



# 中华人民共和国国家标准

GB XXXXX—XXXX

代替GB 29705-2013

## 食品安全国家标准 水产品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定 气相色谱法

National food safety standard-  
Determination of pyrethroids residues in aquatic products  
by Gas Chromatography method

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中华人民共和国农业农村部  
中华人民共和国国家卫生健康委员会发布  
国家市场监督管理总局



## 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。

本文件代替 GB 29705-2013。

本文件与GB 29705-2013相比，主要技术内容变化如下：

- 扩大药物的检测范围，增加甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯菊酯和氟胺氰菊酯；
- 扩大了标准适用范围，增加了海参、贝和蟹，其他水产品参照执行。



# 食品安全国家标准

## 水产品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定 气相色谱法

### 1 范围

本文件规定了水产品中甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、氟胺氰菊酯8种拟除虫菊酯类气相色谱法测定方法。

本文件适用于鱼、虾、蟹、贝和海参等水产品可食组织中甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、氟胺氰菊酯残留量的测定。其他水产品可参照执行。

### 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

GB/T 30891 水产品抽样规范

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 原理

试料中残留的拟除虫菊酯类药物经乙腈提取，正己烷除脂，中性氧化铝柱净化，气相色谱-电子捕获检测器分析，外标法定量。

### 5 试剂与材料

以下所用的试剂，除特别说明外均为分析纯试剂，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

#### 5.1 试剂

5.1.1 乙腈（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ）：色谱纯。

5.1.2 正己烷（ $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ）：色谱纯。

5.1.3 氯化钠（ $\text{NaCl}$ ）：650 °C灼烧 4 h，冷却，干燥保存，备用。

5.1.4 无水硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）：650 °C灼烧 4 h，冷却，干燥保存，备用。

5.1.5 乙腈饱和正己烷：取正己烷 200 mL 于 250 mL 分液漏斗，加适量乙腈，剧烈振摇，待分配平衡后，弃去下层乙腈层，即得。

#### 5.2 标准品

甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和氟胺氰菊酯，纯度不小于98%。标准品的中英文通用名称、化学分子式、CAS号信息等见附录A。

#### 5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液 (100  $\mu\text{g/mL}$ )：分别准确称取甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和氟胺氰菊酯标准品适量 (相当于各有效成分10 mg)，用正己烷溶解并转移于100.0 mL容量瓶中稀释定容至刻度，配成浓度为100  $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液。0~4  $^{\circ}\text{C}$ 保存，有效期3个月。

5.3.2 混合标准中间液 (10.0  $\mu\text{g/mL}$ )：分别准确量取上述标准储备液各 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容至刻度，配制成浓度为 10.0  $\mu\text{g/mL}$  混合标准中间液。0~4  $^{\circ}\text{C}$  保存，有效期 1 个月。

5.3.3 混合标准工作液 (1.0  $\mu\text{g/mL}$ )：准确量取上述混合标准中间液 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容至刻度，配制成浓度为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  混合标准工作液。0~4  $^{\circ}\text{C}$  保存，有效期 1 个月。

