

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 5518—2023

出口植物源食品中棉隆及其代谢物残留量
的测定 气相色谱-质谱/质谱法

Determination of dazomet and its metabolite residues in plant derived
foods for export—
GC-MS/MS method

2023-11-01 发布

2024-05-01 实施

中华人民共和国海关总署 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。

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：厦门海关技术中心、中国海关科学技术研究中心、泉州海关综合技术服务中心、福建省农业科学院质量标准与检测技术研究所、中国肉类食品综合研究中心。

本文件主要起草人：荣杰峰、古瑾、吴媛、徐敦明、许美珠、傅建炜、邹强、郑向华、张蓉、韩深。

以正式出版文本为准

出口植物源食品中棉隆及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本文件规定了出口植物源食品中棉隆及其代谢物异硫氰酸甲酯的气相色谱-质谱/质谱测定方法。

本文件适用于大白菜、韭菜、豇豆、油麦菜、茄子、姜、芹菜、马铃薯、橙、猕猴桃、番茄、辣椒、茶叶、大米、杏仁和孜然等植物源食品中棉隆及其代谢物异硫氰酸甲酯残留量的测定。

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 2763 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 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

采用乙酸乙酯提取试样中残留的棉隆及其代谢物异硫氰酸甲酯，提取液经分散固相萃取净化，气相色谱-质谱/质谱仪检测，外标法定量。

5 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。

5.1 试剂

5.1.1 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, CAS 号 141-78-6): 色谱纯。

5.1.2 氯化钠(NaCl , CAS 号 7467-14-5)。

5.1.3 无水硫酸镁(MgSO_4 , CAS 号 7487-88-9)。

5.2 标准品

5.2.1 棉隆($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$, CAS 号 533-74-4): 纯度 $\geq 98\%$ 。

5.2.2 异硫氰酸甲酯($\text{C}_2\text{H}_3\text{NS}$, CAS 号 556-61-6): 纯度 $\geq 98\%$ 。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备溶液: 准确称取适量上述标准品, 分别用乙酸乙酯配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储

备液,于-18℃避光保存,有效期1年。

5.3.2 混合标准溶液:分别吸取适量的标准储备溶液(5.3.1),用乙酸乙酯配制成10 mg/L的混合标准储备液,于0℃~4℃避光保存,有效期1个月。

5.3.3 基质混合标准工作溶液:吸取适量的混合标准溶液(5.3.2),用空白样品提取液配成浓度为0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.08 mg/L和0.1 mg/L的基质混合标准工作溶液,基质混合标准工作溶液应现配现用。

5.4 材料

5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA),40 μm~60 μm。

5.4.2 石墨化碳黑(GCB),40 μm~120 μm。

5.4.3 十八烷基键合硅胶(C₁₈),40 μm~60 μm。

5.4.4 微孔滤膜:0.22 μm,有机相型。

5.4.5 陶瓷均质子:2 cm(长)×1 cm(外径)。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱/质谱仪:配备电子轰击源(EI)。

6.2 分析天平:感量0.01 g和0.000 1 g。

6.3 粉碎机。

6.4 组织匀浆机。

6.5 旋涡振荡器。

6.6 离心机:转速不低于4 000 r/min。

6.7 离心机:转速不低于14 000 r/min。

7 试样制备与保存

7.1 试样制备

7.1.1 蔬菜和水果

蔬菜和水果样品按照相关标准取一定量,取样部位按照GB 2763的规定执行。对于个体较小的样品,取样后全部处理;对于个体较大的基本均匀样品,可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理;对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品,可在不同部位切取小片或截成小段后处理;取后的样品将其切碎,充分混匀,用四分法取样或者直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆,放入聚乙烯瓶中。

