

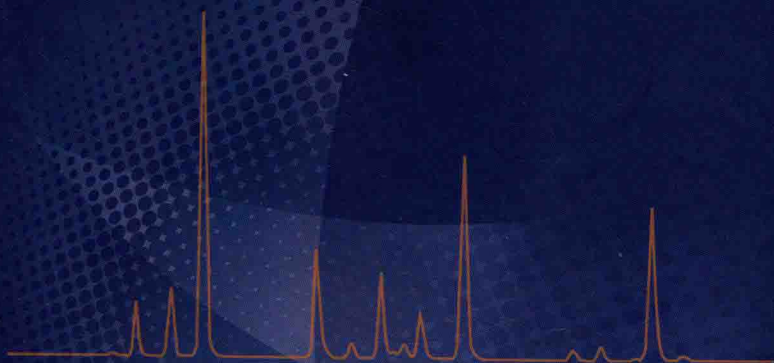
DETERMINING QUALITY AND SAFETY OF FRUITS AND DERIVED PRODUCTS

Pesticide Residues (Vol. I)

果品及其制品质量安全检测

农药残留 (上)

聂继云◎主编



中国质检出版社
中国标准出版社

果品及其制品质量安全检测 农药残留(上)

Determining Quality and Safety of Fruits and
Derived Products—Pesticide Residues (Vol. I)

聂继云 主编

中国质检出版社
中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

果品及其制品质量安全检测 农药残留(上)/聂继云主编.
—北京:中国质检出版社, 2017. 12

ISBN 978-7-5026-4523-6

I. ①果… II. ①聂… III. ①果品—农药残留—检测
IV. ①TS255.7②S372

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 296846 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100029)

北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010) 68533533 发行中心: (010) 51780238

读者服务部: (010) 68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 字数 327 千字

2017 年 12 月第一版 2017 年 12 月第一次印刷

*

定价: 68.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68510107

主 编 简 介

聂继云，男，研究员，博士，博士生导师，主要从事果品质量安全与标准研究。现任中国农业科学院果树研究所果品质量安全研究中心主任、农业部果品质量安全风险评估实验室（兴城）主任、农业部果品及苗木质检中心（兴城）常务副主任、中国农业科学院科技创新工程“果品质量安全风险监测与评估团队”首席科学家、国家苹果产业技术体系质量安全与营养品质评价岗位科学家、辽宁省“百千万人才工程”百层次人选、农业部农产品质量安全专家组成员、全国果品标准化技术委员会委员，《Journal of Integrative Agriculture》《中国农业科学》《农产品质量与安全》《中国果树》等期刊编委。“十五”以来，主持完成国家级和省部级科研项目 25 项；发表论文 110 余篇，其中，SCI/EI 收录论文和一级学报论文 50 余篇；主编《农产品质量与安全·果品卷》《果品质量安全标准与评价指标》《苹果安全生产技术手册》等著作 9 部，参编著作 7 部；制定《水果和蔬菜可溶性固形物含量的测定 折射仪法》（NY/T 2637—2014）、《水果、蔬菜及其制品中叶绿素含量的测定 分光光度法》（NY/T 3082—2017）等农业行业标准和国家标准 30 余项；取得省部级科技成果奖 4 项，其他获奖成果多项。

丛书编委会

主 编 聂继云

编 委 (按姓氏拼音排序)

程 杨 冯晓元 郭永泽 焦必宁

匡立学 李银萍 李志霞 王 蒙

王 艳 闫 震

本书编委会

主 编 聂继云

副主编 王 艳 闫 震 李海飞

编 者 (按姓氏拼音排序)

常维霞 陈秋生 程 杨 董雅凤

冯晓元 高 芳 关棣锴 郭永泽

焦必宁 匡立学 李 静 李银萍

李志霞 沈友明 王 蒙 王玉娇

徐国锋 岳 强 赵多勇

前 言

随着我国果业的快速发展,果品及其制品在农业增效、农民增收和农村经济发展中发挥着越来越重要的作用。我国果品种类丰富,作为商品栽培的果品超过 70 种,为满足消费者多样化需求奠定了坚实基础。我国是世界第一大果品生产国和消费国,果品产量约占全球的四分之一,苹果、柑橘、梨、葡萄、桃等许多果品的产量均居世界首位,果品及其制品早已成为我国居民膳食的重要组成部分。随着社会的进步和生活水平的提高,果品及其制品质量安全日益受到生产者、经营者、消费者和政府主管部门的高度关注和重视。营养品质、功能成分、农药残留、矿质元素、真菌毒素、致病微生物、食品添加剂和过敏原果品成分是影响果品及其制品质量安全的主要因素,事关消费者健康、安全。无论是果品及其制品的生产、贮运和贸易,还是对其进行研究、教学和监管,质量安全检测内容均必不可少。为此,特组织有关专家编写了这套果品及其制品质量安全检测方法丛书,以向读者提供重要的技术和参考依据。