## 5.4 材料

5.4.1 聚丙烯离心管：50 mL。

5.4.2 中性氧化铝固相萃取柱：1 g/6 mL，或相当者。

## 6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：配电子捕获检测器。

6.2 分析天平：感量0.01 g和感量0.00001 g。

6.3 高速离心机：转速不小于 6000 r/min。

6.4 旋涡混合器。

6.5 氮吹仪。

6.6 固相萃取装置。

## 7 试料的制备与保存

### 7.1 试样的制备

按 GB/T 30891 附录 B 的要求制样。

取适量新鲜或解冻的空白或供试组织，绞碎并使均质。

——取均质的供试样品，作为供试试料。

——取均质的空白样品，作为空白试料。

——取均质的空白样品，添加适宜浓度的标准溶液，作为空白添加试料。

### 7.2 试料的保存

-18  $^{\circ}\text{C}$  以下保存。

## 8 测定步骤

### 8.1 提取

称取试料 (5 $\pm$ 0.05) g于50 mL聚丙烯离心管中，加入乙腈10 mL，氯化钠4 g，涡旋5 min，以6000 r/min离心5 min。取上清液于另一离心管中，残渣中加入10 mL乙腈重复提取一次，合并两次上清液，加入5 g无水硫酸钠，涡旋，6000 r/min离心5 min，加5 mL乙腈饱和的正己烷，振荡混合2 min，6000 r/min离心5 min，除去上层正己烷，再加5 mL乙腈饱和的正己烷，重复一次，下层乙腈提取液为待净化备用液。

### 8.2 净化

中性氧化铝柱预先用5 mL乙腈活化。备用液过柱，用10 mL乙腈洗脱。收集全部淋洗液于40℃氮吹至近干，用2.5 mL正己烷溶解残渣，供气相色谱测定。

### 8.3 基质匹配标准曲线的制备

空白试料按上述提取、净化步骤制备空白基质液，空白试料种类应与供试种类一致。精密量取一定量的混合标准工作液，用空白基质液分别稀释制得浓度为10.0ng/mL、20.0ng/mL、40.0ng/mL、100ng/mL和200 ng/mL的基质匹配系列标准工作溶液，供气相色谱测定。

以待测物峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制基质匹配校正标准曲线。求回归方程和相关系数。

### 8.4 测定

#### 8.4.1 气相色谱参考条件：

- a) 色谱柱：HP-50+毛细管柱：30 m×0.32 mm×0.25 μm，或性能相当者；
- b) 程序柱温：起始柱温100℃，保持0.5min，以30℃/min升至250℃，保持0.5min，以3℃/min升至280℃，保持8 min；
- c) 载气：高纯氮气，柱流速2 mL/min；
- d) 分流：不分流进样；
- e) 进样量：2 μL；
- f) 进样口温度：280℃；
- g) 检测器温度：300℃。

### 8.5 测定法

#### 8.5.1 定性测定

在相同测试条件下，试样溶液中的拟除虫菊酯类药物的保留时间与基质匹配标准溶液中相应组分的保留时间相比，偏差应在±0.1 min以内；且检测到的相对离子丰度，应与浓度相当的校正标准溶液相对离子丰度一致。其允许偏差为±40%。

#### 8.5.2 定量测定

按8.4.1设定的仪器条件，以基质匹配标准溶液浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线，作单点或多点校准，按外标法以峰面积定量。有异构体的待测物在计算时应将所有异构体峰面积加和后再进行计算。基质匹配标准溶液及试样溶液中目标药物响应值均应在仪器检测的线性范围之内。对于试料中目标药物响应值超过仪器测定线性范围的，应对试样溶液采用空白基质溶液稀释后再测定。

在上述色谱条件下，拟除虫菊酯类药物及异构体的色谱图见附录B。

### 8.6 空白试验

取空白试料，除不加标准溶液外，采用相同的测定步骤同时进行空白试验。

## 9 结果计算和表述

### 9.2 定量结果计算

试样中待测物残留量按标准曲线或公式（1）计算：

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

公式中：

$X$  — 试样中拟除虫菊酯类药物的含量，单位为微克每千克 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )；

$A$  — 试样中拟除虫菊酯类药物的峰面积（有异构体的应为各异构体峰面积之和）；

$A_s$  — 基质匹配标准溶液中拟除虫菊酯类药物的峰面积（有异构体的应为各异构体峰面积之和）；

$C_s$  — 基质匹配标准溶液中拟除虫菊酯类药物的浓度，单位为纳克每毫升 ( $\text{ng}/\text{mL}$ )；

$V$  — 复溶体积，单位为毫升 ( $\text{mL}$ )；

$m$  — 供试试样质量，单位为克 ( $\text{g}$ )。

注：计算结果需扣除空白值。测定结果计算结果不小于  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  时保留3位有效数字，  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下保留至小数点后2位。

