



中华人民共和国国家标准

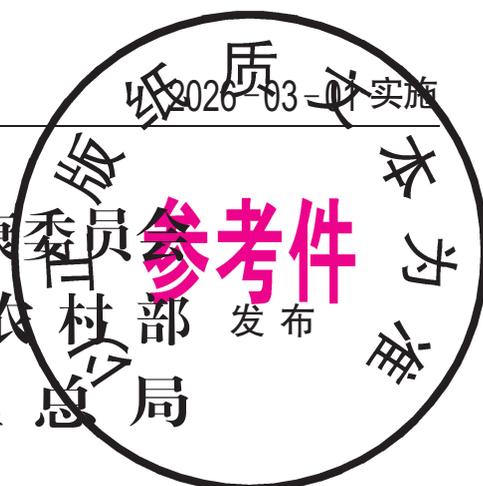
GB 23200.125—2026

食品安全国家标准 植物源性食品中春雷霉素、井冈霉素、 宁南霉素、多抗霉素残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

National food safety standard—
Determination of kasugamycin, jinggangmycin, ningnanmycin and
polyoxin residues in foods of plant origin—
Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method

2026-02-12 发布

中华人民共和国国家卫生健康委员会
中华人民共和国农业农村部
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。

本文件系国内首次发布。



食品安全国家标准

植物源性食品中春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素 残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了植物源性食品中春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。

本文件适用于植物源性食品中春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素残留量的测定。

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—2026 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

试样用甲酸水溶液提取，经亲水亲脂平衡固相萃取柱和混合型阳离子交换固相萃取柱净化，液相色谱-串联质谱联用仪检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH₃CN, CAS号:75-05-8): 色谱级。

4.1.2 甲醇(CH₃OH, CAS号:67-56-1): 色谱级。

4.1.3 甲酸(HCOOH, CAS号:64-18-6): 色谱级。

4.1.4 二氯甲烷(CH₂Cl₂, CAS号:75-09-2)。

4.1.5 盐酸(HCl, CAS号:7647-01-0)。

4.1.6 氨水(NH₃·H₂O, CAS号:1336-21-6)。

4.2 溶液配制

4.2.1 甲酸水溶液(0.2%): 取 2 mL 甲酸, 用水定容至 1 L, 混匀。

4.2.2 甲酸水溶液(0.1%): 取 1 mL 甲酸, 用水定容至 1 L, 混匀。

4.2.3 甲酸乙腈溶液(0.1%): 取 1 mL 甲酸, 用乙腈定容至 1 L, 混匀。

4.2.4 盐酸溶液(30 mmol/L): 取 250 μL 盐酸, 用水定容至 100 mL, 混匀。

4.2.5 甲醇-氨水溶液(4+1): 取 400 mL 甲醇, 加入 100 mL 氨水, 摇匀备用。

4.2.6 乙腈-甲酸水溶液(1+1): 取 100 mL 乙腈, 加入 100 mL 甲酸水溶液(4.2.1), 摇匀备用。

4.3 标准品

春雷霉素标准品(Kasugamycin, C₁₄H₂₅N₃O₉, CAS号:6980-18-3)。

井冈霉素标准品(Jinggangmycin A, C₂₀H₃₅NO₁₃, CAS号:37248-47-8)。

宁南霉素标准品(Ningnanmycin, C₁₆H₂₅N₇O₈, CAS号:156410-09-2)。

多抗霉素标准品(Polyoxin B, $C_{17}H_{25}N_5O_{13}$, CAS号:19396-06-6)。

标准品纯度 $\geq 95\%$,或为满足计量溯源要求的标准品。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液(1 000 mg/L)

按照标准品的纯度折算后,准确称取一定量(精确至0.1 mg)的春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素标准品,用水溶解后转移至10 mL容量瓶中,并用水定容,避光 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件保存于棕色玻璃储液瓶,有效期6个月。

4.4.2 混合标准储备溶液(100 mg/L)

分别吸取1.0 mL春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素标准储备溶液(4.4.1)于10 mL容量瓶中,用乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)定容至刻度,避光 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件保存于棕色玻璃储液瓶,有效期3个月。

4.4.3 混合标准溶液(10 mg/L)

吸取1.0 mL混合标准储备溶液(4.4.2)于容量瓶中,用乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)定容至刻度,避光 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件保存于棕色玻璃储液瓶,有效期3个月。

