

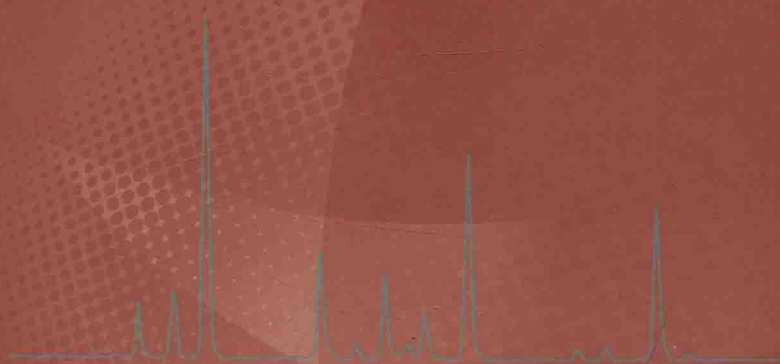
DETERMINING QUALITY AND SAFETY OF FRUITS AND DERIVED PRODUCTS

Pesticide Residues (Vol. II)

果品及其制品质量安全检测

农药残留(下)

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(下)

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

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(下)/聂继云主编.
—北京:中国质检出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-5026-4526-7

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 296843 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 字数 313 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 徐国锋

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 李海飞 李 静

李银萍 李志霞 沈友明 王 蒙

王玉娇 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 液相色谱串联质谱法——单残留检测	1
一、阿维菌素残留的测定	1
二、吡丙醚残留的测定	4
三、吡蚜酮残留的测定	8
四、赤霉酸残留的测定	13
五、虫酰肼残留的测定	17
六、除虫脲残留的测定	22
七、地乐酚残留的测定	26
八、对氯苯氧乙酸残留的测定	30
九、多菌灵残留的测定	34
十、呋虫胺残留的测定	38
十一、氟苯虫酰胺残留的测定	43
十二、氟啶虫酰胺残留的测定	47
十三、井冈霉素残留的测定	52
十四、啶氧灵残留的测定	56
十五、氯吡脲残留的测定	61
十六、氯酯磺草胺残留的测定	65
十七、氰氟虫腙残留的测定	70
十八、噻虫啉残留的测定	74
十九、噻酰菌胺残留的测定	78
二十、三氟羧草醚残留的测定	82
二十一、杀草强残留的测定	86

二十二、四溴菊酯残留的测定	90
二十三、烯肟菌酯残留的测定	94
二十四、烯唑醇残留的测定	98
二十五、硝磺草酮残留的测定	102
二十六、乙萘酚残留的测定	107
二十七、增效醚残留的测定	112

第二篇 液相色谱串联质谱法——多残留检测 116

一、百草枯和敌草快残留的测定	116
二、灭螨醌和羟基灭螨醌残留的测定	120
三、噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留的测定	125
四、鱼藤酮和印楝素残留的测定	130
五、3 种氨基酸类有机磷除草剂残留的测定	133
六、4 种吡啶类除草剂残留的测定	138
七、4 种杀菌剂残留的测定	142
八、4 种噻唑类杀菌剂残留的测定	147
九、4 种农药（抗倒酯等）残留的测定	152
十、4 种农药（萘乙酰胺等）残留的测定	156
十一、5 种杀菌剂残留的测定	161
十二、5 种双酰胺类农药残留的测定	166
十三、6 种环己烯酮类除草剂残留的测定	171
十四、6 种苯并咪唑类农药残留的测定	175
十五、7 种吡啶类农药残留的测定	181
十六、8 种环己烯酮类除草剂残留的测定	186
十七、8 种二硝基苯胺类农药残留的测定	192
十八、8 种氨基甲酸酯类农药残留的测定	197
十九、9 种硫代氨基甲酸酯类除草剂残留的测定	200
二十、10 种苯甲酰脲类农药残留的测定	206
二十一、12 种氨基甲酸酯类农药残留的检测	211