## 10 检测方法的灵敏度、正确度和精密度

### 10.1 灵敏度

本方法鱼、虾、蟹、贝和海参可食组织中检测限为  $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为  $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 10.2 正确度

本方法鱼、虾、蟹、贝和海参可食组织在  $10.0\sim 50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  添加浓度水平上的回收率为  $60\%\sim 120\%$ 。

### 10.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差  $\leq 15\%$ ，批间相对标准偏差  $\leq 20\%$ 。



附 录 A  
(规范性)  
拟除虫菊酯类化合物信息

8 种拟除虫菊酯类药物中英文通用名称、化学分子式、CAS 号信息参见表 A.1。

表 A. 1 8 种拟除虫菊酯类药物中英文通用名称、化学分子式、CAS 号信息

序号	中文通用名称	异构体中文通用名称	英文通用名称	化学分子式	CAS 号
1	甲氰菊酯	/	Fenpropathrin	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	64257-84-7
2	三氟氯氰菊酯	/	Cyhalothrin	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	68085-85-8
3	氯菊酯	氯菊酯-1；氯菊酯-2	Permethrin	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52645-53-1
4	氟氯氰菊酯	/	Cyfluthrin	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>	68359-37-5
5	氯氰菊酯	氯氰菊酯-1、氯氰菊酯-2、氯氰菊酯-3	Cypermethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	52315-07-8
6	氟胺氰菊酯	氟胺氰菊酯-1；氟胺氰菊酯-2	Tau-fluvalinate	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102851-06-9
7	氰戊菊酯	氰戊菊酯-1、氰戊菊酯-2	Fenvalerate	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	51630-58-1
8	溴氰菊酯	溴氰菊酯-1；溴氰菊酯-2	Deltamethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	52918-63-5

附录 B  
(资料性)  
目标药物色谱图

拟除虫菊酯药物标准溶液色谱图参见图 B.1。

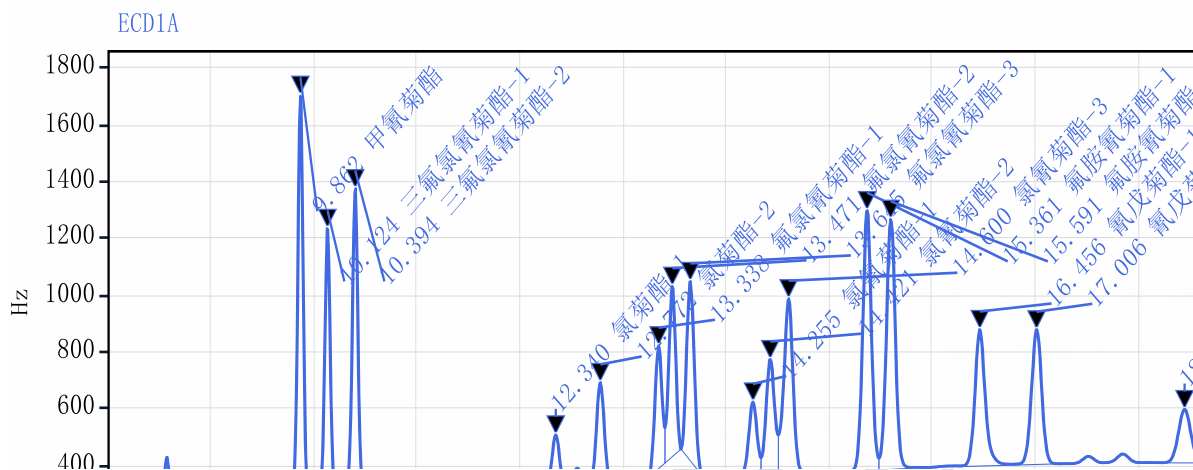


图 B.1 拟除虫菊酯药物标准溶液色谱图 (100 ng/mL)

