

ICS 67.050
X 04



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0337—2019
代替 SN 0037—1995

出口植物源性食品中克百威及其代谢物 残留量的测定 液相色谱-质谱 / 质谱法

Determination of carbofuran and its metabolite residues in plant-derived
food for export
——HPLC-MS/MS method

2019-12-27 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国海关总署

发布

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 0337—95《出口水果和蔬菜中克百威残留量检验方法》

本标准与 SN 0337—95 相比，主要技术性变化如下：

——标准名称由《出口水果和蔬菜中克百威残留量检验方法》修改为《出口植物源性食品中克百威及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》；

——增加了克百威代谢物 3-羟基克百威的检测；

——扩大了标准检测的适用范围；

——删减了抽样部分；

——改进了样品前处理技术；

——仪器方法由气相色谱法变更为液相色谱-质谱/质谱法。

——降低了定量限，针对不同样品基质给出了克百威及其代谢物的添加回收率范围。

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。

本标准由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：李晓娟、吴玉平、张洋、施鹏斐、王超、李淑娟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SN 0337—1995。

出口植物源性食品中克百威及其代谢物残留量的测定

液相色谱 – 质谱 / 质谱法

1 范围

本标准规定了出口植物源性食品中克百威及其代谢物 3- 羟基克百威残留量的测定方法。

本标准适用于大米、小麦、大豆、花生、洋葱、油菜、菠菜、番茄、黄瓜、马铃薯、橙子、苹果、香蕉和茶叶中克百威及其代谢物 3- 羟基克百威残留量的检测和确证。

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/T 2763—2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

试样加酸化乙腈振荡提取，经 QuEChERS 方法对提取液进行净化，采用液相色谱-质谱/质谱法测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，所有试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈：色谱纯。

4.2 甲酸：色谱纯。

4.3 乙酸。

4.4 氯化钠。

4.5 无水硫酸镁。

4.6 乙二胺 -N- 丙基硅烷化硅胶（PSA）：40 μm ~ 60 μm 。

4.7 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：40 μm ~ 60 μm 。

4.8 石墨化炭黑（GCB）：40 μm ~ 120 μm 。

4.9 0.5% 乙酸 – 乙腈溶液：准确量取 2.5 mL 乙酸于 500 mL 容量瓶中，加入乙腈（4.1）定容，混匀。

4.10 0.5% 甲酸溶液：准确量取 2.5 mL 甲酸于 500 mL 容量瓶中，加入一级水定容，混匀。

4.11 0.1% 甲酸溶液：准确量取 0.5 mL 甲酸于 500 mL 容量瓶中，加入一级水定容，混匀。

4.12 乙腈 – 水溶液（30+70, 体积比）：取 30 mL 乙腈（4.1）和 70 mL 一级水混合均匀。

4.13 0.1% 甲酸 – 乙腈溶液：准确量取 0.5 mL 甲酸于 500 mL 容量瓶中，加入乙腈（4.2）定容，混匀。

4.14 克百威标准物质：C₁₂H₁₅NO₃，CAS 号：1563-66-2，纯度大于等于 90%。

4.15 3- 羟基克百威标准品：C₁₂H₁₅NO₄，CAS 号：16655-82-6，纯度大于等于 90%。

4.16 克百威标准储备液：准确称取 10 mg（精确至 0.1mg）克百威标准品于 10 mL 容量瓶中，用乙腈

(4.2) 溶解并定容, 配制成浓度约为 1 mg/mL 的标准储备液, 于 0℃ ~ 4℃ 冰箱内避光保存。

4.17 3-羟基克百威标准储备液: 准确称取 10 mg (精确至 0.1mg) 克百威标准品于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈 (4.1) 溶解并定容, 配制成浓度约为 1 mg/mL 的标准储备液, 于 0℃ ~ 4℃ 冰箱内避光保存。

4.18 克百威标准中间液: 准确吸取适当体积的克百威标准储备液, 用乙腈 (4.1) 配制成浓度为 10.0 mg/L 的标准中间液, 于 0℃ ~ 4℃ 冰箱内避光保存。