7.1.2 谷物

谷物类样品取约500 g,粉碎后使其全部可通过425 μm的标准网筛,放入聚乙烯瓶或袋中。

7.1.3 茶叶、坚果和香辛料

茶叶、坚果和香辛料样品各取约500 g,粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

7.2 试样保存

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。试样于-18℃以下冷冻存放。

8 分析步骤

8.1 前处理

8.1.1 蔬菜和水果

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 塑料离心管中,加入 4 g 氯化钠、10 mL 乙酸乙酯及一颗陶瓷均质子,旋涡振荡提取 5 min;4 000 r/min 离心 3 min。准确吸取 1.5 mL 上清液于 2 mL 聚丙烯离心管中,加入 50 mg PSA 粉末、50 mg GCB 粉末、50 mg C₁₈ 粉末和 50 mg 无水硫酸镁,涡旋混合 1 min,14 000 r/min 离心 3 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,用于测定。

8.1.2 茶叶、谷物、坚果和香辛料

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙酸乙酯及一颗陶瓷均质子,旋涡振荡提取 5 min;4 000 r/min 离心 3 min。准确吸取 1.5 mL 上清液于 2 mL 聚丙烯离心管中,茶叶和香辛料提取液加入 50 mg PSA 粉末、200 mg GCB 粉末和 50 mg 无水硫酸镁,谷物和坚果提取液加入 50 mg PSA 粉末、50 mg GCB 粉末、50 mg C₁₈ 粉末和 50 mg 无水硫酸镁,涡旋混合 1 min,14 000 r/min 离心 3 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,用于测定。

8.2 测定

8.2.1 仪器参考条件

仪器参考条件如下:

- a) 色谱柱:(50%苯基)-甲基聚硅氧烷(30mm×0.25mm×0.25μm)毛细管柱,或相当者;
- b) 柱箱升温程序:35℃保持 4.0 min,然后以 10℃/min 升温至 50℃,保持 2 min;再以 50℃/min 升温至 230℃,保持 2 min;最后以 25℃/min 升温至 280℃,保持 0 min;
- c) 载气:氦气,纯度≥99.999%,恒流模式,流速为 1.0 mL/min;
- d) 进样口温度:280℃;
- 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:230℃;
- i) 传输线温度:280℃;
- j) 溶剂延迟:4.2 min;
- k) 多反应监测:棉隆和异硫氰酸甲酯分别选择一对定量离子、一对定性离子,其保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压,参见表 1。

表 1 棉隆和异硫氰酸甲酯的保留时间、定量离子对、定性离子对、碰撞电压

中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子对	碰撞电压 V	定性离子对	碰撞电压 V
异硫氰酸甲酯	methyl isothiocyanate	4.91	73.1→71.9	20	71.9→45.0	10
棉隆	dazomet	13.91	162.1→89.0	8	89.0→44.1	10

8.2.2 气相色谱-质谱/质谱仪测定

8.2.2.1 定性测定

在 8.2.1 仪器条件下,目标化合物在气相色谱-质谱/质谱仪上的保留时间和色谱图参见附录 A。按照上述条件测定样品和基质标准溶液,样品中目标化合物色谱峰的保留时间与基质标准溶液色谱峰的保留时间偏差应在±0.5%之内。在相同实验条件下进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与基质标准溶液相一致,目标化合物的质谱定量和定性离子均出现,而且同一检测批次,对同一化合物,样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与浓度相当的基质标准溶液相比,其允许偏差不得超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在相应的目标化合物。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

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

8.2.2.2 定量测定

精确吸取适量的混合标准溶液,逐级用空白样品提取液配成浓度为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.08 mg/L 和 0.1 mg/L 的基质混合标准工作溶液,供气相色谱-质谱/质谱仪测定。以目标化合物定量离子峰面积为纵坐标、标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。将基质混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱-质谱/质谱仪中,保留时间和定性离子定性,测得定量离子峰面积,待测样液中目标化合物的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内,超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

