

ICS 67.050
CCS X04



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0693—2019

出口植物源性食品中烯虫酯残留量的测定

Determination of methoprene residues in plant food for export

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 0693—1997《出口粮谷中烯虫酯残留量检验方法》

本标准与 SN 0693—1997 相比，主要技术性变化如下：

——标准名称由《出口粮谷中烯虫酯残留量检验方法》修改为《出口植物源性食品中烯虫酯残留量测定》；

——删减了抽样部分；

——增加了气相色谱—质谱法，作为第一法。该法与 SN 0693—1997 相比扩大标准检测的适用范围，改进了样品前处理技术，降低了定量限。

——原 SN 0693—1997 作为本标准的第二法，即液相色谱—紫外检测器法。

——降低了定量限，并针对不同检测对象，给出了不同基质中烯虫酯多个添加水平的回收率范围。

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：吴玉平、李淑娟、张洋、李晓娟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SN 0693—1997。

出口植物源性食品中烯虫酯残留量的测定

1 范围

本标准第一法规定了出口植物源性食品中烯虫酯残留量的气相色谱-质谱测定方法。第二法规定了粮谷中烯虫酯的残留量的液相色谱测定方法

本标准第一法适用于大米、小麦、玉米、橙子、葡萄、番茄、马铃薯、菠菜、蘑菇、花生和茶叶中烯虫酯残留量的测定和确证。第二法适用于糙米中烯虫酯残留量的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和实验方法

第一法 气相色谱-质谱法

3 原理

试样加乙腈振荡提取，经固相萃取法对提取液进行净化，采用气相色谱-质谱法检测，保留时间和选择离子定性，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。
- 4.2 甲苯：色谱纯。
- 4.3 正己烷：色谱纯。
- 4.4 丙酮：色谱纯。
- 4.5 氯化钠。
- 4.6 无水硫酸钠：650 °C 灼烧 4 h，贮于干燥器中，冷却后备用。
- 4.7 丙酮-正己烷溶液（3+7，v/v）：量取 60 mL 丙酮和 140 mL 正己烷，混匀。
- 4.8 乙腈-甲苯溶液（3+1，v/v）：量取 60 mL 乙腈和 20 mL 甲苯，混匀。
- 4.9 烯虫酯标准物质（methoprene）： $C_{19}H_{34}O_3$ ，CAS NO.40596-69-8，纯度大于等于 99%。
- 4.10 烯虫酯标准储备液：准确称取 10 mg（精确至 0.1mg）烯虫酯标准品于 10 mL 容量瓶中，用丙酮溶解并定容至刻度，配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液，于 0 °C~4 °C 冰箱内避光保存。
- 4.11 烯虫酯标准中间液：准确吸取适当体积的烯虫酯标准储备液，用丙酮配制成浓度为 10.0 mg/L 的标准中间液，于 0 °C~4 °C 冰箱内避光保存。
- 4.12 烯虫酯标准工作液：将烯虫酯标准中间液用正己烷配制成标准工作液，该工作液需现用现配。
- 4.13 中性氧化铝固相萃取柱：1000 mg，6 mL，或相当者。

4.14 石墨化碳固相萃取柱：250 mg，6 mL，或相当者。

4.15 TPT 固相萃取柱¹⁾：2000 mg，12 mL，或相当者。

5 仪器设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

5.2 电子天平：感量 0.01 mg 和 0.01 g。

5.3 漩涡混合器。

5.4 振荡器。

5.5 离心机：最高转速不低于 5000 r/min。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 氮吹浓缩仪。

5.8 低速离心管：50 mL，带盖。

5.9 鸡心瓶。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

粮谷、坚果类及茶叶样品：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、蔬菜及蘑菇类样品：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、坚果及茶叶类试样于 0℃~4℃ 保存，蔬果、蘑菇类试样于 -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 蔬果、蘑菇类：称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 乙腈（4.1）和 5 g 氯化钠（4.5），振荡提取 30 min，将样品管于 5000 r/min 条件下离心 5 min。吸取上清液经无水硫酸钠（4.6）过滤后收集于鸡心瓶中，向残渣中再加 20 mL 乙腈（4.1）重复上述提取步骤，合并上清液。将提取液置于 40℃ 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干，再用 2 mL 正己烷（4.3）溶解残渣，待净化。

