

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 23200.26—2016

代替SN/T 1591—2005

食品安全国家标准
茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的
检测方法

National food safety standards—

Determination of 9 organic heterocyclic pesticides residues in tea

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 1591-2005 《进出口茶叶中9种有机杂环类农药残留量的检测方法》。

本标准与SN/T 1591-2005，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“进出口茶叶”改为“茶叶”。

—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 1591-2005。

食品安全国家标准

茶叶中9种有机杂环类农药残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了茶叶中9种有机杂环类农药残留量检验的抽样和制样、测定方法、测定下限及回收率。

本标准适用于茶叶中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵残留量的检验，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 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。

3.1 试剂

3.1.1 丙酮 (CH_3COCH_3): 重蒸馏。

3.1.2 正己烷 (C_6H_{14}): 重蒸馏。

3.1.3 氯化钠 (NaCl)。

3.2 溶液配制

3.2.1 丙酮-正己烷 (1+3) 溶液: 取 100 mL 丙酮，加入 300 mL 正己烷，摇匀备用。

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

3.3 标准品

3.3.1 农药标准品: 纯度 \geq 99%。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准溶液: 准确称取适量莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵标准品，用丙酮配制成浓度为1.00 mg/mL标准储备液。再根据需要用正己烷稀释成相应的标准工作液。

3.5 材料

3.5.1 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 经过 650°C 灼烧 4h, 置于干燥器中备用。

3.5.2 活性碳固相萃取小柱: 250mg 或相当者。

3.5.3 中性氧化铝固相萃取小柱: 250mg 或相当者。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪, 配质量选择性检测器。

4.2 分析天平: 感量 0.01 g 和 0.0001 g。

4.3 固相萃取装置, 带真空泵。

4.4 多功能微量样品处理仪, 或相当者。

4.5 离心机: 4 000r / min。

4.6 涡旋混匀器。

4.7 离心管: 15mL。

4.8 刻度试管: 15mL。

4.9 微量注射器：10 μ L。

5 试样制备与保存

5.1 试样制备

将所取回的样品磨碎，取样部位按 GB 2763 附录 A 执行，使通过孔径为 0.84mm 筛，混匀，均分成两份，装入清洁的容器内，作为试样。密封，并标明标记。

5.2 试样保存

将试样于-5 $^{\circ}$ C以下避光保存。在抽样和制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6 分析步骤

试样中残留的中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵用丙酮-正己烷提取，采用活性炭小柱和中性氧化铝小柱净化，被测物用丙酮-正己烷洗脱。净化后用气相色谱仪，配有质谱检测器的测定，外标法定量。

6.1 提取

准确称取1 g均匀试样（精确至0.001g）于15ml离心管中，加入1g氯化钠，加入2 mL蒸馏水，于混匀器上混匀30 s，放置30 min，再加入4 mL丙酮和正己烷混合液，在混合器上混匀2 min。在2 500 r/min下离心1 min，吸取上层正己烷提取液于另一15 mL刻度试管中。再分别加入2 mL丙酮和正己烷混合液重复提取两次，合并提取液，加入1 g无水硫酸钠干燥。将干燥后的提取液完全转移至另一干净刻度试管中置于微量样品处理仪上在50 $^{\circ}$ C，氮气流吹至约1 mL(溶液A)。

6.2 净化

将活性炭固相萃取小柱和中性氧化铝固相萃取小柱（活性炭固相萃取小柱内填约1cm高的无水硫酸钠层）自上而下安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用1 mL \times 3丙酮预淋洗小柱，再用1 mL \times 3正己烷预淋洗小柱，保持滴速0.5 mL/min，弃去所有淋洗液。

将溶液A依次过活性炭固相萃取小柱和中性氧化铝固相萃取小柱，再用6.0mL丙酮和正己烷混合液淋洗柱子，收集全部洗脱液，置于50 $^{\circ}$ C下，氮气流吹至近干。最后用正己烷定容于0.5 mL，供GC-MSD分析备用。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱-质谱参考条件

a) 色谱柱：石英毛细管柱，5%苯基甲基聚硅氧烷固定相。30 m \times 0.20 mm(内径)，膜厚0.25 μ m，或相当者；

b) 色谱柱温度：70 $^{\circ}$ C保持2 min，以8 $^{\circ}$ C/min上升至180 $^{\circ}$ C，再以3 $^{\circ}$ C/min上升至280 $^{\circ}$ C，保持18 min；