8.3 空白试验

除不加试样处,均按上述测定条件和步骤进行。

9 结果计算与表述

按公式(1)计算试样中棉隆、异硫氰酸甲酯的残留量。

$$X = \frac{(c_i - c_0) \times V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X —— 试样中棉隆、异硫氰酸甲酯的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- C_i —— 从标准工作曲线所得的棉隆、异硫氰酸甲酯浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- C_0 —— 空白试验所得棉隆、异硫氰酸甲酯浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- 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)。

按照公式(2)计算样品中棉隆及其代谢物异硫氰酸甲酯总量(以异硫氰酸甲酯计)的残留量。

$$X_{\text{总}} = X_{\text{异}} + X_{\text{棉}} \times 0.451 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $X_{\text{总}}$ —— 试样中棉隆及其代谢物总量(以异硫氰酸甲酯计)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $X_{\text{异}}$ —— 试样中异硫氰酸甲酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $X_{\text{棉}}$ —— 试样中棉隆的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

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;含量超 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

10 方法的检出限、定量限和回收率

10.1 检出限、定量限

本方法棉隆、异硫氰酸甲酯的检出限均为 0.005 mg/kg,定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

本方法添加浓度及回收率的试验结果参见附录 B。

附录 A

(资料性)

棉隆和异硫氰酸甲酯的气相色谱-质谱/质谱图

棉隆和异硫氰酸甲酯的气相色谱-质谱/质谱图见图 A.1 和图 A.2。

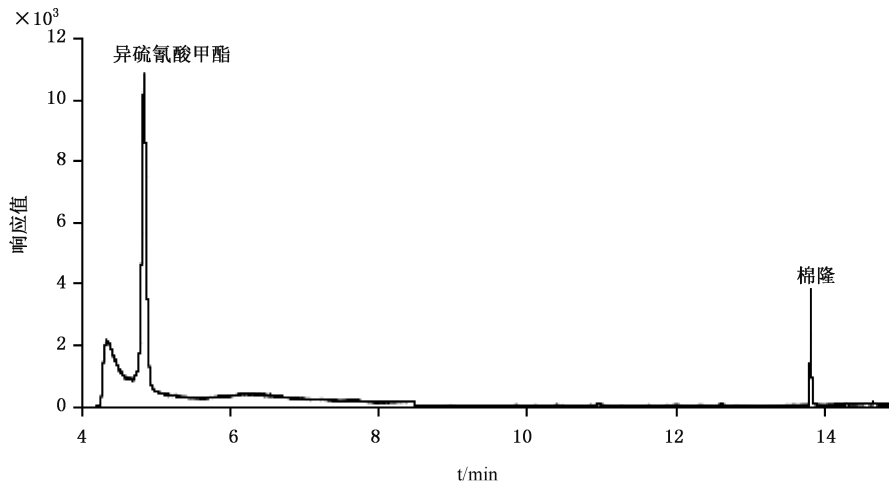


图 A.1 0.1 mg/L 基质标准溶液中异硫氰酸甲酯和棉隆总离子流图

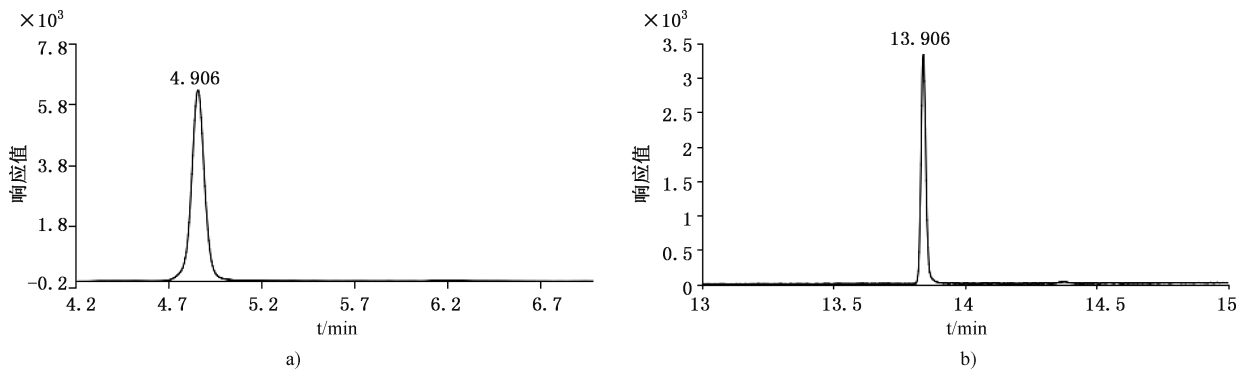


图 A.2 0.1 mg/L 基质标准溶液中异硫氰酸甲酯(73.1→71.9)和棉隆(162.1→89.0)的 MRM 提取色谱图

附 录 B
(资料性)
添加回收试验结果

棉隆和异硫氰酸甲酯在 16 种基质中的添加回收试验结果见表 B.1。

表 B.1 棉隆和异硫氰酸甲酯在 16 种基质中的添加回收试验结果

基质	添加水平/(mg/kg)	化合物	回收率范围/%	变异系数/%
大白菜	0.01	棉隆	87.0~99.5	4.9
		异硫氰酸甲酯	95.5~105.0	3.6
	0.02	棉隆	91.2~109.0	6.4
		异硫氰酸甲酯	90.4~101.8	4.5
	0.1	棉隆	84.9~97.8	5.6
		异硫氰酸甲酯	74.8~89.3	6.0
韭菜	0.01	棉隆	92.5~107.5	5.6
		异硫氰酸甲酯	97.0~110.0	5.0
	0.02	棉隆	81.0~97.0	6.5
		异硫氰酸甲酯	85.0~99.8	6.5
	0.1	棉隆	84.2~94.8	4.4
		异硫氰酸甲酯	75.8~87.4	5.3
豇豆	0.01	棉隆	96.5~107.0	4.3
		异硫氰酸甲酯	97.5~110.5	4.6
	0.02	棉隆	97.2~104.4	2.9
		异硫氰酸甲酯	78.6~93.2	6.5
	0.1	棉隆	89.8~106.3	6.5
		异硫氰酸甲酯	75.9~91.7	7.4
油麦菜	0.01	棉隆	90.5~105.5	5.9
		异硫氰酸甲酯	90.5~106.0	6.3
	0.02	棉隆	85.2~101.6	6.9
		异硫氰酸甲酯	78.4~90.4	4.8
	0.1	棉隆	96.1~109.8	5.5
		异硫氰酸甲酯	72.8~82.7	4.5
茄子	0.01	棉隆	83.5~99.5	6.7
		异硫氰酸甲酯	87.5~105.5	6.7
	0.02	棉隆	87.8~96.2	6.2
		异硫氰酸甲酯	84.0~97.0	5.9
	0.1	棉隆	91.2~104.9	4.8
		异硫氰酸甲酯	85.8~97.7	4.8

表 B.1 棉隆和异硫氰酸甲酯在 16 种基质中的添加回收试验结果 (续)