4.5 材料

4.5.1 亲水亲脂平衡固相萃取柱¹⁾:500 mg,6 mL,或相当者。

4.5.2 混合型阳离子交换固相萃取柱²⁾:500 mg,6 mL,或相当者。

4.5.3 有机系微孔过滤膜(尼龙):0.22 μm ,或相当者。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-三重四级杆质谱联用仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平:感量0.1 mg、感量0.01 g。

5.3 组织捣碎仪。

5.4 离心机:最大转速不低于5 000 r/min³⁾。

5.5 涡旋振荡器:转速范围为800 r/min \sim 3 000 r/min。

5.6 旋转蒸发仪。

5.7 氮气吹干仪。

5.8 固相萃取装置。

6 试样制备

6.1 试样制备

样品测定部位按照GB 2763—2026附录A的规定执行,取样量按照相关标准或规定执行。

蔬菜、水果、食用菌和糖料切碎后充分混匀,用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆,放入聚乙烯瓶或袋中。

干制蔬菜、水果和食用菌粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

谷类粉碎后使其全部可通过425 μm 的标准网筛或等效标准网筛,放入聚乙烯瓶或袋中。

油料和坚果粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

茶叶和调味料(香辛料)粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

植物油类混匀,放入聚乙烯瓶中。

1) 亲水亲脂平衡固相萃取柱是Waters公司的Oasis HLB固相萃取柱,填充材料为亲脂性二乙烯苯和亲水性N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物,此处列出型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的固相萃取柱。

2) 混合型阳离子固相萃取柱是Waters公司的Oasis MCX固相萃取柱,填充材料为混合型强阳离子交换、水可浸润性聚合物吸附剂,此处列出型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的固相萃取柱。

3) 谷物基质转速不低于10 000 r/min,其他基质不低于5 000 r/min。

6.2 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放。于-18℃及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果和糖料

称取5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入15mL甲酸水溶液(4.2.1),涡旋振荡5min,以4000r/min离心5min,用吸管吸取上清液转移至25mL容量瓶中。残渣再加入7mL甲酸水溶液(4.2.1)重复提取1次,合并上清液,用甲酸水溶液(4.2.1)定容。将定容后的提取液转移至50mL塑料离心管中,以5000r/min离心5min,上清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

注:对于干制蔬菜和水果,称取0.5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入4.5mL水涡旋混匀静置30min后按上述方式处理。

7.1.2 食用菌

称取5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入15mL甲酸水溶液(4.2.1),涡旋振荡5min,以4000r/min离心5min,用吸管吸取上清液转移至25mL容量瓶中。残渣再加入7mL甲酸水溶液(4.2.1)重复提取1次,合并上清液,用甲酸水溶液(4.2.1)定容。将定容后的提取液转移至50mL塑料离心管中,加入10mL二氯甲烷,涡旋振荡1min,以5000r/min离心5min,上清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

注:对于干制食用菌,称取0.5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入4.5mL水涡旋混匀静置30min后按上述方式处理。

7.1.3 谷物

称取5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入25mL甲酸水溶液(4.2.1),涡旋振荡5min,以10000r/min离心5min,上清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

7.1.4 油料和坚果

称取2g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入15mL甲酸水溶液(4.2.1),涡旋振荡5min,以4000r/min离心5min,用吸管吸取上清液转移至50mL塑料离心管中。残渣再加入10mL甲酸水溶液(4.2.1)重复提取1次,合并上清液,加入10mL二氯甲烷,涡旋振荡1min,以5000r/min离心5min,上清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

7.1.5 茶叶和调味料(香辛料)

称取2g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入15mL甲酸水溶液(4.2.1),摇匀后浸泡30min,涡旋振荡5min,以4000r/min离心5min,用吸管吸取上清液转移至25mL容量瓶中。残渣再加入10mL甲酸水溶液(4.2.1)重复提取1次,合并上清液,用甲酸水溶液(4.2.1)定容。将定容后的提取液转移至50mL塑料离心管中,加入10mL二氯甲烷,涡旋振荡1min,以5000r/min离心5min,上清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

