

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2233—2020
代替 SN/T 2233—2008

出口植物源性食品中甲氰菊酯 残留量的测定

Determination of fenprothrin residue in plant original foods for export

2020-12-30 发布

2021-07-01 实施

中华人民共和国海关总署 发布

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
出口植物源性食品中甲氰菊酯
残留量的测定
SN/T 2233—2020

*

中国海关出版社有限公司出版发行
北京市朝阳区东四环南路甲1号(100023)
编辑部: (010) 65194242-7509
网址 www.customskb.com/book
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 24 千字
2021年6月第一版 2021年6月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155175·2 定价 16.00 元

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则编写。

本文件代替 SN/T 2233—2008《进出口食品中甲氰菊酯残留量检测方法》，并进行修订，与 SN/T 2233—2008 相比，除编辑性修改以外，主要技术变化如下：

——修改了文件名称；

——文件适用范围扩展到番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶。

——增加了气相色谱串联质谱法作为文件准的第一法；原标准的气相色谱法作为第二法；

——修改了前处理方法。

——略去了抽样步骤。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本文件起草单位：中华人民共和国上海海关。

本文件主要起草人：曲栗、杨慧琴、曾静、李优、邓晓军、朱坚。

本文件的历次版本发布情况为：

SN/T 2233—2008。

出口植物源性食品中甲氰菊酯 残留量的测定

1 范围

本文件第一法规定了出口植物源性食品中甲氰菊酯残留量的气相色谱串联质谱测定和确证方法。第二法规定了出口植物源性食品中甲氰菊酯残留量的气相色谱 - 电子捕获检测器 (ECD) 测定方法。

本文件适用于番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶中甲氰菊酯残留量的测定和确证。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

第一法 气相色谱串联质谱法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试样中残留的甲氰菊酯用乙腈或乙腈（含 1% 冰醋酸）提取，分散固相萃取方法净化，采用配有 (EI) 离子源的气相色谱 - 质谱 / 质谱仪进行定量及确证检测，基质标准溶液外标法定量。

5 试剂材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 5.1 乙腈：色谱纯。
- 5.2 正己烷：色谱纯。
- 5.3 丙酮：色谱纯。
- 5.4 冰醋酸。
- 5.5 无水硫酸镁：于 500℃ 马弗炉内烘烤约 4 h，冷却后贮于密闭容器中备用。
- 5.6 氯化钠。
- 5.7 柠檬酸钠。
- 5.8 柠檬酸氢二钠。

SN/T 2233—2020

- 5.9 C₁₈ 吸附剂：40 μm ~ 63 μm。
- 5.10 石墨化炭 (Carbon-GCB) 吸附剂：120 mesh~400 mesh。
- 5.11 乙二胺 -N- 丙基硅烷 (PSA) 吸附剂：40 μm ~ 60 μm。
- 5.12 无水醋酸钠：于 500℃ 马弗炉内烘烤约 4 h，冷却后贮于密闭容器中备用。
- 5.13 乙腈 (含 1% 乙酸)：100mL 乙腈中加入 1mL 乙酸，混匀。
- 5.14 甲氰菊酯标准物质 (Fenprothrin)，纯度均大于 95%。甲氰菊酯的中英文名称、CAS 号、分子式等信息见附录 A 中表 A.1。
- 5.15 甲氰菊酯标准储备液的配制：准确称取适量的标准物质，用乙腈溶解并配制成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液，于 -18℃ 避光保存。
- 5.16 标准中间溶液的配制：各移取上述的标准储备液 1.0 mL 至 100 mL 容量瓶中，用乙腈稀释并定容至刻度，配制成约 10μg/mL 的混合标准中间溶液，于 0℃ ~ 4℃ 避光保存。
- 5.17 有机相针式滤膜：0.22μm。

6 仪器与设备

- 6.1 气相色谱 - 质谱 / 质谱联用仪：配有电子轰击电离源 (EI)。
- 6.2 分析天平：感量分别为 0.1mg 和 0.01g。
- 6.3 涡漩混匀器。
- 6.4 氮吹浓缩仪。
- 6.5 离心机：转速不低于 4000r/min。
- 6.6 磨碎机。
- 6.7 组织搅拌机。
- 6.8 具塞离心管：聚丙烯，15mL 和 50mL。