国家标准和行业标准都是公认的技术规则,兼具科学性、先进性和实用性。本套丛书是在收集 260 余项果品及其制品检测相关国家标准和行业标准基础上,结合我国果品及其制品检测工作实际需要和编者多年的检测工作经验而编写的。丛书共分 5 册,《果品及其制品质量安全检测 营养品质和功能成分》《果品及其制品质量安全检测 农药残留(上)》《果品及其制品质量安全检测 农药残留(下)》《果品及其制品质量安全检测 元素、添加

剂和污染物》和《果品及其制品质量安全检测 真菌毒素、致病菌和果品成分》。第一册由聂继云、闫震和李志霞主编，第二册和第三册由聂继云主编，第四册由聂继云、匡立学和程杨主编，第五册由聂继云、李志霞和李银萍主编。丛书由聂继云统稿。参加编写的还有常维霞、陈秋生、董雅凤、冯晓元、高芳、关棣锴、郭永泽、胡莉、焦必宁、李海飞、李静、刘红弟、刘璇、庞荣丽、沈友明、王蒙、王艳、王玉娇、邢丽杰、徐国锋、岳强、赵多勇等。

本丛书内容丰富，覆盖果品及其制品质量安全检测的各个方面，共收录检测方法近 330 种。其中：营养品质检测方法 39 种，以分光光度法、水解法和滴定法为主，覆盖 17 种（类）营养品质指标；功能成分检测方法 40 种，以液相色谱法居多，覆盖 32 种（类）功能成分；农药残留检测方法 111 种，以气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱/质谱法为主，包括 64 种单残留方法和 47 种多残留方法，多残留检测方法可检测 2 种~512 种农药及相关化学品残留；元素检测方法 45 种，包括 39 种单元素方法和 6 种多元素方法（多元素方法可检测 4 种~26 种元素），前者主要是原子吸收光谱法、原子荧光光谱法和分光光度法，后者均为 ICP-OES 法或 ICP-MS 法；添加剂检测方法 28 种，以液相色谱法为主，覆盖 43 种食品添加剂；污染物检测方法 7 种，覆盖 30 种污染物；真菌毒素检测方法 12 种，覆盖 4 种（类）真菌毒素和产毒青霉属、曲霉属及其毒素；致病菌检测方法 18 种，覆盖 11 种致病菌；果品成分检测方法 11 种，均为 PCR 法，覆盖 11 种水果成分；过敏原果品成分检测方法 15 种，主要是 LAMP 法和实时荧光 PCR 法，覆盖 9 种过敏原果品成分。

本丛书内容全面、语言精练、条理清晰、重点突出，为全面、科学、公正地开展果品及其制品质量安全检测、鉴定、评价提供了重要技术支持和依据，可供高等院校、科研院所和企事业

单位从事果品及其制品质量安全分析检测的科研人员、师生和技术人员参考。本书得到现代农业产业技术体系 (CARS-27)、中国农业科学院科技创新工程 (CAAS-ASTIP)、国家农产品质量安全风险评估重大专项等项目资助。

由于水平有限,书中难免有遗漏、错误和欠妥之处,敬请广大读者批评指正。对于检测方法未涵盖的样品种类,读者可在验证、优化基础上对相关检测方法进行拓展。若有疑问,读者可查阅相关方法来源标准。

编者

2017年12月

目 录

第一篇 气质联用法——单残留检测	1
一、苯胺灵残留的测定	1
二、苯醚甲环唑残留的测定	4
三、吡螨胺残留的测定	8
四、苧螨醚残留的测定	12
五、丙炔氟草胺残留的测定	17
六、丁酰肼残留的测定	21
七、啉酰菌胺残留的测定	26
八、噁草酮残留的测定	30
九、4,6-二硝基邻甲酚残留的测定	33
十、氟硅唑残留的测定	37
十一、氟烯草酸残留的测定	41
十二、环氟菌胺残留的测定	45
十三、甲霜灵残留的测定	49
十四、腈苯唑残留的测定	52
十五、六氯对二甲苯残留的测定	56
十六、啞菌环胺残留的测定	60
十七、炔草酯残留的测定	64
十八、炔苯酰草胺残留的测定	69
十九、噻节因残留的测定	73
二十、四氟醚唑残留的测定	77
二十一、四聚乙醛残留的测定	81