7.1.6 植物油

称取5g试样(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入25mL甲酸水溶液(4.2.1),涡旋振荡5min。以4000r/min离心5min,用吸管吸取上层油样弃去,水相清液经定性滤纸过滤后收集,待净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、糖料、食用菌、谷物、油料和坚果

亲水亲脂平衡固相萃取柱(4.5.1)用5mL甲醇、5mL甲酸水溶液(4.2.1)活化,再用2mL提取液预洗,弃去预洗液。取5.5mL提取液上柱,以约1mL/min流速通过净化柱,接收流出液于10mL塑料离心管,待混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)净化。混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)用5mL甲醇、5mL水、5mL盐酸溶液(4.2.4)活化,取5mL上述过柱滤液上柱,以约1mL/min流速通过净化柱,待样液流尽,用5mL水、5mL甲醇淋洗柱,弃去淋洗液。将混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)放入

下接旋转蒸发瓶的固定架上,用 12 mL 甲醇-氨水溶液(4.2.5)洗脱,收集洗脱液。将洗脱液在 50 °C 水浴中减压旋转浓缩至近干,氮气吹干,准确移取 2 mL 乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)溶解残留物,过有机系微孔过滤膜(4.5.3),待测定。

7.2.2 茶叶

亲水亲脂平衡固相萃取柱(4.5.1)用 5 mL 甲醇、5 mL 甲酸水溶液(4.2.1)活化,再用 2 mL 提取液预洗,弃去预洗液。取 3 mL 提取液上柱,以约 1 mL/min 流速通过净化柱,接收流出液于 10 mL 塑料离心管,待混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)净化。混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)用 5 mL 甲醇、5 mL 水、5 mL 盐酸溶液(4.2.4)活化。取 2.5 mL 上述过柱滤液上柱,以约 1 mL/min 流速通过净化柱,待样液流尽,用 5 mL 水、5 mL 甲醇淋洗柱,弃去淋洗液。将混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)放入下接旋转蒸发瓶的固定架上,用 15 mL 甲醇-氨水溶液(4.2.5)洗脱,收集洗脱液。将洗脱液在 50 °C 水浴中减压旋转浓缩至近干,氮气吹干,准确移取 2 mL 乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)溶解残留物,过有机系微孔过滤膜(4.5.3),待测定。

7.2.3 调味料(香辛料)

亲水亲脂平衡固相萃取柱(4.5.1)用 5 mL 甲醇、5 mL 甲酸水溶液(4.2.1)活化,再用 2 mL 提取液预洗,弃去预洗液。取 3 mL 提取液上柱,以约 1 mL/min 流速通过净化柱,接收流出液于 10 mL 塑料离心管,待混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)净化。混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)用 5 mL 甲醇、5 mL 水、5 mL 盐酸溶液(4.2.4)活化,取 2.5 mL 上述过柱滤液上柱,以约 1 mL/min 流速通过净化柱,待样液流尽,用 5 mL 水、5 mL 甲醇淋洗柱,弃去淋洗液。将混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)放入下接旋转蒸发瓶的固定架上,用 12 mL 甲醇-氨水溶液(4.2.5)洗脱,收集洗脱液。将洗脱液在 50 °C 水浴中减压旋转浓缩至近干,氮气吹干,准确移取 2 mL 乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)溶解残留物,过有机系微孔过滤膜(4.5.3),待测定。

7.2.4 植物油

混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)用 5 mL 甲醇、5 mL 水、5 mL 盐酸溶液(4.2.4)活化。取 5 mL 提取液上柱,以约 1 mL/min 流速通过净化柱,待样液流尽,用 5 mL 水、5 mL 甲醇淋洗净化柱,弃去淋洗液。将混合型阳离子交换固相萃取柱(4.5.2)放入下接旋转蒸发瓶的固定架上,用 12 mL 甲醇-氨水溶液(4.2.5)洗脱,收集洗脱液。将洗脱液在 50 °C 水浴中减压旋转浓缩至近干,氮气吹干,准确移取 2 mL 乙腈-甲酸水溶液(4.2.6)溶解残留物,过有机系微孔过滤膜(4.5.3),待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱:酰胺基色谱柱^①,100 mm×2.1 mm,粒径 1.7 μm,或相当者。
- 流动相:A 为甲酸水溶液(4.2.2),B 为甲酸乙腈溶液(4.2.3),梯度洗脱程序见表 1。
- 流速:0.4 mL/min。
- 柱温:50 °C。
- 进样体积:5 μL。