7 试样的制备与保存

7.1 蔬菜和水果

取代表性样品 500g，取可食用部分经组织搅拌机充分打碎，混匀，装入洁净的容器内，密封，标明标记。

7.2 小麦和茶叶

取代表性样品 500g，用磨碎机将样品全部打碎，混匀；均分成两份试样，分别装入洁净的容器内，密封，标明标记。

7.3 样品的保存

蔬菜和水果于 -18℃ 保存；小麦和茶叶试样于 4℃ 以下保存。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。

8 分析步骤

8.1 提取及净化

8.1.1 蔬菜类、水果类

称取均质好的试样 10 g (精确至 0.01g)，置于 50 mL 离心管中 (较干的蔬菜类要加入 5.0 mL

水), 加入 10 mL 乙腈 (5.1), 涡旋振荡 2 min, 加入 4.0 g 无水硫酸镁 (5.5)、1.0 g 氯化钠 (5.6)、1.0 g 柠檬酸钠 (5.7) 和 0.5 g 柠檬酸氢二钠 (5.8), 剧烈振荡 10 min。而后离心管于 4000 r/min 下离心 5 min, 将 8mL 上层清液转移至 15 mL 离心管中, 依次加入 200 mg PSA (5.11)、200 mg C₁₈ (5.9)、1000 mg 无水硫酸镁 (5.5), 涡旋混合 2 min, 4000 r/min 下离心 5 min, 取上层清液 5mL 氮吹至近干, 用乙腈涡旋残渣并定容至 0.5 mL。经 0.22 μ m 有机微孔滤膜过滤, 供气相色谱 - 质谱 / 质谱仪测定。

8.1.2 谷物类

谷物类试样, 粉碎并混合均匀, 准确称取 2g (精确至 0.01g), 置于 50 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 去离子水, 浸泡 30 min 后, 加入 10 mL 含 1% 乙酸的乙腈溶液 (5.13), 涡旋振荡 2 min, 加入 4.0 g 无水硫酸镁 (5.5)、1.0 g 氯化钠 (5.6)、1.0 g 柠檬酸钠 (5.7) 和 0.5 g 柠檬酸氢二钠 (5.8), 剧烈振荡 10 min。而后离心管于 4000 r/min 下离心 5 min, 将 8mL 上层清液转移至 15 mL 离心管中, 依次加入 400 mg PSA (5.11)、400 mg GCB (5.10)、1200 mg 无水硫酸镁 (5.5), 涡旋混合 2 min, 4000 r/min 下离心 5 min, 取上层清液 5mL 氮吹至近干, 用乙腈涡旋残渣并定容至 1.0 mL。经 0.22 μ m 有机微孔滤膜过滤, 供气相色谱 - 质谱 / 质谱仪测定。

8.1.3 茶叶

茶叶试样, 粉碎并混合均匀, 准确称取 2 g (精确至 0.01g), 置于 50 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 去离子水, 浸泡 30 min 后, 加入 10 mL 含 1% 乙酸的乙腈溶液 (5.13), 涡旋振荡 2 min, 加入 4.0 g 无水硫酸镁 (5.5)、无水醋酸钠 1.0 g (5.12), 剧烈振荡 10 min。而后离心管于 4000 r/min 下离心 5 min, 将 8mL 上层清液转移至 15 mL 离心管中, 依次加入 400 mg PSA (5.11)、400 mg GCB (5.10)、300 mg C₁₈ (5.9)、1200 mg 无水硫酸镁 (5.5), 涡旋混合 2 min, 4000 r/min 下离心 5 min, 取上层清液 5mL 氮吹至近干, 用乙腈涡旋残渣并定容至 1.0 mL。经 0.22 μ m 有机微孔滤膜过滤, 供气相色谱 - 质谱 / 质谱仪测定。

8.1.4 GC-MS/MS 确证参考条件

GC-MS/MS 仪器参考条件如下:

