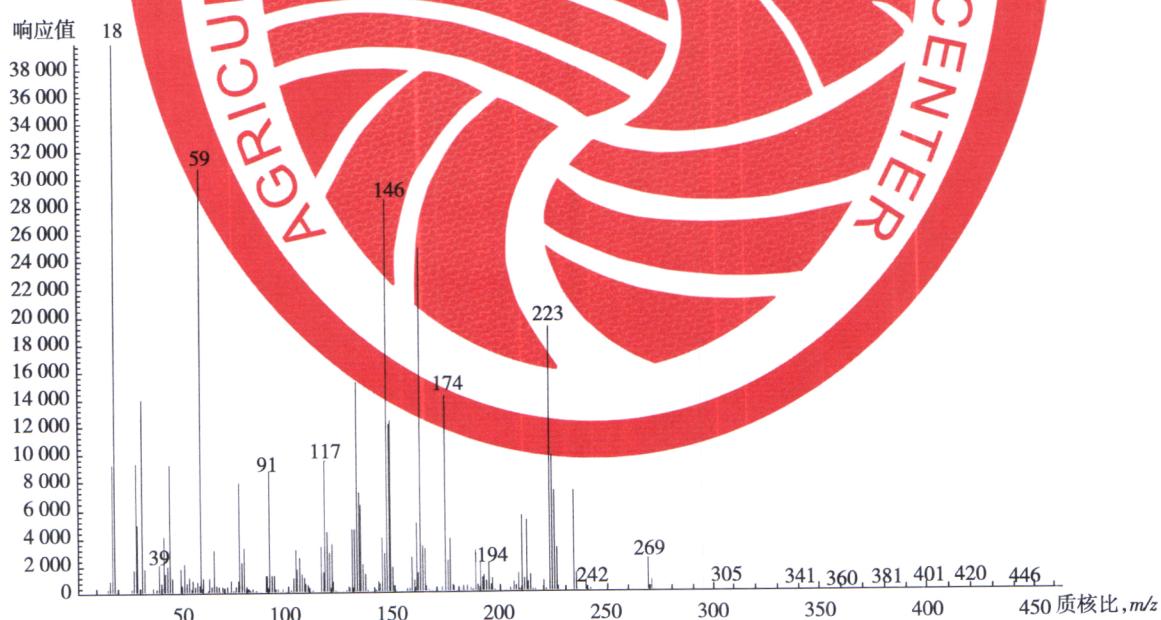


图 A.4 乙草胺标准品全扫描(SCAN)质谱图

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 %
$C \leqslant 0.001$	36
$0.001 < C \leqslant 0.01$	32
$0.01 < C \leqslant 0.1$	22
$0.1 < C \leqslant 1$	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 %
$C \leqslant 0.001$	54
$0.001 < C \leqslant 0.01$	46
$0.01 < C \leqslant 0.1$	34
$0.1 < C \leqslant 1$	25
$C > 1$	19

附录 D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

D.1 气相色谱法检测样品的添加浓度及回收率

见表 D.1。

表 D.1 气相色谱法检测样品的添加浓度及回收率

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度(RSD) %	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度(RSD) %
花生	0.01	71.3~91.2	9.8	海菜	0.01	86.7~95.9	8.3
	0.02	77.2~91.5	6.0		0.02	81.8~96.7	4.4
	0.05	78.1~96.4	9.1		0.05	79.1~93.2	6.9
大豆	0.01	76.2~88.7	5.1	鸡肉	0.01	82.0~94.6	7.4
	0.02	74.5~86.9	3.1		0.02	80.3~88.8	4.1
	0.05	76.0~94.2	8.6		0.05	80.1~97.2	6.3
玉米	0.01	75.7~86.0	6.9	猪肉	0.01	76.0~86.7	5.3
	0.02	73.9~86.8	4.9		0.02	77.1~85.5	3.5
	0.05	76.8~92.3	6.9		0.05	78.9~98.8	6.5
小麦	0.01	75.9~88.2	6.7	腰果	0.01	74.3~87.7	5.5
	0.02	78.3~91.6	3.4		0.02	75.4~89.2	4.9
	0.05	76.7~89.1	7.4		0.05	75.4~92.7	7.8
洋葱	0.01	76.6~93.1	9.4	松茸	0.01	81.5~97.6	8.3
	0.02	82.6~93.7	4.3		0.02	83.1~96.5	4.4
	0.05	80.0~93.2	6.9		0.05	79.3~95.3	6.9

D.2 气相色谱—质谱法检测样品的添加浓度及回收率

见表 D.2。

表 D.2 气相色谱—质谱法检测样品的添加浓度及回收率

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度(RSD) %	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度(RSD) %
花生	0.01	71.5~88.3	8.6	海菜	0.01	79.0~93.7	6.8
	0.02	77.5~94.0	5.9		0.02	76.1~93.5	5.8
	0.05	70.1~90.2	8.3		0.05	81.9~97.8	7.1
大豆	0.01	74.9~85.2	6.9	鸡肉	0.01	80.0~97.7	6.7
	0.02	82.5~90.3	4.7		0.02	84.1~95.5	5.2
	0.05	76.2~96.2	6.7		0.05	79.9~98.8	7.5
玉米	0.01	70.9~85.8	4.4	猪肉	0.01	77.4~89.2	4.6
	0.02	75.9~88.8	4.0		0.02	74.9~86.2	4.6
	0.05	78.1~96.4	6.0		0.05	80.4~94.2	7.5
小麦	0.01	71.3~86.2	4.4	腰果	0.01	76.4~90.2	7.3
	0.02	84.3~92.6	4.1		0.02	77.4~87.2	6.4
	0.05	74.7~90.2	6.8		0.05	77.4~97.9	6.7
洋葱	0.01	82.6~91.1	4.6	松茸	0.01	82.0~96.5	6.8
	0.02	78.6~89.7	5.5		0.02	83.9~100.3	5.8
	0.05	79.0~95.2	8.7		0.05	87.6~101.5	7.1

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
食品中乙草胺残留量的检测方法

GB 23200.57—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 · 4156
定价：24.00 元

版权专有 侵权必究
举报电话：(010) 65005894



GB 23200.57—2016