表 1 梯度洗脱程序($V_A + V_B$)

时间 min	V_A %	V_B %
0	30	70
2.00	30	70
3.00	40	60
5.00	40	60
5.01	30	70
10.00	30	70

① 酰胺基色谱柱是 Waters 公司的 BEH Amide 色谱柱,此处列出型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的色谱柱。

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源:电喷雾离子源。
- b) 扫描方式:正离子扫描。
- c) 毛细管电压:1.50 kV。
- d) 锥孔电压:25 V。
- e) 离子源温度:150 ℃。
- f) 脱溶剂气温度(N₂):500 ℃。
- g) 脱溶剂气流量(N₂):1 000 L/h。
- h) 锥孔气流量(N₂):50 L/h。
- i) 检测方式:多反应监测(MRM),多反应监测条件见表 2。

表 2 春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素的保留时间和多反应监测(MRM)条件

中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子对 <i>m/z</i>	定性离子对 <i>m/z</i>	碰撞能量 V
春雷霉素	Kasugamycin	3.90	380.2/200.1	380.2/112.0	18
				380.2/200.1	10
井冈霉素	Jinggangmycin A	3.80	498.2/178.1	498.2/142.0	37
				498.2/178.1	30
宁南霉素	Ningnanmycin	3.80	444.2/333.1	444.2/315.1	16
				444.2/333.1	12
多抗霉素	Polyoxin B	3.67	508.2/490.1	508.2/366.2	20
				508.2/490.1	13

7.3.3 基质匹配标准工作曲线

准确吸取适量混合标准溶液,用空白基质溶液^①稀释,配制成质量浓度为 0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L 和 0.2 mg/L 的系列基质匹配标准工作溶液,根据仪器性能和检测需要选择不少于 5 个质量浓度点,按参考色谱和质谱条件测定。分别以春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素质量浓度为横坐标,峰面积积分值为纵坐标,绘制标准曲线,求回归方程和相关系数。基质匹配标准工作溶液应现配现用。

7.3.4 定性及定量

7.3.4.1 保留时间

被测试样中春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素、多抗霉素色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较,相对偏差应在±2.5%之内。

7.3.4.2 离子丰度比

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标准样品相一致,并且目标化合物的质谱定性离子均出现,至少应包括 1 个母离子和 2 个子离子,而且同一检测批次,对同一化合物,样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比,其允许偏差不超过表 3 规定的范围,则可判断样品中存在目标物。

表 3 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分号

离子丰度比	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

本方法的添加样品 LC-MS/MS 多反应监测(MRM)色谱图见附录 A。

① 空白基质溶液的制备方法:选择与待测样品性质相同或相似的空白样品,按照 7.1 和 7.2 的步骤进行前处理,得到空白基质溶液。

7.3.4.3 定量

外标法定量。

7.4 试样溶液的测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液分别注入液相色谱-质谱联用仪中,以保留时间和离子丰度比定性,测定定量用子离子峰面积,待测样液中农药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,应根据测定质量浓度用空白基质溶液进行适当倍数稀释后再进行分析。

7.5 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.6 空白试验

除不加试样外,采用完全相同的步骤进行平行操作。

8 结果计算

试样中春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素或多抗霉素的残留量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)或公式(2)计算。

$$\omega = \frac{\rho_1 \times V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

$$\omega = \frac{\rho_2 \times A \times V}{A_s \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω —— 试样中被测物残留量的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_1 —— 从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_2 —— 基质匹配标准工作溶液中被测物的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

A —— 试样溶液中被测物的峰面积;

A_s —— 基质匹配标准工作溶液中被测物的峰面积;

V —— 样液最终定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m —— 最终样液所代表的试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。当结果大于 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下,2 次独立测定结果的绝对差不大于重复性限(r),重复性限(r)的数据见附录 B 的 B.1。