- a) 色谱柱: DB-5MS 毛细管柱, 30 m \times 0.25 mm (内径) \times 0.25 μ m (膜厚) 或相当者;
- b) 柱温: 初始温度 60 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}$ C /min 升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 120 $^{\circ}$ C /min 升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 5 min ;
- c) 进样口: 程序升温进样, 初始温度 70 $^{\circ}$ C, 保持 0.1 min, 以 360 $^{\circ}$ C /min 升温至 280 $^{\circ}$ C ;
- d) 气相色谱 - 质谱 / 质谱接口温度: 290 $^{\circ}$ C ;
- e) 载气: 氦气, 纯度大于等于 99.999% ; 恒流模式; 流速: 1.0 mL / min ;
- f) 进样量: 5.0 μ L ;
- g) 进样方式: 不分流进样;
- h) 离子化源: 电子轰击离子源 (EI 源);
- i) 电离能量: 70 eV ;
- j) 溶剂延迟时间: 6.0 min ;
- k) 扫描方式: 多反应离子监测模式 (MRM), 离子对条件详见附录 A 中表 A.1。

8.1.5 定性测定

在相同实验条件下, 试样中待测物质的保留时间与标准工作溶液中对应的保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内; 在扣除背景后, 被测样品与标准品的质谱图相似, 所选择的全部监测离子全部出现且丰度比也相一致, 其允许偏差不超过表 1 规定的范围时, 则可确定为样品中存在这种药物残留。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20% 至 50%	>10% 至 20%	≤ 10%
允许的相对偏差	± 20%	± 25%	± 30%	± 50%

8.1.6 定量测定

为了减少基质对结果定量的影响，本方法采用阴性样品溶液配制基质匹配的标准工作液，外标法定量，根据样液中被测的甲氰菊酯残留含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内，对标准工作溶液与样液均按照进行等体积参插进样测定。甲氰菊酯的多反应监测色谱图参见附录 B 中图 B.1；甲氰菊酯的总离子流图参见附录 C 中的图 C.1。

8.2 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

9 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式（1）计算样品中甲氰菊酯化合物的含量。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 —— 样品中甲氰菊酯残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- A —— 样液中甲氰菊酯农药残留的峰面积；
- C —— 标准工作溶液中甲氰菊酯残留的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V —— 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
- A_s —— 标准工作溶液中甲氰菊酯残留的峰面积；
- m —— 最终样液所代表的试样量，单位为克（g）。

10 测定低限、回收率

10.1 测定低限

采用本方法对番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶等 16 种基质中甲氰菊酯残留进行测定，气相色谱串联质谱法除小麦、大豆茶叶外各种基质的测定低限均为 0.005 mg/kg、小麦、大豆测定低限为 0.01 mg/kg、茶叶测定低限为 0.05mg/kg。

10.2 回收率

采用本方法对番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶 16 种基质进行添加回收率试验，甲氰菊酯的添加水平和回收率参见附录 D 中表 D.1。

第二法 气相色谱法

11 方法提要

试样中残留的甲氰菊酯用乙腈或乙腈（含 1% 冰醋酸）提取，分散固相萃取方法净化，气相色谱（ECD）测定，基质标准溶液外标法定量。

12 试剂材料

同第 5 部分“试剂材料”。

13 仪器与设备

气相色谱仪，配有电子俘获检测器（ECD）。其余仪器与设备同第 6 部分“仪器与设备”。

14 试样的制备与保存

同第 7 部分“试样的制备与保存”。

15 分析步骤

15.1 提取及净化

提取净化步骤同第 8.1 部分，乙腈定容至 1mL，最后经微孔滤膜过滤的样品，经气相色谱仪测定。

15.1.1 GC-ECD 仪器参考条件

GC-ECD 仪器参考条件如下：

- a) 色谱柱：DB-5 毛细管柱：5% 苯基聚硅氧烷，30 m × 0.32 mm（内径）× 0.25 μm（膜厚）或相当者；
- b) 色谱柱温度：初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 120 ℃/min 升温至 280 ℃，保持 4 min，再以 120 ℃/min 升温至 300 ℃，保持 5 min；
- c) 进样口温度：280 ℃；
- d) 检测器温度：300 ℃；
- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.999%；恒流模式；流速：1.0 mL/min；
- f) 进样量：1.0 μL；
- g) 进样方式：不分流进样。