二十二、15 种取代脲类农药残留的测定	216
二十三、16 种农药残留的测定	221
二十四、20 种氨基甲酸酯类农药残留的测定	225
二十五、413 种农药及相关化学品残留的测定	230
二十六、450 种农药及相关化学品残留的测定	236
二十七、512 种农药及相关化学品残留的测定	241
第三篇 液相色谱法	248
一、阿维菌素残留的测定	248
二、多菌灵残留的测定	250
三、噻菌灵残留的测定	254
四、乙氧基喹残留的测定	257
五、抑芽丹残留的测定	260
六、唑螨酯残留的测定	263
七、4 种苯并咪唑类农药残留的测定	267
八、7 种苯甲酰脲类农药残留的测定	270
附表	274
附表 1 相对离子丰度最大允许误差	274
附表 2 农药残留检测精密度要求	274
附表 3 20 种氨基甲酸酯类农药的其他质谱条件	275
附表 4 413 种农药及相关化学品的其他质谱条件	277
附表 5 450 种农药及相关化学品的其他质谱条件	307
附表 6 512 种农药及相关化学品的其他质谱条件	338

第一篇 液相色谱串联质谱法 ——单残留检测

一、阿维菌素残留的测定

适用于苹果、板栗中阿维菌素残留的测定。其他水果和坚果可参照执行。

1. 原理

样品用乙腈提取,用中性氧化铝固相萃取柱净化,高效液相色谱-质谱/质谱测定,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 乙腈:色谱纯。

② 无水硫酸钠:使用前 650℃ 灼烧 4h,在干燥器中冷却至室温,贮于密封瓶中备用。

(2) 溶液配制

乙酸水溶液(0.1%):取 1mL 乙酸,以水定容至 1000mL。

(3) 标准品

阿维菌素标准物质:阿维菌素 B1a 含量大于 87%,以下阿维菌素含量均以阿维菌素 B1a 计。

(4) 标准溶液配制

① 阿维菌素标准储备液:称取适量(精确至 0.0001g)阿维菌素标准物质,以乙腈溶解配制浓度为 100 μ g/mL 的标准储备液,保存于 -18℃ 冰箱中。

② 阿维菌素标准中间液：准确移取阿维菌素标准储备液，以乙腈稀释配制成含 $1\mu\text{g/mL}$ 浓度的标准中间液，保存于 4°C 冰箱中。

③ 阿维菌素标准工作液：根据需要准确移取适量阿维菌素标准中间液，以乙腈稀释并定容至适当浓度的标准工作液，保存于 4°C 冰箱中。

(5) 材料

① 中性氧化铝固相萃取柱： 1000mg ， 3mL 。

② C_{18} 固相萃取柱： 1000mg ， 6mL 。

③ 有机滤膜： $0.45\mu\text{m}$ 。

3. 仪器和设备

(1) 高效液相色谱-质谱/质谱仪：配有大气压化学电离源（APCI 源）。

(2) 分析天平：感量 0.01g 和 0.0001g 。

(3) 均质器： 10000r/min 。

(4) 离心机： 3000r/min 。

(5) 捣碎机。

(6) 固相萃取装置。

(7) 旋转蒸发器。

(8) 氮吹仪。

4. 样品制备与保存

取样品约 500g ，用捣碎机捣碎，装入洁净容器，密封，做好标识，于 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 下保存。

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，加入 5g 无水硫酸钠和 15mL 乙腈， 10000r/min 均质 2min ， 3000r/min 离心 5min ，上清液经无水硫酸钠过滤并转入浓缩瓶中。用 10mL 乙腈再提取一次，合并提取液。在 40°C 水浴中将提取液浓缩至 $2\text{mL}\sim 3\text{mL}$ 。

(2) 净化

用 3mL 乙腈对中性氧化铝柱进行预淋洗。将样品提取液转入

中性氧化铝柱,用 5mL 乙腈分两次洗涤浓缩瓶并将洗涤液转入中性氧化铝柱中,调整流速在 1.5mL/min 左右,用 2mL 乙腈淋洗小柱,收集全部流出液。将流出液在 50℃下氮气吹干,用 1mL 乙腈溶解残渣,滤膜过滤,滤液供液相色谱-质谱/质谱测定。