二十二、四螨嗪残留的测定	85
二十三、乙草胺残留的测定	90
二十四、乙氧基喹残留的测定	94
第二篇 气质联用法——多残留检测	98
一、4 种杀菌剂残留的测定	98
二、4 种二缩甲酰亚胺类农药残留的测定	103
三、10 种菊酯类农药残留的测定	107
四、11 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留的测定	111
五、11 种醚类除草剂残留的测定	117
六、11 种烯效唑类植物生长调节剂残留的测定	121
七、25 种苯酰胺类农药残留的测定	125
八、70 种有机磷类农药残留的测定	131
九、88 种农药残留的测定	135
十、107 种农药残留的测定	140
十一、211 种农药残留的测定	144
十二、488 种农药及相关化学品残留的测定	148
十三、497 种农药及相关化学品残留的测定	153
十四、500 种农药及相关化学品残留的测定	157
第三篇 气相色谱串联质谱法	163
一、仲丁灵残留的测定	163
二、8 种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留的测定	167
三、11 种二硝基苯胺类除草剂残留的测定	172
第四篇 气相色谱法	178
一、2,4-滴残留的测定	178
二、磷化氢残留的测定	182
三、磷化氢熏蒸气体残留的测定	185

四、辛硫磷农药残留的测定	188
五、乙烯利残留的测定	190
六、5种沙蚕毒素类农药残留的测定	194
七、8种菊酯类农药残留的测定	197
八、20种有机磷农药残留的测定	201
附表	204
附表1 相对离子丰度最大允许误差 (I)	204
附表2 农药残留检测精密度要求	204
附表3 相对离子丰度最大允许误差 (II)	205
附表4 70种有机磷农药的监测离子	205
附表5 70种有机磷农药的选择监测离子	210
附表6 88种农药的监测离子	213
附表7 88种农药的选择监测离子	220
附表8 107种农药的鉴别离子	224
附表9 118种农药的监测离子	231
附表10 93种农药的监测离子	239
附表11 118种农药的选择监测离子	245
附表12 93种农药的选择监测离子	248
附表13 488种农药及相关化学品的监测离子	251
附表14 488种农药及相关化学品的选择监测离子	284
附表15 497种农药及相关化学品的监测离子	297
附表16 497种农药及相关化学品的选择监测离子	331
附表17 500种农药及相关化学品的监测离子	343
附表18 500种农药及相关化学品的选择监测离子	377

第一篇 气质联用法——单残留检测

一、苯胺灵残留的测定

适用于芦柑中苯胺灵残留的测定。其他水果可参照执行。

1. 原理

试样中残留的苯胺灵用乙酸乙酯-正己烷(1+1, 体积比, 下同)混合溶剂提取, 以石墨碳黑固相萃取小柱净化, 气相色谱-质谱仪测定和确证, 外标法定量。

2. 试剂和材料

除非另有说明, 所用试剂均为分析纯, 水为 GB/T 6682 规定的一级水。

(1) 试剂

- ① 正己烷。
- ② 乙酸乙酯。
- ③ 氯化钠。

(2) 溶液配制

乙酸乙酯-正己烷(1+1)混合溶剂: 量取 100mL 乙酸乙酯和 100mL 正己烷, 混匀。

(3) 标准品

苯胺灵标准物质: 纯度 $\geq 95\%$ 。

(4) 标准溶液配制

① 标准储备液(100mg/L): 准确称取 10.0mg 标准物质, 用正己烷溶解并定容至 100mL, 于 4℃下保存。

② 标准工作溶液: 根据需要, 取适量标准储备液, 用正己烷稀释成适当浓度的标准工作溶液。现用现配。

(5) 材料

ENVI-Carb 石墨碳黑固相萃取小柱: 250mg, 3mL, 或相当者。

3. 仪器和设备

- (1) 气相色谱仪: 配质量检测器。
- (2) 分析天平: 感量 0.01g 和 0.0001g。
- (3) 组织捣碎机。
- (4) 涡旋混合器。
- (5) 氮吹仪。
- (6) 超声波清洗器。
- (7) 离心机。
- (8) 移液器: 1mL~5mL 和 100 μ L~1000 μ L。
- (9) 具螺旋盖聚四氟乙烯塑料离心管: 50mL。
- (10) 容量瓶: 100mL。

4. 试样制备与保存

取有代表性的样品至少 500g(不可水洗), 切碎, 用组织捣碎机加工成浆状, 混匀, 均分为两份作为试样, 分装入洁净盛样袋内, 密封, 标明标记, 于-18℃以下冷冻保存。

注: 取样部位按 GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》附录 A 执行。制样操作过程中应防止样品受到污染或发生残留物含量变化。

5. 分析步骤

(1) 提取

称取 5g(精确至 0.01g)均匀试样, 置于 50mL 具塞塑料离心管中, 加氯化钠 3g, 再加入 10mL 乙酸乙酯-正己烷(1+1)混合溶剂, 涡旋振荡器上混匀 30s, 超声提取 20min, 2500r/min 离心 3min, 取上层有机相于另一试管中, 再分别加入 5mL 乙酸乙酯-正己烷混合溶剂重复提取 2 次, 合并提取液, 40℃氮吹浓缩至约 1mL。