4.19 3-羟基克百威标准中间液: 准确吸取适当体积的 3-羟基克百威标准储备液, 用乙腈 (4.1) 配制成浓度为 10.0 mg/L 的标准中间液, 于 0℃ ~ 4℃ 冰箱内避光保存。

4.20 克百威和 3-羟基克百威混合标准工作液: 取适量的克百威标准中间液 (4.18) 和 3-羟基克百威 (4.19) 标准中间液, 用乙腈 - 水溶液 (4.12) 配制成标准工作液, 该工作液需用现配。

5 仪器设备

5.1 液相色谱-质谱/质谱仪: 配有电喷雾离子源 (ESI)。

5.2 电子天平: 感量 0.01 mg 和 0.01 g。

5.3 振荡器。

5.4 漩涡混合器。

5.5 离心机: 最高转速不低于 10 000 r/min。

5.6 氮吹浓缩仪。

5.7 高速离心管: 规格为 50 mL 和 5 mL。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

粮谷、油料及茶叶类样品: 取代表性样品约 500 g, 用粉碎机全部粉碎并通过 20 目筛; 水果及蔬菜类样品: 取代表性样品约 500 g, 用匀浆机或组织捣碎机均质。样品制备后分别装入洁净的盛样瓶内, 密封并标明标记。

6.2 试样保存

粮谷、油料及茶叶类试样于 0℃ ~ 4℃ 保存; 水果及蔬菜类试样于 -18℃ 以下冷冻保存。在抽样及制样的过程中, 应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜和水果类: 称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 0.5% 乙酸 - 乙腈溶液 (4.9), 涡旋混匀后振荡提取 30 min, 加入约 2 g 氯化钠和约 2 g 无水硫酸镁, 涡旋混匀, 20 000 r/min 条件下离心 3 min, 取上清液待净化。

7.1.2 粮谷、油料类和茶叶类: 称取 2 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 0.5% 乙酸溶液 (4.10), 涡旋混匀静置 30 min, 加入 10 mL 0.5% 乙酸 - 乙腈溶液 (4.9), 涡旋混匀后振荡提取 30 min, 加入约 2 g 氯化钠和约 2 g 无水硫酸镁, 涡旋混匀, 于 10 000 r/min 条件下离心 3 min, 取上清液待净化。

7.2 净化

准确称取 250 mg 无水硫酸镁、100 mg PSA、100 mg C18 和 50 mg GCB 净化材料加入 5 mL 高速

离心管中。准确移取 2 mL 上清液 (7.1) 加入 5 mL 高速离心管中, 涡旋混匀, 于 10 000 r/min 离心 3 min, 取 1 mL 上清液置于玻璃管中, 于 40 °C 下氮气吹至近干, 再加入 1.0 mL 乙腈-水溶液 (4.12) 充分溶解定容, 过 0.2 μ m 尼龙滤膜, 待 LC-MS/MS 测定。

7.3 液相色谱-质谱/质谱测定

7.3.1 液相色谱条件

7.3.1.1 色谱柱: C₁₈, 100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μ m, 或性能相当者。

7.3.1.2 柱温: 45 °C。

7.3.1.3 进样量: 5 μ L。

7.3.1.4 流动相及梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 /min	流速 /mL/min	流动相 A/% (0.1% 甲酸-乙腈)	流动相 B/% (0.1% 甲酸溶液)
0.00	0.4	5.0	95.0
0.50	0.4	5.0	95.0
2.00	0.4	95.0	5.0
3.00	0.4	95.0	5.0
3.50	0.4	5.0	95.0

7.3.2 质谱条件

仪器质谱条件参见附录 A。

7.3.3 定性测定

按照 7.3.1 的条件测定标准溶液及样液, 如果样液与标准溶液质量色谱峰保留时间相差不超过 $\pm 2.5\%$, 在扣除背景后的质谱图中, 所选择的监测离子全部出现, 且定性离子的相对丰度 (用相对于最强离子丰度的强度百分比表示) 与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致, 相对丰度允许偏差不超过表 2 规定的范围, 则可判断样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度最大容许误差