7.1.2 粮谷、坚果类：称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 水浸泡 30 min，加入 20 mL 乙腈（4.1）和 5 g 氯化钠（4.5），振荡提取 30 min，将样品管于 5000 r/min 条件下离心 5 min。吸取上清液经无水硫酸钠（4.6）过滤后收集于鸡心瓶中，向残渣中再加 20 mL 乙腈（4.1）重复上述步骤，合并上清液。将提取液置于 40℃ 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干，再用 2 mL 正己烷（4.3）溶解残渣，待净化。

7.1.3 茶叶：称取 2 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 5 mL 水浸润 30 min，加入

1) TPT 固相萃取柱是 Agela 公司产品的商品名称，给出这一信息是为了方便本标准的使用者，并不是表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果，则可使用这些等效产品。

20 mL 乙腈 (4.1) 和 5 g 氯化钠 (4.5), 振荡提取 30 min, 将样品管于 5000 r/min 条件下离心 5 min。吸取上清液经无水硫酸钠 (4.6) 过滤后收集于鸡心瓶中, 向残渣中再加 20 mL 乙腈 (4.1) 重复上述步骤, 合并上清液。将提取液置于 40 °C 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干, 再用 2 mL 正己烷 (4.3) 溶解残渣, 待净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬果类和粮谷类: 将石墨化碳柱 (4.14) 串接在中性氧化铝柱 (4.13) 上端, 依次用 5 mL 丙酮-正己烷溶液 (4.7) 和 5 mL 正己烷 (4.3) 以 1 mL/min 的流速活化。将待净化液转移至串联固相萃取柱中上样, 弃去流出液; 再用 2.5 mL 丙酮-正己烷溶液 (4.7) 洗涤鸡心瓶, 并将洗涤液转移至固相萃取柱中, 收集洗脱液, 重复上述洗脱操作三次, 注意在洗脱过程中应始终保持柱子不干涸。收集洗脱液于 40 °C 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干, 用正己烷 (4.3) 定容至 1.0 mL, 供 GC-MS 测定。

7.2.2 茶叶: 向 TPT 固相萃取柱 (4.15) 上加入无水硫酸钠 (高度约为 2 cm), 先用 10 mL 乙腈-甲苯溶液 (4.8) 以 1 mL/min 的流速活化。将待净化液转移至固相萃取柱中上样, 再用 2.5 mL 乙腈-甲苯溶液 (4.8) 洗涤鸡心瓶, 并将洗涤液转移至固相萃取柱中, 并开始收集洗脱液, 重复上述洗涤洗脱操作三次, 最后用 5 mL 乙腈-甲苯溶液 (4.8) 洗脱。收集全部洗脱液于 40 °C 水浴条件下旋转蒸发浓缩至近干, 用正己烷 (4.3) 定容至 1.0 mL, 供 GC-MS 测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱条件

7.3.1.1 色谱柱: HP-5 ms, 30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 或性能相当者。

7.3.1.2 柱箱升温程序: 50 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 升温至 280 °C 保持 5 min。

7.3.1.3 进样口温度: 250 °C。

7.3.1.4 GC-MS 接口温度: 280 °C。

7.3.1.5 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%, 恒流模式; 流速: 1.0 mL/min。

7.3.1.6 进样方式: 无分流进样。

7.3.1.7 进样量: 2 μL。

7.3.1.8 离子源温度: 230 °C ;

7.3.1.9 四级杆温度: 150 °C ;

7.3.1.10 测定方式: 选择离子检测方式 (SIM);