(3) 测定

① 液相色谱-质谱/质谱参考条件

- a) 色谱柱: C_{18} 柱, 150mm $\times$ 2.1mm(i.d.), 5 μ m(粒度)。
- b) 流动相: 乙腈+乙酸水溶液(0.1%)=70+30。
- c) 流速: 0.3mL/min。
- d) 柱温: 40℃。
- e) 进样量: 20 μ L。
- f) 离子源: 大气压化学电离源(APCI 源), 负离子监测模式。
- g) 喷雾压力: 413.7kPa(60psi)。
- h) 干燥气体流量: 5L/min。
- i) 干燥气体温度: 350℃。
- j) 大气压化学电离源蒸发温度: 400℃。
- k) 电晕电流: 10000nA。
- l) 毛细管电压: 3500V。
- m) 监测离子对(m/z): 定性离子对(872/565、872/854), 定量离子对(872/565)。

② 色谱测定与确证

根据试样中阿维菌素的含量情况,选择浓度相近的标准工作液进行色谱分析,以峰面积按外标法定量。在上述仪器条件下,阿维菌素的参考保留时间为 11.3min。按照上述条件测定样品和标准工作液,如果检测的质量色谱峰保留时间与标准工作液一致;定性离子对的相对丰度与相当浓度的标准工作液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过附表 1 的规定,则可判断样品中存在相应的被测物。

(4) 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

6. 结果计算

用数据处理软件或按式(1)计算样品中阿维菌素的残留量,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应符合附表2的要求。

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

式中:

X ——样品中阿维菌素的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样液中阿维菌素的峰面积;

C ——阿维菌素标准溶液的浓度,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 ——阿维菌素标准工作溶液的峰面积;

m ——最终样液所代表的样品质量,单位为克(g)。

方法来源

《食品安全国家标准 食品中阿维菌素残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(GB 23200.20—2016)

二、吡丙醚残留的测定

适用于柠檬中吡丙醚残留的测定。其他水果可参照执行。

1. 原理

试样中残留的吡丙醚在醋酸钠缓冲剂作用下用酸性乙腈提取,再用PSA填料净化,液相色谱-质谱法测定,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 无水硫酸镁。

② 无水乙酸钠。

③ 乙酸:色谱级。

④ 乙腈:色谱级。

⑤ 甲酸:色谱级。

⑥ 乙酸铵。

(2) 溶液配制

① 0.025%甲酸水溶液(含 5mmol/L 乙酸铵):准确吸取 0.25mL 甲酸和称取 0.386g 乙酸铵于 1L 容量瓶中,用水溶解并稀释定容至 1L。

② 1%乙酸乙腈溶液:取 10mL 乙酸,用乙腈定容至 1L。

③ 10%乙腈水溶液:取 100mL 乙腈,用水定容至 1L。

(3) 标准品

吡丙醚标准品:纯度 $\geq 99\%$ 。

(4) 标准溶液配制

① 吡丙醚标准储备液:准确称取适量的吡丙醚标准品,用乙腈溶解并稀释配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,于 4℃下保存。

② 吡丙醚标准工作液:根据需要,用 10%乙腈水溶液稀释成适当浓度的标准工作液,于 4℃下保存。

(5) 材料

① 微孔滤膜:0.2 μm ,有机系。

② N-丙基乙二胺(PSA)填料:50 μm ,色谱级。

3. 仪器和设备

(1) 液相色谱-质谱/质谱仪:带电喷雾离子源(ESI)。

(2) 离心机:4000r/min。

(3) 分析天平:感量 0.0001g 和 0.01g。

(4) 具塞聚丙烯离心管:2mL 和 50mL。

(5) 组织捣碎机。

4. 样品制备与保存

取代表性样品约 500g,用组织捣碎机充分捣碎,混匀,装入洁净容器内,密封,标明标记,于-18℃以下冷冻避光保存。

注:取样部位按 GB 2763 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。