相对离子离子 (基峰)	>50	20 ~ 50	10 ~ 20	≤ 10
允许的相对偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

7.3.4 定量测定

在 7.3.1 仪器最佳工作状态下, 对标准工作溶液进样, 以待测物色谱峰峰面积为纵坐标, 标准工作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线, 用标准工作曲线对样品进行定量, 样品溶液中待测物的响应值应在仪器测定的线性范围内; 如果超出线性范围, 应进行适当稀释后进样测定。在上述色谱条件下, 克百威和 3-羟基克百威的保留时间分别约为 2.2 min 和 1.9 min, 克百威和 3-羟基克百威标准品的选

择离子色谱图参见附录 B 中的图 B.1 和图 B.2。

7.4 空白试验

除不加试样外，均按上述 7.1 ~ 7.3 步骤进行。

8 结果计算和表述

液相色谱-质谱/质谱测定采用标准曲线法定量，按式（1）分别计算试样中克百威和 3- 羟基克百威的残留量：

$$X = \frac{c}{f} \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X —— 试样中克百威和 3- 羟基克百威残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- c —— 从标准工作曲线得到的试样溶液中被测组分的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；
- f —— 稀释倍数；
- V —— 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
- m —— 试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值。

克百威在 GB 2763—2016 中定义的残留物为克百威及 3- 羟基克百威之和，以克百威表示。因此按式（2）计算试样中克百威的总残留量：

$$X_{\text{总}} = X_{\text{克百威}} + X_{\text{3-羟基克百威}} \times 0.93 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $X_{\text{总}}$ —— 试样中以克百威表示的总残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- $X_{\text{克百威}}$ —— 试样中克百威的残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- $X_{\text{3-羟基克百威}}$ —— 试样中 3- 羟基克百威的残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- 0.93 —— 3- 羟基克百威换算为克百威的系数。

9 定量限与回收率

9.1 定量限

液相色谱-质谱/质谱检测方法对大米、小麦、大豆、花生、洋葱、油菜、菠菜、番茄、黄瓜、马铃薯、橙子、苹果、香蕉和茶叶中克百威和 3- 羟基克百威的定量限均为 0.005 mg/kg。

9.2 添加浓度和回收率

回收率数据参见附录 C。

附录 A
(资料性附录)
质谱/质谱参考条件

- A.1 电离方式: ESI+。
A.2 毛细管电压: 3.0 kV。
A.3 源温度: 150 ℃。
A.4 去溶剂温度: 450 ℃。
A.5 锥孔气流: 氮气, 40 L/h。
A.6 碰撞气: 氩气。
A.7 监测模式: 多反应监测 (MRM)。
A.8 多反应监测离子对、锥孔电压和碰撞能量见表 A.1。

表 A.1 监测离子对、锥孔电压和碰撞能量

化合物	英文名称	母离子	子离子	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV	驻留时间
克百威	carbofuran	222.1	123.0*	20	21	AUTO
			165.1	20	16	AUTO
3- 羟基克百威	carbofuran-3-hydroxy	238.0	181.0*	25	10	AUTO
			163.0	25	16	AUTO
注：对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。						