7.3.1.11 监测离子 (m/z): 153, 191 (定量离子), 278。

7.3.2 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的质量色谱峰保留时间相差不超过 ±0.5%; 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 (m/z 153 : m/z 191 : m/z 278 = 100 : 87 : 26), 相对丰度允许偏差不超过表 1 规定的范围, 则可判定样品中存在对应的被测物。

表 1 定性确证时相对离子丰度最大容许误差

相对离子丰度 (基峰) %	> 50	> 20~50	> 10~20	≤ 10
允许的相对偏差 %	± 10	± 15	± 20	± 50

7.3.3 定量确证

在 7.3.1~7.3.2 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中被测物色谱峰进行定量, 样品溶液中被测物色谱峰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, 烯虫酯的保留时间约为 19.0 min, 烯虫酯标准品的选择离子色谱图参见附录 A 中的图 A.1。

7.4 空白试验

除不加试样外, 均按 7.1~7.3 步骤进行。

8 结果计算和表述

气相色谱-质谱测定采用标准曲线法定量, 按式 (1) 计算试样中烯虫酯的残留量:

$$X = C \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中烯虫酯残留量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

C ——标准工作液中烯虫酯的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

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)。

9 定量限与回收率

9.1 定量限

气相色谱-质谱检测方法对大米、小麦、玉米、橙子、葡萄、番茄、马铃薯、菠菜、蘑菇和花生中烯虫酯的定量限为 0.01 mg/kg, 茶叶中烯虫酯的定量限为 0.025 mg/kg。

9.2 添加浓度和回收率

回收率数据参见附录 B。

第二法 液相色谱法

10 原理

用丙酮提取试样中烯虫酯残留, 提取液经浓缩后, 用正己烷溶液溶解, 然后过活性炭+中性氧化铝柱净化, 用丙酮-正己烷 (3+7, v/v) 洗脱, 洗脱液经浓缩后用甲醇定容。溶液用配有紫外检测器的液相色谱仪测定, 外标法定量。

11 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。

- 11.1 丙酮。
- 11.2 正己烷。
- 11.3 无水硫酸钠：经丙酮洗涤后，烘干器中备用。
- 11.4 活性炭：色层分析用，经丙酮洗涤后烘干备用。
- 11.5 中性氧化铝：60目~100目，层析用。经659℃灼烧4h，放干燥器内保存。使用时加5%水降活。
- 11.6 丙酮-正己烷溶液（3+7，v/v）：取300mL丙酮，用正己烷稀释至1000mL。
- 11.7 甲醇：色谱纯。
- 11.8 乙腈：色谱纯。
- 11.9 烯虫酯标准物质（methoprene）：C₁₉H₃₄O₃，CAS NO.40596-69-8，纯度≥99%。
- 11.10 烯虫酯标准储备液：准确称取10mg（精确至0.1mg）烯虫酯标准品于10mL容量瓶中，用丙酮溶解并定容至，配制成浓度为1mg/mL的标准储备液，于0℃~4℃冰箱内避光保存。
- 11.11 烯虫酯标准中间液：准确吸取适当体积的烯虫酯标准储备液，用丙酮配制成浓度为10.0mg/L的标准中间液，于0℃~4℃冰箱内避光保存。
- 11.12 烯虫酯标准工作液：将烯虫酯标准中间液用正己烷配制成标准工作液，该工作液需用现配。

12 仪器设备

- 12.1 液相色谱仪：配有紫外检测器。
- 12.2 微量注射器：50μL。
- 12.3 旋转蒸发器。
- 12.4 粉碎机。
- 12.5 振荡器。
- 12.6 净化柱：300mm×10mm（内径）玻璃柱，柱底填约0.5cm高的脱脂棉，依次干法装入约3cm高的无水硫酸钠、5g中性氧化铝、1g活性炭，上填约3cm高的无水硫酸钠。

