



中华人民共和国国家标准

GB 23200.105—2016

食品安全国家标准 肉及肉制品中甲萘威残留量的测定 液相色谱—柱后衍生荧光检测法

National food safety standards—
Determination of carbaryl residue in meat and meat products—
HPLC—fluoresce detector with post column derivation

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 发布
国家食品药品监督管理总局

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/T 0122—2011《进出口肉及肉制品中甲萘威残留量检验方法 液相色谱—柱后衍生荧光检测法》。与 SN/T 0122—2011 相比,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“进出口肉及肉制品”改为“肉及肉制品”;
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN 0122—1992、SN/T 0122—2011。

食品安全国家标准

肉及肉制品中甲萘威残留量的测定

液相色谱—柱后衍生荧光检测法

1 范围

本标准规定了肉及肉制品中甲萘威残留量的液相色谱—柱后衍生荧光检测法。

本标准适用于牛肉、鸡肉、虾肉、鱼肉及火腿罐头中甲萘威残留量的测定,其他食品可参照执行。

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 原理

用丙酮—石油醚混合溶液提取样品中的甲萘威残留物,经凝胶层析柱净化后,浓缩,高效液相色谱分离,经柱后衍生后,用荧光检测器检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯试剂,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

4.1.2 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$):色谱纯。

4.1.3 环己烷(C_6H_{12}):色谱纯。

4.1.4 丙酮(CH_3COCH_3):色谱纯。

4.1.5 石油醚:沸程 $30^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 650°C 灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.1.7 氯化钠(NaCl)。

4.1.8 柱后衍生试剂。

4.1.9 邻苯二甲醛($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, O-Phthalaldehyde, OPA)。

4.1.10 巯基乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, Thiofluor)。

4.2 溶液配制

4.2.1 NaOH 溶液(0.2% , m/v):取 2 g NaOH,以水定容至 1 000 mL。

4.2.2 邻苯二甲醛稀释液:硼砂溶液(0.4% , m/v)。

4.2.3 邻苯二甲醛试液:溶剂储罐中注入 945 mL OPA 稀释剂,用惰气(氮气)吹扫至少 10 min, 100 mg OPA 固体溶解于约 10 mL 的色谱纯甲醇中,将 OPA 溶液加入除氧的 OPA 稀释剂中,溶解 2 g 巯基乙醇固体于 5 mL OPA 稀释剂中,加入到储罐中,盖上瓶盖,打开气流,再不断地吹扫几分钟,关闭

排气阀,轻轻地搅动溶剂以使其完全混合。

4.2.4 乙酸乙酯—环己烷混合溶液(1+1,体积比):取 100 mL 乙酸乙酯,加入 100 mL 环己烷,摇匀备用。

4.3 标准品

甲萘威:分子式 $C_{12}H_{11}NO_2$,CAS 号:63-25-2,纯度 $>99.5\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 甲萘威标准储备液

准确称取适量的甲萘威标准品,以乙腈溶解,4℃冰箱保存,有效期为 6 个月。保存于 4℃冰箱内。

4.4.2 甲萘威标准工作液

取一定量的标准储备液,用乙腈稀释至适当浓度,4℃冰箱保存,有效期为 1 周。保存于 4℃冰箱内。

4.5 材料

0.45 μm 尼龙滤膜。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱仪:配有荧光检测器和柱后衍生单元。

5.2 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 全自动凝胶色谱仪(配有馏分收集浓缩器)。

5.4 旋转蒸发装置。

5.5 氮吹仪。

5.6 组织匀浆机。

5.7 涡旋振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 试样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。在抽样和制样的操作中,应防止样品受到污染或发生含量的变化,以保证实验样品能代表总体样本。

6.2 试样制备

6.2.1 肉

将所取全部样品充分搅碎混匀,取有代表性的样品,总量不少于 500 g,装入清洁容器内,密封并标明标记。

6.2.2 罐头

将所取全部样品整罐倒出,充分搅碎混匀,取有代表性的样品,总量不少于 500 g,装入清洁容器密封并标明标记。

6.3 试样保存

试样应于 $-18^{\circ}C$ 以下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

称取试样 20 g(精确到 0.01 g),于 100 mL 具塞三角瓶中,加水 6 mL(视样品水分含量加水使总水量约 20 g,肉通常在 70%左右,加水 6 mL),加 40 mL 丙酮,匀浆 1 min,加氯化钠 6 g,充分摇匀,再加