c) 进样口温度：250 $^{\circ}$ C；

d) 色谱-质谱接口温度：220 $^{\circ}$ C；

e) 载气：氮气（纯度 $>$ 99.995%），0.6 mL/min；

f) 进样量：1 μ L；

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) 测定方式：选择离子监测方式（SIM）；

k) 监测离子（m/z）：见表2；

i) 溶剂延迟：15 min。

表2 9中杂环类农药的监测离子

农药	采集时间/min	监测离子(m/z)
莠去津	15~20	173, 187, 200 ^{a)} , 215
乙烯菌核利	20~25	187, 198, 212 ^{a)} , 285
腐霉利	25~26.5	96 ^{a)} , 255, 283, 285
氟菌唑	25~26.5	219, 248, 278 ^{a)} , 287
抑霉唑	26.5~28.2	173 ^{a)} , 215, 240, 296
噻嗪酮	28.2~30.5	105 ^{a)} , 172, 175, 305
丙环唑	30.5~36	173 ^{a)} , 191, 259, 261
氯苯嘧啶醇	36~40.5	139 ^{a)} , 219, 251, 330
哒螨灵	40.5~43	117, 147 ^{a)} , 309, 364
^{a)} 标记离子为定量离子		

6.3.2 色谱测定

根据样液中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作液的样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，标准品SIM色谱图参见附录A中图A.1。

6.3.3 质谱确证

对标准溶液及样液均按4.4.3.1规定的条件进行测定，如果样液中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。当待测物全部监测离子的相对丰度与标准品一致，且相似度正负10%之内时，可确证此待测物。在上述气相色谱-质谱条件下，9种杂环类农药的保留时间及监测离子丰度比(m/z)见表3。

表3 9种杂环类农药的保留时间和监测离子丰度比

农药	保留时间/min	监测离子丰度比
莠去津	18.41	173:187:200:215(26:3:100:58)
乙烯菌核利	21.09	187:198:212:285(74:89:100:86)
腐霉利	25.46	96:255:283:285(100:8:69:5)
氟菌唑	25.67	219:248:278:287(18:7:100:53)
抑霉唑	27.33	173:215:240:296(76:100:9:6)
噻嗪酮	28.30	105:172:175:305(100:35:25:6)
丙环唑	32.20, 32.58	173:191:259:261(100:27:88:57)
氯苯嘧啶醇	39.12	139:219:251:330(100:63:54:36)
哒螨灵	41.64	117:147:309:364(15:100:7:6)

6.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

7 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、腈菌唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的含量：

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

式中：

X —试样中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、腈菌唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A —样液中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、腈菌唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的峰面积，单位为平方毫米（mm²）；

C_s —标准工作液中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、腈菌唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

A_s —标准工作液中莠去津、乙烯菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、腈菌唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、哒螨灵的峰面积，单位为平方毫米（mm²）；