附录 B
(资料性附录)
标准物质色谱图

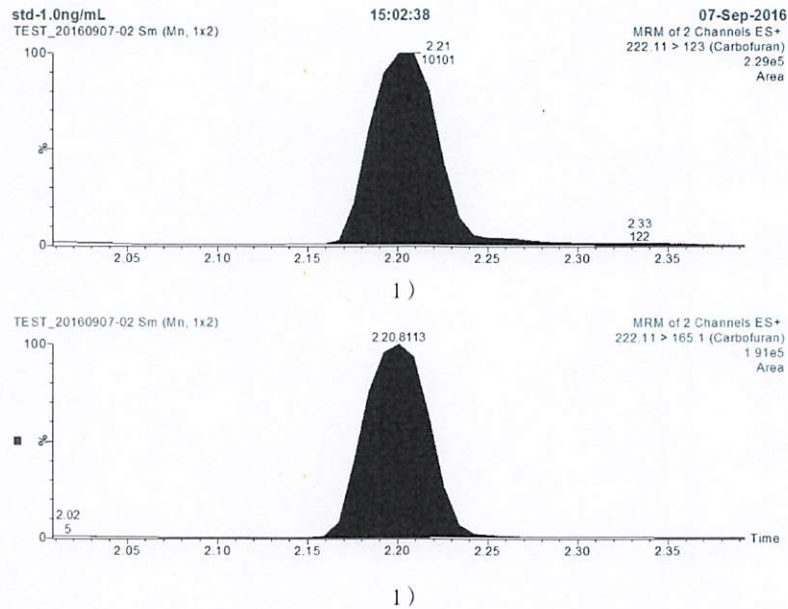


图 B.1 克百威 1.0 ng/mL 标准溶液质谱图

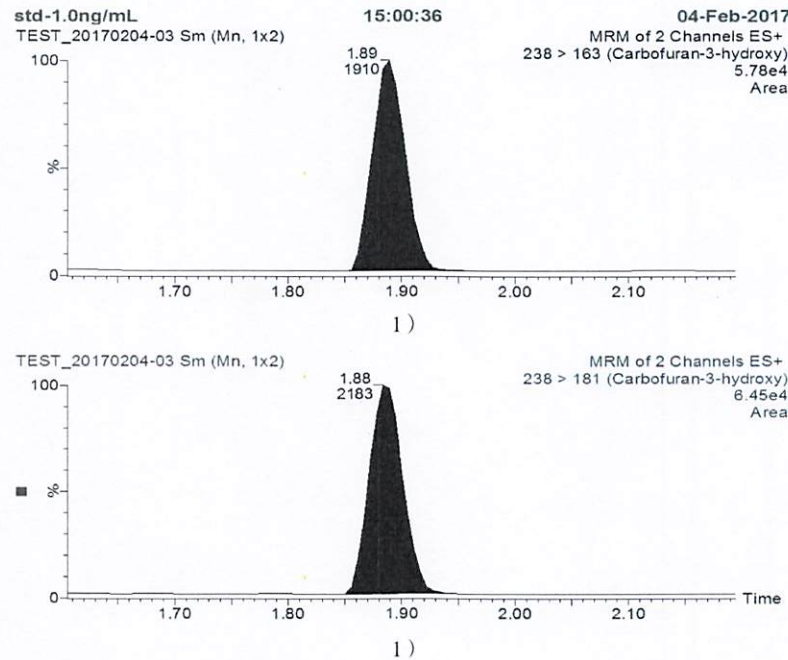


图 B.2 3-羟基克百威 1.0 ng/mL 标准溶液质谱图

附 录 C
(资料性附录)
添加回收率

表 C.1 不同基质中克百威添加水平及回收率范围

基质名称	添加浓度 /(mg/kg)	回收率范围 /%
大米	0.005	72 ~ 83
	0.01	77 ~ 87
	0.1	83 ~ 89
	0.5	81 ~ 84
小麦	0.005	69 ~ 85
	0.01	70 ~ 75
	0.1	71 ~ 92
	0.5	72 ~ 95
大豆	0.005	62 ~ 90
	0.01	71 ~ 78
	0.1	74 ~ 88
	0.5	72 ~ 94
花生	0.005	66 ~ 87
	0.01	97 ~ 108
	0.1	91 ~ 104
	0.5	83 ~ 97
洋葱	0.005	77 ~ 116
	0.01	65 ~ 88
	0.1	76 ~ 88
	0.5	77 ~ 83
	1.0	81 ~ 101
油菜	0.005	62 ~ 105
	0.01	73 ~ 76
	0.1	73 ~ 93
	0.5	99 ~ 108
菠菜	0.005	71 ~ 106
	0.01	73 ~ 78