15.1.2 定量测定

为了减少基质对结果定量的影响，本方法采用阴性样品溶液配制基质匹配的标准工作液，外标法定量，根据样液中被测的甲氰菊酯残留含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内，对标准工作溶液与样液均按照进行等体积参插进样测定。甲氰菊酯标准物质的气相色谱图参见附录 E 中的图 E.1。

15.2 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

16 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式（1）计算样品中甲氰菊酯化合物的含量。计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{A \times C \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X —— 样品中甲氰菊酯残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- A —— 样液中甲氰菊酯农药残留的峰面积；
- C —— 标准工作溶液中甲氰菊酯残留的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V —— 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
- A_s —— 标准工作溶液中甲氰菊酯残留的峰面积；
- m —— 最终样液所代表的试样量，单位为克（g）。

17 测定低限、回收率

17.1 测定低限

采用本方法对番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶等 16 种基质中甲氰菊酯残留进行测定，气相色谱法除茶叶外各种基质的测定低限为 0.010 mg/kg、茶叶的测定低限为 0.05mg/kg。

17.2 回收率

采用本方法对番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶 16 种基质进行添加回收率试验，甲氰菊酯的添加水平和回收率参见附录 E 中表 E.1。

附录 A
(规范性)

甲氰菊酯中英文名称、CAS 号、分子式、保留时间和定量离子、定性离子和碰撞能量

表 A.1 甲氰菊酯中英文名称、CAS 号、分子式、保留时间和定量离子、定性离子和碰撞能量

农药名称	英文名称	CAS 号	化学分子式	分子量	气相色谱法 - 保留时间 (min)	气相色谱串联质谱 / 质谱法 - 保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)
甲氰菊酯	Fenpropathrin	64257-84-7	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349.42	7.718	8.791	181	152*	35
								127	25
注：“*”为定量离子。									

附录 B
(资料性)

甲氰菊酯标准物质的气相色谱 - 质谱 / 质谱多反应监测 (MRM) 图

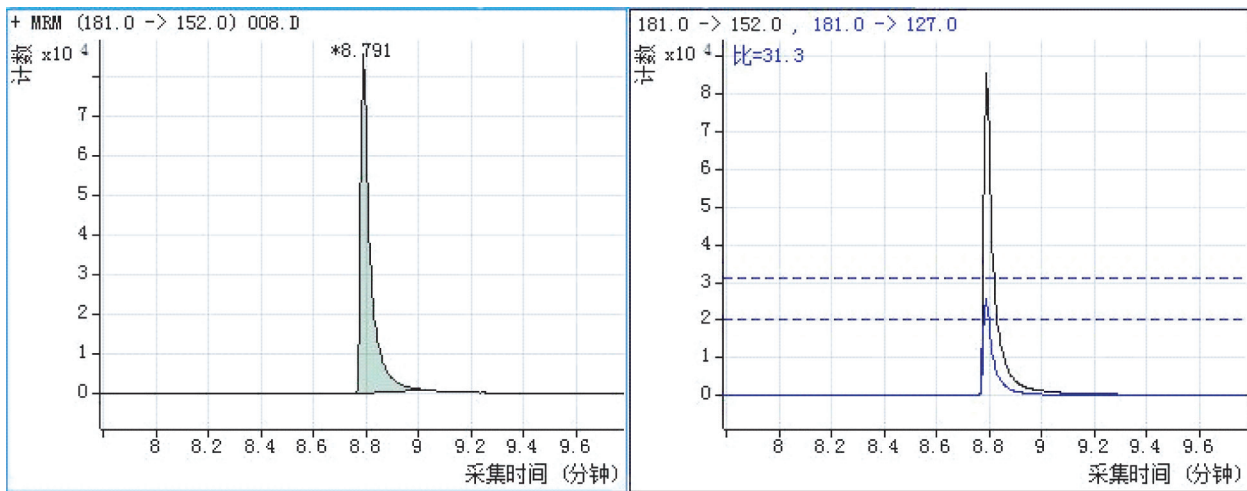


图 B.1 甲氰菊酯标准物质的气相色谱 - 质谱 / 质谱多反应监测 (MRM) 图

附录 C
(资料性)