13 试样制备与保存

13.1 试样制备

粮谷取代表性样品约500g，用粉碎机全部粉碎并通过20目筛。样品制备后分别装入洁净的盛样瓶内，密封并标明标记。

13.2 试样保存

粮谷试样于0℃~4℃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。

14 测定步骤

14.1 提取

称取20g试样（精确至0.1g），放入锥形瓶中，加入丙酮（11.1）20mL，于振荡器上振荡30min，混合物经漏斗抽滤。残渣及滤器用约40mL丙酮（11.1）洗涤，过滤。合并提取液及洗涤液，在40℃旋转浓缩至近干，用氮气吹干，用正己烷（11.2）定容至20mL。

14.2 净化

先用 25 mL 正己烷 (11.2) 活化净化柱 (12.6), 准确移入上述正己烷提取液 5 mL 于净化柱 (12.6), 用 10 mL 正己烷第一次淋洗, 再用 10 mL 丙酮 - 正己烷 (11.6) 淋洗 (应该也是淋洗), 弃去流出液。然后用 40 mL 丙酮 - 正己烷 (11.6) 洗脱 (流速 1.5 mL / min), 收集全部洗脱液。浓缩至近干, 用甲醇 (11.7) 溶解并定容至 5 mL, 溶液供液相色谱测定。

14.3 测定

14.3.1 液相色谱条件

14.3.1.1 色谱柱: C₁₈, 150 mm × 4.6 mm (内径), 通常要补充填料颗粒的大小, 普通柱一般 5 μm, 或性能相当者。

14.3.1.2 色谱柱温度: 35 °C ;

14.3.1.3 流动相: 乙腈 - 水 (75+25, v / v) ;

14.3.1.4 检测器波长: 254 nm ;

14.3.1.5 流速: 1.0 mL / min ;

14.3.1.6 进样体积: 10 μL。

14.3.2 色谱测定

根据样液中烯虫酯含量情况, 选定峰高相近的烯虫酯标准工作溶液。标准工作溶液和样液中的烯虫酯的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下, 烯虫酯的保留时间约为 12.5 min。标准品的色谱图参见附录 C 中图 C.1。

14.4 空白试验

除不加试样外, 均按上述 14.1~14.3 测定步骤进行。

15 结果计算和表述

液相色谱测定采用标准曲线法定量, 按式 (1) 计算试样中烯虫酯的残留量:

$$X = C \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中烯虫酯残留量, 单位为毫克每千克 (mg / kg) ;

C ——标准工作液中烯虫酯的浓度, 单位为微克每毫升 (μg / mL) ;

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)。

16 定量限与回收率

16.1 定量限

本法对糙米的定量限为 0.50 mg / kg。

16.2 添加浓度和回收率

糙米中烯虫酯的添加浓度及其回收率的实验数据:

在 0.50 mg / kg 时, 回收率为 83.4% ;

在 5.0 mg / kg 时, 回收率为 93.8% ;