基质	添加水平/(mg/kg)	化合物	回收率范围/%	变异系数/%
芹菜	0.01	棉隆	84.5~96.0	3.7
		异硫氰酸甲酯	92.5~110.5	6.8
	0.02	棉隆	97.8~110.8	5.0
		异硫氰酸甲酯	80.2~98.8	6.9
	0.1	棉隆	97.7~110.1	4.5
		异硫氰酸甲酯	80.5~92.7	5.5
姜	0.01	棉隆	86.5~102.5	6.4
		异硫氰酸甲酯	89.5~102.5	5.9
	0.02	棉隆	100.8~119.4	7.4
		异硫氰酸甲酯	75.6~93.0	7.1
	0.1	棉隆	84.8~97.3	4.9
		异硫氰酸甲酯	83.7~94.8	5.4
	2.0	棉隆	93.6~100.6	3.0
		异硫氰酸甲酯	90.6~98.6	2.8
马铃薯	0.01	棉隆	88.0~99.5	4.4
		异硫氰酸甲酯	99.5~113.0	4.8
	0.02	棉隆	97.8~111.2	5.5
		异硫氰酸甲酯	74.8~89.4	8.1
	0.1	棉隆	93.8~104.5	4.3
		异硫氰酸甲酯	76.2~82.9	3.4
橙	0.01	棉隆	98.0~109.0	4.2
		异硫氰酸甲酯	97.5~107.5	4.2
	0.02	棉隆	104.8~123.6	6.9
		异硫氰酸甲酯	84.8~94.2	3.9
	0.1	棉隆	98.9~110.3	3.9
		异硫氰酸甲酯	76.6~92.1	6.4
猕猴桃	0.01	棉隆	97.5~105.0	2.8
		异硫氰酸甲酯	97.0~110.0	2.9
	0.02	棉隆	100.0~123.0	8.2
		异硫氰酸甲酯	81.2~97.0	5.8
	0.1	棉隆	98.9~112.3	5.0
		异硫氰酸甲酯	72.6~85.7	6.4

表 B.1 棉隆和异硫氰酸甲酯在 16 种基质中的添加回收试验结果 (续)

基质	添加水平/(mg/kg)	化合物	回收率范围/%	变异系数/%
番茄	0.01	棉隆	97.5~110.0	4.3
		异硫氰酸甲酯	98.5~107.0	3.0
	0.02	棉隆	94.6~109.0	6.1
		异硫氰酸甲酯	88.0~97.0	4.0
	0.1	棉隆	97.8~112.3	5.9
		异硫氰酸甲酯	72.6~84.8	5.4
辣椒	0.01	棉隆	97.0~110.5	5.4
		异硫氰酸甲酯	93.0~110.5	6.1
	0.02	棉隆	109.2~122.2	4.3
		异硫氰酸甲酯	82.0~96.2	6.4
	0.1	棉隆	102.7~112.8	4.0
		异硫氰酸甲酯	76.1~92.1	7.2
茶叶	0.01	棉隆	89.5~102.5	4.8
		异硫氰酸甲酯	79.5~97.5	7.2
	0.02	棉隆	79.8~89.8	4.4
		异硫氰酸甲酯	78.5~88.5	4.8
	0.1	棉隆	78.5~92.6	6.3
		异硫氰酸甲酯	67.3~82.9	8.3
大米	0.01	棉隆	94.5~110.0	5.9
		异硫氰酸甲酯	87.5~105.5	7.0
	0.02	棉隆	82.3~94.8	5.9
		异硫氰酸甲酯	86.8~99.3	5.6
	0.1	棉隆	77.4~88.0	4.7
		异硫氰酸甲酯	72.8~92.1	8.5
杏仁	0.01	棉隆	75.5~95.3	9.0
		异硫氰酸甲酯	81.6~92.4	5.9
	0.02	棉隆	77.5~91.0	5.4
		异硫氰酸甲酯	84.0~94.5	4.1
	0.1	棉隆	81.9~96.9	5.7
		异硫氰酸甲酯	83.7~95.9	4.8

表 B.1 棉隆和异硫氰酸甲酯在 16 种基质中的添加回收试验结果 (续)

基质	添加水平/(mg/kg)	化合物	回收率范围/%	变异系数/%
孜然	0.01	棉隆	77.5~94.5	7.6
		异硫氰酸甲酯	85.4~92.4	3.3
	0.02	棉隆	82.5~90.0	3.3
		异硫氰酸甲酯	79.0~89.0	4.5
	0.1	棉隆	86.9~95.3	3.5
		异硫氰酸甲酯	87.1~92.9	3.9

以正式出版文本为准