甲氰菊酯标准品的气相色谱 - 质谱 / 质谱总离子流色谱图

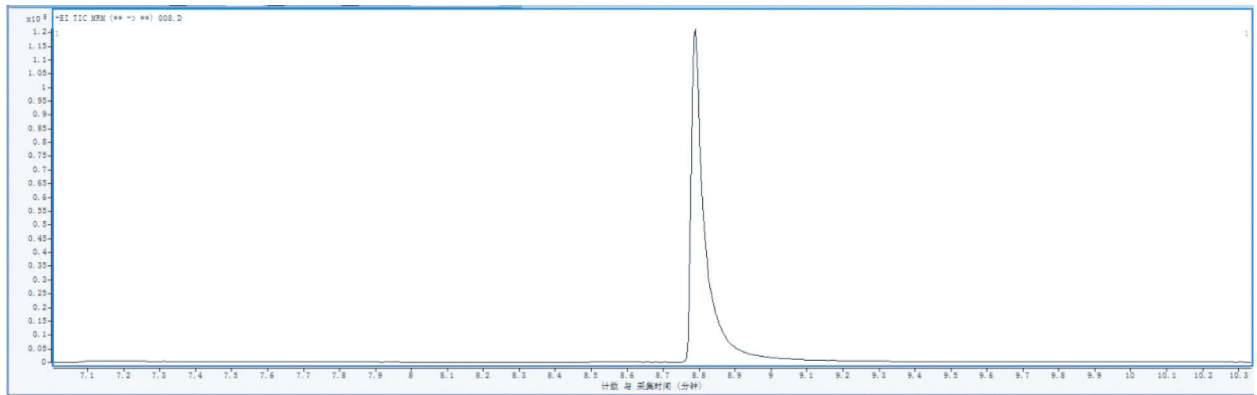


图 C.1 甲氰菊酯标准品的气相色谱 - 质谱 / 质谱总离子流色谱图

附录 D
(资料性)

甲氰菊酯在番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶中的添加回收率范围

表 D.1 甲氰菊酯在番茄、胡萝卜、甜椒、紫甘蓝、菠菜、韭菜、芹菜、大白菜、茄子、苹果、柑橘、葡萄、蘑菇、小麦、大豆和茶叶中的添加回收率范围

样品基质	气相色谱串联质谱法		气相色谱法	
	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
番茄	0.005	84.3 ~ 88.4	0.01	74.0 ~ 79.3
	0.05	89.6 ~ 93.3	0.05	87.2 ~ 89.3
	5.00	91.3 ~ 101.3	5.00	98.3 ~ 103.4
胡萝卜	0.005	80.2 ~ 86.1	0.01	74.3 ~ 76.4
	0.05	81.2 ~ 88.3	0.05	86.2 ~ 88.3
	5.00	92.1 ~ 106.1	5.00	93.1 ~ 103.6
甜椒	0.005	82.0 ~ 84.9	0.01	71.8 ~ 71.3
	0.05	81.1 ~ 83.1	0.05	82.5 ~ 93.0
	5.00	98.5 ~ 102.7	5.00	99.1 ~ 101.1
紫甘蓝	0.005	82.0 ~ 92.0	0.01	72.2 ~ 75.6
	0.05	80.7 ~ 96.2	0.05	81.2 ~ 96.1
	5.00	97.4 ~ 100.4	5.00	95.5 ~ 101.5
菠菜	0.005	81.8 ~ 90.9	0.01	74.2 ~ 78.0
	0.05	82.1 ~ 95.7	0.05	80.5 ~ 82.4
	5.00	85.3 ~ 101.4	5.00	93.3 ~ 101.1
韭菜	0.005	85.3 ~ 91.4	0.01	76.6 ~ 79.7
	0.05	86.6 ~ 93.7	0.05	88.4 ~ 91.3
	5.00	87.6 ~ 102.8	5.00	96.3 ~ 100.5
芹菜	0.005	80.3 ~ 84.5	0.01	74.9 ~ 81.2
	0.05	84.5 ~ 91.6	0.05	81.3 ~ 96.4
	5.00	95.2 ~ 99.3	5.00	91.5 ~ 95.6
大白菜	0.005	81.2 ~ 90.1	0.01	75.0 ~ 81.0
	0.05	84.6 ~ 91.3	0.05	85.3 ~ 89.4
	5.00	92.8 ~ 101.5	5.00	96.5 ~ 99.6