1-甲氰菊酯 (9.862min); 2-三氟氯氰菊酯-1 (10.124min); 3-三氟氯氰菊酯-2 (10.394min); 4-氯菊酯-1 (12.340 min); 5-氯菊酯-2 (12.772 min); 6-氟氯氰菊酯-1 (13.338 min); 7-氟氯氰菊酯-2 (13.471 min); 8-氟氯氰菊酯-3 (13.645 min); 9-氯氰菊酯-1 (14.255 min); 10-氯氰菊酯-2 (14.421 min); 11-氯氰菊酯-3 (14.600 min); 12-氟胺氰菊酯-1 (15.361 min); 13-氟胺氰菊酯-2 (15.591 min); 14-氰戊菊酯-1 (16.456 min); 15-氰戊菊酯-2 (17.006 min); 16-溴氰菊酯-1 (18.443 min); 17-溴氰菊酯-2 (19.106 min)

基质添加拟除虫菊酯药物标准溶液色谱图参见图 B.2。

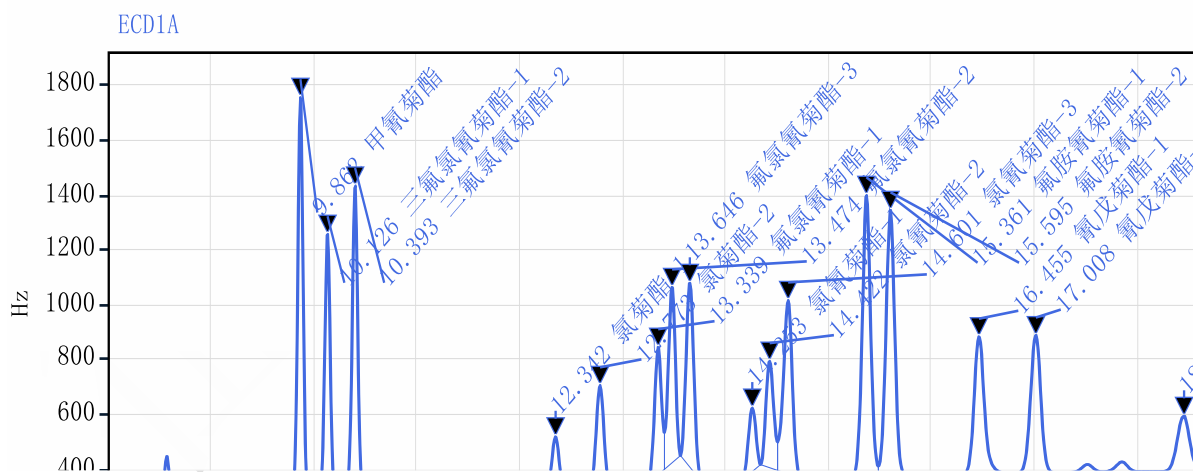


图 B.2 基质添加拟除虫菊酯药物标准溶液色谱图 (100 ng/mL)

1-甲氰菊酯 (9.862min); 2-三氟氯氰菊酯-1 (10.126min); 3-三氟氯氰菊酯-2 (10.393min); 4-氯菊酯-1 (12.342 min); 5-氯菊酯-2 (12.773 min); 6-氟氯氰菊酯-1 (13.339 min); 7-氟氯氰菊酯-2 (13.474 min); 8-氟氯氰菊酯-3 (13.646 min); 9-氯氰菊酯-1 (14.253 min); 10-氯氰菊酯-2 (14.422 min); 11-氯氰菊酯-3 (14.601 min); 12-氟胺氰菊酯-1 (15.361 min); 13-氟胺氰菊酯-2 (15.595 min); 14-氰戊菊酯-1 (16.455 min); 15-氰戊菊酯-2 (17.008 min); 16-溴氰菊酯-1 (18.448 min); 17-溴氰菊酯-2 (19.102 min)