30 mL石油醚,振摇 30 min。取 35 mL 有机层上清液,经无水硫酸钠滤于旋转蒸发瓶中,浓缩至约1 mL,加 2 mL 乙酸乙酯—环己烷溶液再浓缩,如此重复 3 次。乙酸乙酯—环己烷定容为 5 mL,0.45 μm 滤膜过滤,待净化。

7.2 凝胶色谱(GPC)净化

7.2.1 凝胶色谱净化参考条件

- 净化柱:400 mm $\times$ 30 mm,Bio Beads S-X3,或相当者;
- 流动相:乙酸乙酯—环己烷;
- 流速:5.0 mL/min;
- 样品定量环:5 mL;
- 馏分收集段:10.0 min~15.0 min;
- 净化柱平衡时间:5 min。

7.2.2 凝胶色谱浓缩参考条件

- 样品浓缩条件见表 1;
- 浓缩终点判定:液位传感模式;
- 溶剂替换:2 mL 乙腈,重复 2 次;
- 定容体积:1 mL。

表 1 馏分浓缩条件

浓缩时间段	浓缩杯区域	温度 ℃	真空度 Torr
样品浓缩过程	1 区	50	280
	2 区	52	220
	3 区	54	210
浓缩终点到达过程	1 区	52	220
	2 区	53	220

7.2.3 凝胶色谱净化步骤

将 5 mL 待净化液按 7.2.1 和 7.2.2 规定的条件进行净化与浓缩,最后得到 1 mL 净化液待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱: C_{18} ,250 mm $\times$ 4.6 mm,膜厚 5 μm ,或相当者;
- 柱温:42℃;
- 荧光检测器: λ_{ex} 330 nm, λ_{em} 465 nm;
- 流动相:乙腈+水(40+60,体积比);
- 流速:1.0 mL/min;
- 进样量:20 L。

7.3.2 柱后衍生

- 衍生试剂 1:水解试剂,0.4%氢氧化钠溶液,流速 0.4 mL/min;
- 衍生试剂 2:OPA 试剂,流速 0.4 mL/min;
- 反应器温度:水解温度为 100℃,衍生温度为室温。

7.3.3 色谱测定

根据样液中被测甲萘威的含量情况,选定浓度相近的标准工作液,其响应值应在方法检测的线性范围内。在上述液相色谱条件下,甲萘威保留时间为 11.1 min,色谱图参见图 A.1。

7.4 空白试验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

按式(1)计算试样中甲萘威的含量。

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

式中:

X —— 试样中甲萘威的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 试样中甲萘威的色谱峰面积;

C_s —— 标准工作溶液中甲萘威的浓度,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);

A_s —— 标准工作溶液中甲萘威的色谱峰面积;

m —— 最终样液所代表的量,单位为克(g)。

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 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 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 B 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的 2 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。