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）。

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。

8 精密度

8.1 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。

8.2 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。

9 定量限和回收率

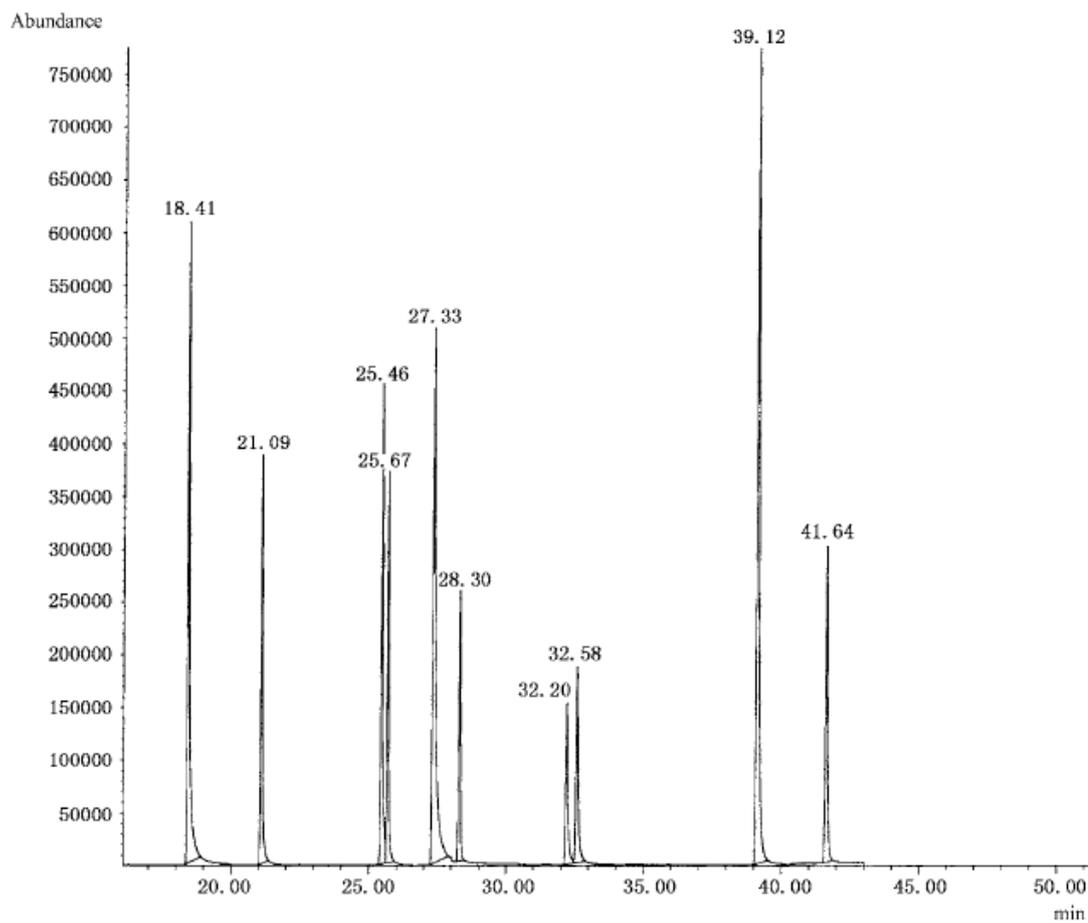
9.1 定量限

本方法莠去津的定量限是 0.02 mg/kg，乙烯菌核利定量限是 0.02 mg/kg，腐霉利定量限是 0.02 mg/kg，氟菌唑定量限是 0.38 mg/kg，抑霉唑定量限是 0.05 mg/kg，噻嗪酮定量限是 0.01 mg/kg，丙环唑定量限是 0.05 mg/kg，氯苯嘧啶醇定量限是 0.02 mg/kg，哒螨灵定量限是 0.5 mg/kg。

9.2 回收率

当不同添加水平时，9 种杂环类农药在茶叶中的添加回收率参见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
标准品色谱图



- 18.41 min—莠去津
 21.09 min—乙烯菌核利
 25.46 min—腐霉利
 25.67 min—氟菌唑
 27.33 min—抑霉唑
 28.30 min—噻嗪酮
 32.20 min, 32.58 min—丙环唑
 39.12 min—氯苯嘧啶醇
 41.64 min—哒螨灵

图 A.1 9种杂环类农药标准品的SIM色谱图

附录 B
(资料性附录)

茶叶中 9 种杂环类农药的添加回收率

表 B.1 茶叶中 9 种杂环类农药的添加回收率

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%	农药名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%
莠去津	0.02	89.5-99.2	乙烯菌核利	0.02	80.1-89.7
	0.2	90.4-96.4		0.2	79.5-86.7
	2.0	92.3-111.4		2.0	94.8-105.4
腐霉利	0.02	93.5-97.3	氟菌唑	0.38	80.2-87.9
	0.2	92.3-96.6		3.0	78.9-84.4
	2.0	92.5-98.5		30	76.6-87.9
抑霉唑	0.05	78.8-85.6	噻嗪酮	0.01	95.1-99.3
	0.5	75.1-83.8		0.1	93.5-99.8
	5.0	72.6-79.6		1.0	94.4-103.5
丙环唑	0.05	81.1-91.7	氯苯嘧啶醇	0.02	96.9-112.4
	0.5	95.7-108.2		0.2	103.5-116.2
	5.0	96.4-105.8		2.0	99.2-106.7
哒螨灵	0.25	88.6-94.1			
	2.5	90.2-94.8			
	20	87.2-93.8			

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
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19