表 C.1 续

基质名称	添加浓度 /(mg/kg)	回收率范围 /%
菠菜	0.1	80 ~ 87
	0.5	97 ~ 107
番茄	0.005	63 ~ 108
	0.01	74 ~ 77
	0.1	75 ~ 95
	0.5	98 ~ 104
黄瓜	0.005	78 ~ 99
	0.01	65 ~ 78
	0.1	76 ~ 86
	0.5	98 ~ 111
马铃薯	0.005	67 ~ 93
	0.01	65 ~ 80
	0.1	74 ~ 94
	0.5	97 ~ 105
橙子	0.005	70 ~ 85
	0.01	70 ~ 91
	0.1	72 ~ 92
	0.5	92 ~ 98
苹果	0.005	62 ~ 91
	0.01	77 ~ 85
	0.1	76 ~ 83
	0.5	103 ~ 114
香蕉	0.005	63 ~ 90
	0.01	74 ~ 86
	0.1	82 ~ 95
	0.5	80 ~ 104
茶叶	0.005	61 ~ 90
	0.01	76 ~ 108
	0.1	90 ~ 107
	0.5	79 ~ 98

表 C.2 不同基质中 3-羟基克百威添加水平及回收率范围

基质名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
大米	0.005	64 ~ 86
	0.01	85 ~ 96
	0.1	85 ~ 98
	0.5	74 ~ 96
小麦	0.005	69 ~ 85
	0.01	71 ~ 75
	0.1	76 ~ 99
	0.5	72 ~ 93
大豆	0.005	62 ~ 90
	0.01	88 ~ 119
	0.1	101 ~ 115
	0.5	87 ~ 96
花生	0.005	66 ~ 87
	0.01	99 ~ 115
	0.1	105 ~ 115
	0.5	74 ~ 86
洋葱	0.005	77 ~ 116
	0.01	71 ~ 75
	0.1	70 ~ 91
	0.5	93 ~ 116
	1.0	77 ~ 101
油菜	0.005	62 ~ 105
	0.01	78 ~ 88
	0.1	74 ~ 93
	0.5	92 ~ 115
菠菜	0.005	71 ~ 106
	0.01	91 ~ 102
	0.1	83 ~ 91
	0.5	92 ~ 113
番茄	0.005	63 ~ 108
	0.01	83 ~ 91

表 C.2 续

基质名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
番茄	0.1	76 ~ 95
	0.5	91 ~ 116
黄瓜	0.005	78 ~ 99
	0.01	81 ~ 96
	0.1	79 ~ 85
	0.5	98 ~ 113
马铃薯	0.005	67 ~ 93
	0.01	85 ~ 94
	0.1	76 ~ 97
	0.5	96 ~ 116
橙子	0.005	66 ~ 90
	0.01	79 ~ 87
	0.1	73 ~ 93
	0.5	94 ~ 115
苹果	0.005	62 ~ 91
	0.01	77 ~ 88
	0.1	77 ~ 96
	0.5	92 ~ 112
香蕉	0.005	74 ~ 90
	0.01	75 ~ 91
	0.1	71 ~ 93
	0.5	81 ~ 93
茶叶	0.005	61 ~ 90
	0.01	91 ~ 112
	0.1	95 ~ 112
	0.5	71 ~ 91



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克百威及其代谢物
残留量的测定 液相色谱－质谱 / 质谱法
SN/T 0337—2019

*

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) 65194257
网址 www.hgcb.com.cn; www.customskb.com/book

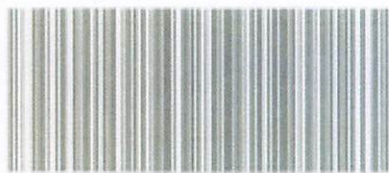
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2020 年 月第一版 2020 年 月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155175 · 157 定价: 18.00 元



SN/T 0337—2019