10 定量限、回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

甲萘威的添加回收率参见附录 D。

附录 A
(资料性附录)
甲萘威标准品的液相色谱图

甲萘威标准品的液相色谱图见图 A.1。

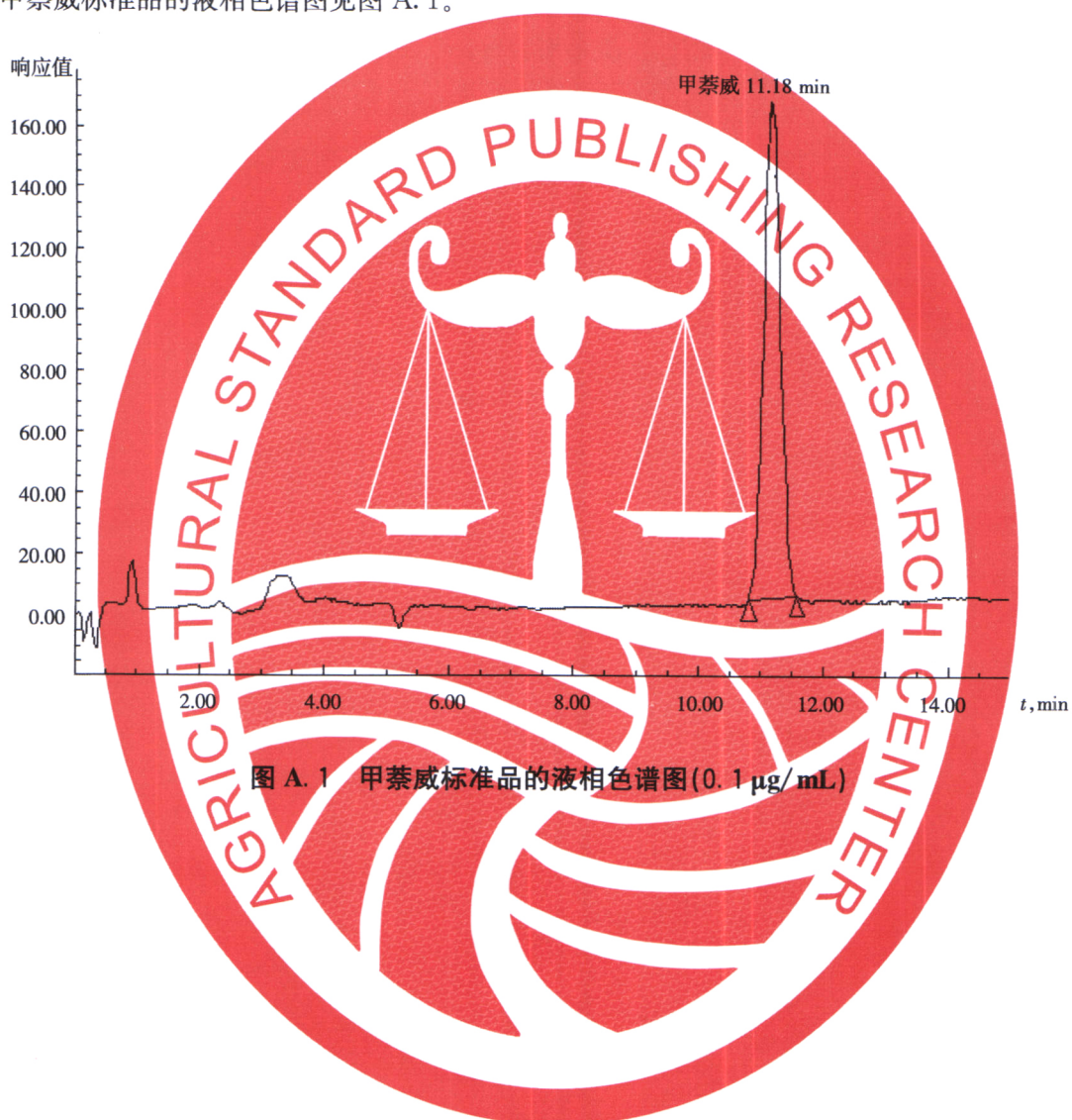


图 A.1 甲萘威标准品的液相色谱图(0.1 µg/mL)

附 录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B.1。

表 B.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

附 录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C. 1。

表 C. 1 实验室间再现性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	54
$0.001 < C \leq 0.01$	46
$0.01 < C \leq 0.1$	34
$0.1 < C \leq 1$	25
$C > 1$	18



附 录 D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 D.1。

表 D.1 样品的添加浓度及回收率

样品	添加水平 mg/kg	回收率 %	样品	添加水平 mg/kg	回收率 %
鱼肉	0.005	82.0~110.0	火腿	0.005	90.0~96.0
	0.010	89.0~107.0		0.010	100.0~114.0
	0.020	94.0~112.5		0.020	97.0~115.5
	0.050	90.0~105.6		0.050	101.6~113.6
	0.100	92.0~111.2		0.100	92.5~107.3
牛肉	0.005	82.0~98.0	虾肉	0.005	86.0~100.0
	0.010	86.0~99.0		0.010	85.0~96.0
	0.020	84.5~109.5		0.020	87.0~105.0
	0.050	90.6~98.0		0.050	88.6~94.6
	0.100	88.4~98.0		0.100	86.7~95.1
鸡肉	0.005	86.0~96.0			
	0.010	89.0~97.0			
	0.020	95.5~112.5			
	0.050	92.0~97.2			
	0.100	85.9~95.0			
	5.000	87.7~102.5			

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
肉及肉制品中甲萘威残留量的测定
液相色谱—柱后衍生荧光检测法

GB 23200.105—2016

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20 千字
2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·4146

定价: 24.00 元



GB 23200.105—2016

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 65005894