表 D.1 (续)

样品基质	气相色谱串联质谱法		气相色谱法	
	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
茄子	0.005	86.1 ~ 91.7	0.01	73.8 ~ 82.3
	0.05	81.3 ~ 95.8	0.05	86.5 ~ 97.0
	5.00	96.5 ~ 99.4	5.00	98.1 ~ 105.1
苹果	0.005	85.9 ~ 91.1	0.01	72.2 ~ 89.0
	0.05	86.3 ~ 96.1	0.05	80.5 ~ 84.4
	5.00	92.5 ~ 98.7	5.00	96.3 ~ 105.6
柑橘	0.005	80.6 ~ 85.7	0.01	71.0 ~ 85.5
	0.05	89.4 ~ 94.2	0.05	82.5 ~ 90.7
	5.00	92.3 ~ 100.2	5.00	90.4 ~ 102.4
葡萄	0.005	80.4 ~ 85.6	0.01	76.6 ~ 81.7
	0.05	80.5 ~ 99.1	0.05	88.4 ~ 91.3
	5.00	99.8 ~ 102.9	5.00	96.3 ~ 100.5
蘑菇	0.005	80.6 ~ 85.7	0.01	74.1 ~ 89.2
	0.05	89.4 ~ 94.2	0.05	89.5 ~ 91.7
	5.00	92.3 ~ 100.2	5.00	95.5 ~ 98.9
小麦	0.01	83.0 ~ 85.0	0.01	76.3 ~ 82.1
	0.05	82.3 ~ 91.4	0.05	87.2 ~ 95.5
	5.00	89.5 ~ 98.3	5.00	95.3 ~ 103
大豆	0.01	81.2 ~ 82.9	0.01	72.5 ~ 89.4
	0.05	82.6 ~ 88.6	0.05	82.4 ~ 91.3
	5.00	99.8 ~ 101.6	5.00	96.5 ~ 101.5
茶叶	0.05	80.8~86.2	0.05	76.1 ~101.4
	0.25	86.4~ 98.7	0.25	77.2 ~ 89.7
	25.0	90.6~ 97.9	25.0	90.5~102.8

附录 E
(资料性)
甲氰菊酯标准物质的气相色谱图

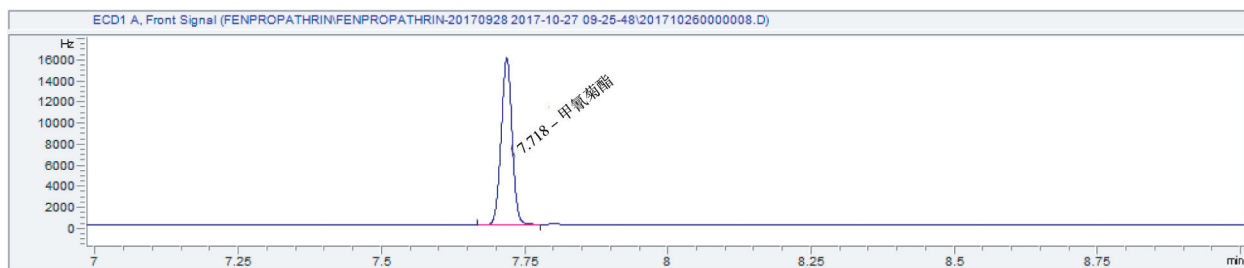


图 E.1 甲氰菊酯标准物质的气相色谱图



SN/T 2233-2020

书号: 155175 · 3
定价: 14.00 元