(2) 净化

将 ENVI-Carb 小柱装在固相萃取的真空抽滤装置上, 先用 3mL 乙酸乙酯-正己烷(1+1)混合溶剂预淋洗小柱, 保持流速约为

1mL/min。将提取液过 ENVI-Carb 小柱,再用 6mL 乙酸乙酯-正己烷(1+1)混合溶剂洗脱,收集全部洗脱液,置 40℃ 下氮吹至近干,用乙酸乙酯定容至 2mL,供 GC-MS 分析。

(3) 测定

① 气相色谱-质谱参考条件

a) 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱,30m×0.25mm(i.d.),0.25μm(膜厚),或相当者。

b) 色谱柱温度:80℃ $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 130℃ $\xrightarrow{0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 136℃ $\xrightarrow{40^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280℃(2min)。

c) 进样口温度:260℃。

d) 离子源温度:230℃。

e) 选择监测离子(m/z):定量离子 120;定性离子 93、137、179。

f) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速 1mL/min。

g) 进样量:1μL。

h) 进样方式:不分流进样。

i) 四极杆温度:250℃。

j) 连接口温度:280℃。

② 色谱测定与确证

根据试样中被测物的含量情况,选取响应值适宜的标准工作液进行色谱分析,对标准工作液和样液等体积参插进样。标准工作液和待测样液中苯胺灵的响应值均应在仪器线性响应范围内。如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间处有色谱峰出现,且在扣除背景后的样品质谱图中,(m/z)120、93、137、179 均出现,所选离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比,其值在允许范围内(附表 1),则可判定样品中存在苯胺灵残留。在上述仪器条件下,苯胺灵保留时间为 14.2min,离子丰度比为(m/z) 93:120:137:179=100:34:42:54。

(4) 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

6. 结果计算

用色谱数据处理仪或按式(1)计算样品中苯胺灵的残留量,计

算结果须扣除空白值,以两次平行测定结果的算术平均值表示,保留两位有效数字。两次平行测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(即精密度)应符合附表 2 的要求。

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

式中:

X ——样品中苯胺灵的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样液中苯胺灵的峰面积;

C_s ——标准溶液中苯胺灵的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释或浓缩倍数;

A_s ——标准溶液中苯胺灵的峰面积;

m ——最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

方法来源

《食品安全国家标准 食品中苯胺灵残留量的测定 气相色谱-质谱法》(GB 23200.61—2016)

二、苯醚甲环唑残留的测定

适用于杏仁、西柚、菠萝和草莓中苯醚甲环唑残留的测定。其他水果和坚果可参照执行。

1. 原理

试样中的苯醚甲环唑用乙酸乙酯提取,经串联活性炭和中性氧化铝双柱法或弗罗里硅土单柱法固相萃取净化后由气相色谱-质谱联用仪测定与确证,外标法定量。

2. 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

(1) 试剂

① 乙酸乙酯:色谱纯。

② 正己烷:色谱纯。

③ 丙酮:色谱纯。

④ 无水硫酸钠:经 650℃灼烧 4h,置密闭容器中备用。

(2) 溶液配制

正己烷-丙酮(3+2)混合溶剂:取 300mL 正己烷,加入 200mL 丙酮,摇匀备用。

(3) 标准品

苯醚甲环唑标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

(4) 标准溶液配制

① 苯醚甲环唑标准储备溶液:准确称取适量的苯醚甲环唑标准品,用乙酸乙酯稀释配制成 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,于 4℃下保存。

② 苯醚甲环唑标准工作液:根据需要用正己烷稀释成适当浓度的标准工作溶液,于 4℃下保存。

(5) 材料

① 活性炭固相萃取柱:250mg,3mL 或相当者。

② 中性氧化铝固相萃取柱: $N-\text{Al}_2\text{O}_3$,250mg,3mL,或相当者。

③ 弗罗里硅土固相萃取柱:Florisil,0.5g,3mL,或相当者。

④ 微孔滤膜:0.45 μm ,有机系。

3. 仪器和设备

(1) 气相色谱-质谱仪:配有负化学离子源(NCI)。

(2) 分析天平:感量 0.01g 和 0.0001g。

(3) 固相萃取装置:带真空泵。

(4) 组织捣碎机。

(5) 粉碎机。

(6) 旋转蒸发器。

(7) 氮吹仪。

(8) 振荡器。

(9) 移液管或移液器。

(10) 具塞锥形瓶:250mL。

(11) 浓缩瓶:150mL。

4. 试样制备与保存

(1) 制备