在 10.0 mg / kg 时, 回收率为 100.9%。

附录 A
(资料性附录)
烯虫酯标准品的全扫描质谱图

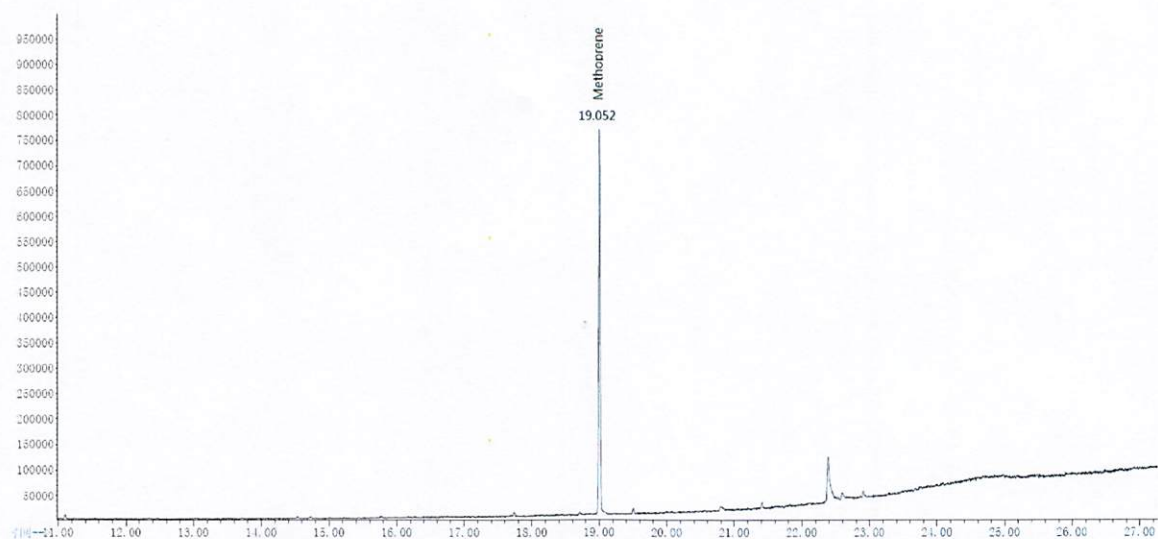


图 A.1 烯虫酯标准品全扫描质量色谱图

附 录 B
(资料性附录)
检测与确证方法的添加浓度及回收率范围

表 B.1 不同基质中烯虫酯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	0.01	74~88
	0.1	91~107
	1.0	83~102
	10	83~100
小麦	0.01	92~110
	0.1	81~110
	1.0	82~104
	10	80~95
玉米	0.01	68~90
	0.1	76~105
	1.0	78~88
	10	81~98
橙子	0.01	72~92
	0.1	90~105
	1.0	79~91
葡萄	0.01	74~102
	0.1	72~98
	1.0	78~97
番茄	0.01	78~106
	0.1	73~86
	1.0	72~94
马铃薯	0.01	76~100
	0.1	85~101
	1.0	82~98

续表

基质名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 / %
菠菜	0.01	70~94
	0.1	76~89
	1.0	84~98
蘑菇	0.01	74~96
	0.1	82~105
	1.0	80~102
花生	0.01	76~104
	0.1	88~109
	1.0	96~108
茶叶	0.025	78~94
	0.25	78~90
	2.5	79~88

附录 C
(资料性附录)
烯虫酯标准品液相色谱图

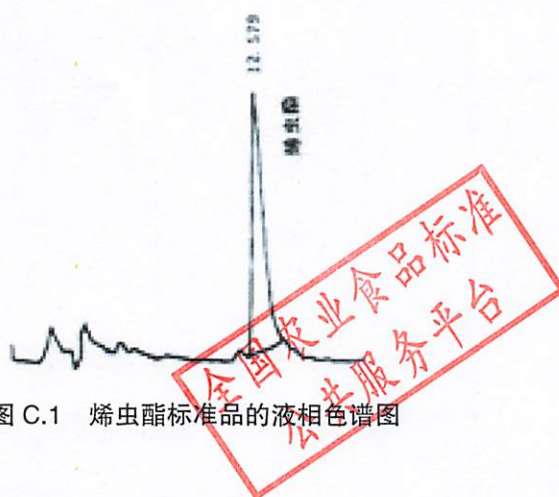


图 C.1 烯虫酯标准品的液相色谱图

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烯虫酯残留量的测定
SN/T 0693—2019

*

中国海关出版社有限公司出版
北京市朝阳区东四环南路甲 1 号 (100023)
编辑部: (010) 65194257
网址 www.hgchs.com.cn; www.hgbook.vip.com

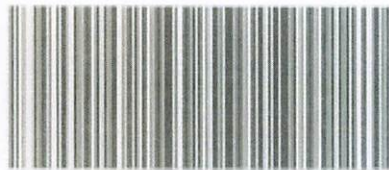
印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 字数 千字
2019 年 月第一版 2019 年 月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 定价 元



SN/T 0693—2019