

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/QAQ

青岛市质量协会团体标准

T/QAQ XXXX—XXXX

加工食品经体外肠胃模拟后农药残留量的 测定 气相色谱-串联质谱法

点击此处添加标准名称的英文译名

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

青岛市质量协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由青岛市产品质量检验研究院提出。

本文件由青岛市质量协会归口。

本文件起草单位：青岛市产品质量检验研究院

本文件主要起草人：

加工食品经体外肠胃模拟后农药残留量的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定加工食品经体外肠胃模拟后苯醚甲环唑、毒死蜱、腐霉利、高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、戊唑醇、和乙螨唑8种农药残留量的气相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于泡菜、泡豇豆经体外肠胃模拟后的农药残留量的检测。

其它加工食品经体外肠胃模拟后的农药残留量也可参照本标准执行。

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

3 原理

试样经体外肠胃模拟后，用乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，气相色谱-串联质谱仪测定，标准曲线加入法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中使用分析纯的试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（ CH_3CN ，CAS号：75-05-8）：色谱纯。

4.1.2 氯化钠（ NaCl ，CAS号：127-09-3）。

4.1.3 硫酸镁（ MgSO_4 ，CAS号：7487-88-9）。

4.1.4 柠檬酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ，CAS号：6132-05-4）。

4.1.5 柠檬酸氢二钠（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$ ，CAS号：612-05-4）

4.1.6 人工唾液、人工胃液、人工肠液均为市售，其中人工胃液中含有胃蛋白酶。

4.2 标准品

8种农药及内标环氧七氯B标准品（见附录A），纯度 $\geq 99\%$ ，或经国家认证并授予标准证书的标准物质。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 标准储备溶液（1000 mg/L）：准确称取约 10 mg（精确到 0.1 mg）各农药标准品于 10 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容混匀，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 年。

4.3.2 混合标准中间溶液（10 mg/L）：准确移取一定量的农药标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度，避光-18℃及以下条件保存，有效期 6 个月。

4.3.3 内标溶液：准确称取约 10 mg（精确到 0.1 mg）环氧七氯 B 于 10 mL 容量瓶中，用乙腈溶解，定容混匀为内标储备溶液。内标储备溶液用乙腈稀释至 5 mg/L 为内标溶液，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.4 材料

- 4.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶 (PSA)：粒径 40 μm ~ 60 μm 。
- 4.4.2 十八烷基硅烷键合硅胶 (C18)：粒径 40 μm ~ 60 μm 。
- 4.4.3 石墨化炭黑 (GCB)：粒径 40 μm ~ 120 μm 。
- 4.4.4 陶瓷均质子：2 cm (长) \times 1 cm (外径)，或相当者。
- 4.4.5 微孔滤膜 (有机相)：13 mm \times 0.22 μm 。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电子轰击源 (EI)。
- 5.2 分析天平：感量分别为 0.1 mg 和 0.01 mg。
- 5.3 离心机：转速不低于 4 000 r/min。
- 5.4 组织捣碎机。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 恒温振荡器。

6 试样制备

6.1 样品制备

泡菜和泡豇豆切碎后混匀，用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆，放入聚乙烯瓶或袋中。

6.2 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放。于-18 $^{\circ}\text{C}$ 及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 体外肠胃模拟

称取6份10 g试样 (精确至0.01 g) 于100 mL塑料离心管中，加入200 μL 内标溶液 (4.3.3)。加入5 mL人工唾液 (预热至37 $^{\circ}\text{C}$)，置于37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中振荡5 min。再加入10 mL人工胃液 (预热至37 $^{\circ}\text{C}$)，置于37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中振荡120 \pm 2 min。最后加入10 mL人工肠液 (预热至37 $^{\circ}\text{C}$)，置于37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中振荡120 \pm 2 min。经体外肠胃模拟后的溶液待QuEChERS提取净化。

7.2 QuEChERS 处理

向7.1待提取净化的100 mL离心管中，分别加入0 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 和200 μL 混合标准工作液 (4.3.2)，混匀。加入10 mL乙腈及1颗陶瓷均质子，剧烈振荡1 min，加入8 g无水硫酸镁、2 g氯化钠、2 g柠檬酸钠、1 g柠檬酸氢二钠，盖上离心管盖，剧烈振荡1 min。9000 r/min离心5 min。吸取6 mL上清液加到内含900 mg硫酸镁、150 mg PSA及15 mg GCB的15 mL塑料离心管中，涡旋混匀1 min。9000 r/min离心5 min。过微孔滤膜 (4.4.5)，用于待测。得到的工作曲线浓度为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L和0.2 mg/L，内标浓度为0.1 mg/L。

如样品含量较高，可将7.1中的体外肠胃模拟液稀释后再按照7.2部分进行测定。

7.3 测定

7.3.1 仪器参考条件

- a) 色谱柱：聚 5% 二苯基 - 95% 二甲基硅氧烷石英毛细管柱 (HP-5MS)；30 m \times 0.25 mm \times 250 μm ，或相当者。
- b) 色谱柱温度条件：60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1min，以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 310 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5min。
- c) 载气：氦气，纯度 \geq 99.999%，流速 1.0 mL/min。
- d) 进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。

- e) 进样量：1 μL 。
- f) 进样方式：不分流进样。
- g) 电子轰击源：70 eV。
- h) 离子源温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- i) 传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- j) 溶剂延迟时间：3 min。
- k) 多反应监测：每种农药分别选择至少 2 个离子对。所有需要检测的离子按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量，见附录 B。

7.3.2 标准加入法工作曲线

以农药定量离子质谱色谱图峰面积和内标物定量离子色谱质谱图峰面积的比值为纵坐标、加入的农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标，绘制标准加入法工作曲线。

8 结果计算

试样经过体外肠胃模拟后各农药残留量按照下列公式进行计算。

$$X = \frac{|-b+a| \times A_i \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X —试样经过体外模拟后各农药残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

a —标准加入法曲线斜率；

b —标准加入法曲线截距；

A_i —测定溶液中内标物的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V —提取溶剂体积，单位为毫升（mL）；

m —试样称量样，单位为克（g）。

9 定量限

本文件方法对各农药化合物的定量限为0.01 mg/kg。

附录 A

(资料性)

8 种农药中英文名称、CAS 号、分子式

表 A.1 8 种农药中英文名称、CAS 号、分子式

序号	农药中文名称	农药英文名称	分子式	CAS号
1	毒死蜱	Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ ClNO ₃ PS	2921-88-2
2	腐霉利	Procymidone	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	32809-16-8
3	联苯菊酯	Bifenthrin	C ₁₀ H ₁₉ ClF ₃ O ₂	82657-04-3
5	乙螨唑	Etoazole	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	153233-91-1
4	戊唑醇	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	107534-96-3
6	高效氯氟氰菊酯	lambda-Cyhalothrin	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	91465-08-6
7	氯氰菊酯	Cypermethrin	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	52315-07-8
8	苯醚甲环唑	Difenoconazole	C ₁₉ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	119446-68-3
内标	环氧七氯B	Heptachlor exo-epoxide	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3

附录 B

(资料性)

8 种农药和内标化合物的表留时间、定量和定性离子对及碰撞能量

表 B.1 8 种农药和内标化合物的表留时间、定量和定性离子对及碰撞能量

序号	农药名称	保留时间 (min)	定量离子对	碰撞能量 (eV)	定性离子对	碰撞能量 (eV)
1	毒死蜱	9.919	196.9/169.0	15	198.9/171.1	15
2	腐霉利	10.817	282.8/96.0	10	284.8/96	10
3	联苯菊酯	13.832	181.2/166.2	10	181.2/165.2	20
5	乙螨唑	14.002	141.0/113.0	15	141.0/63.1	30
4	戊唑醇	13.236	125.0/89.0	15	125.0/99.0	15
6	高效氯氟氰菊酯	14.797	197.0/141.0	10	197.0/161.0	5
7	氯氟菊酯	16.408/16.498/ 16.576/16.606	163.0/127.0	5	163.0/91.0	10
8	苯醚甲环唑	17.736/17.795	322.8/264.8	15	264.9/202.0	20
内标	环氧七氯B	10.565	352.8/262.9	15	352.8/316.8	5