9.2 在再现性条件下,2 次独立测定结果的绝对差不大于再现性限(R),再现性限(R)的数据见 B.2。

10 方法定量限

本文件方法中春雷霉素、井冈霉素的定量限为 0.02 mg/kg,宁南霉素、多抗霉素的定量限为 0.05 mg/kg。

附录 A

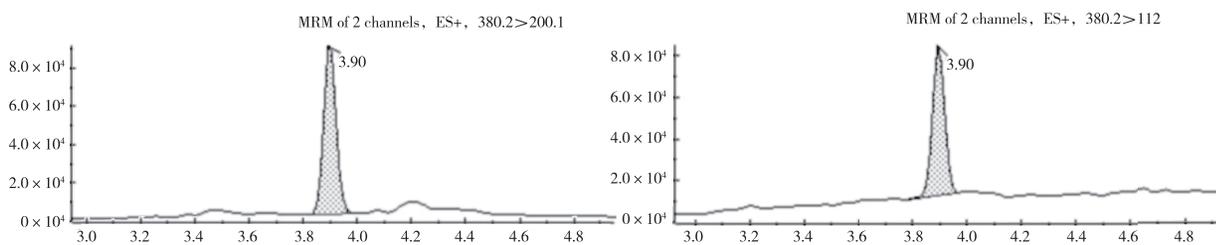
(资料性)

春雷霉素、井冈霉素、宁南霉素和多抗霉素多反应监测(MRM)色谱图

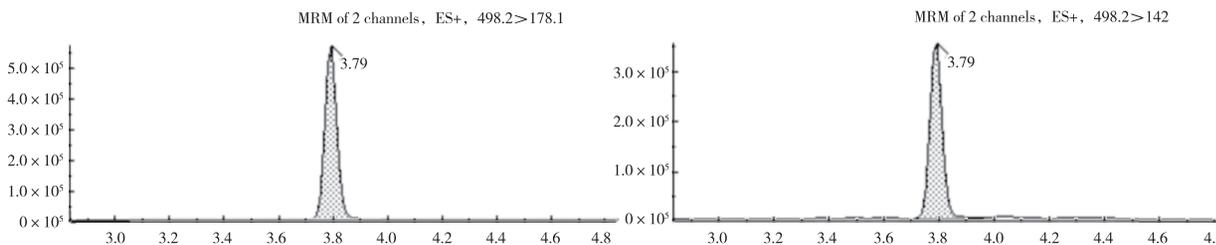
A.1 韭菜基质中 4 种农药定量限水平多反应监测(MRM)质量色谱图

见图 A.1。

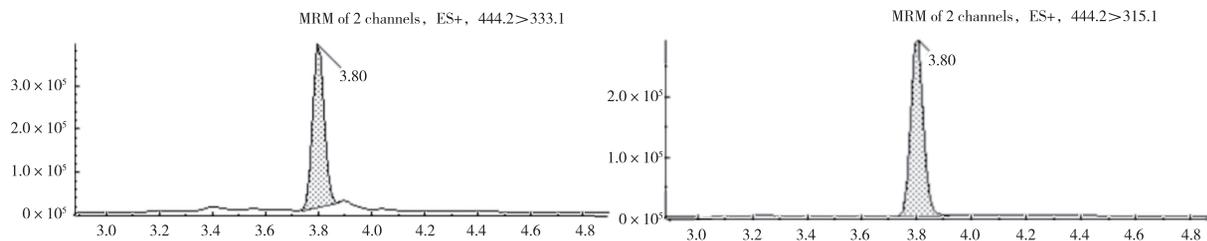
春雷霉素



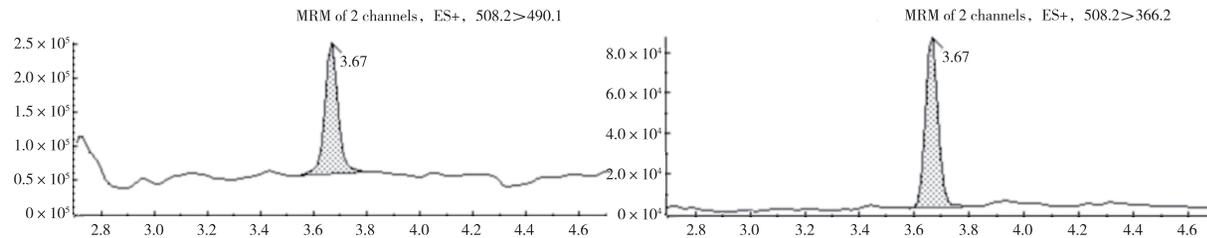
井冈霉素



宁南霉素

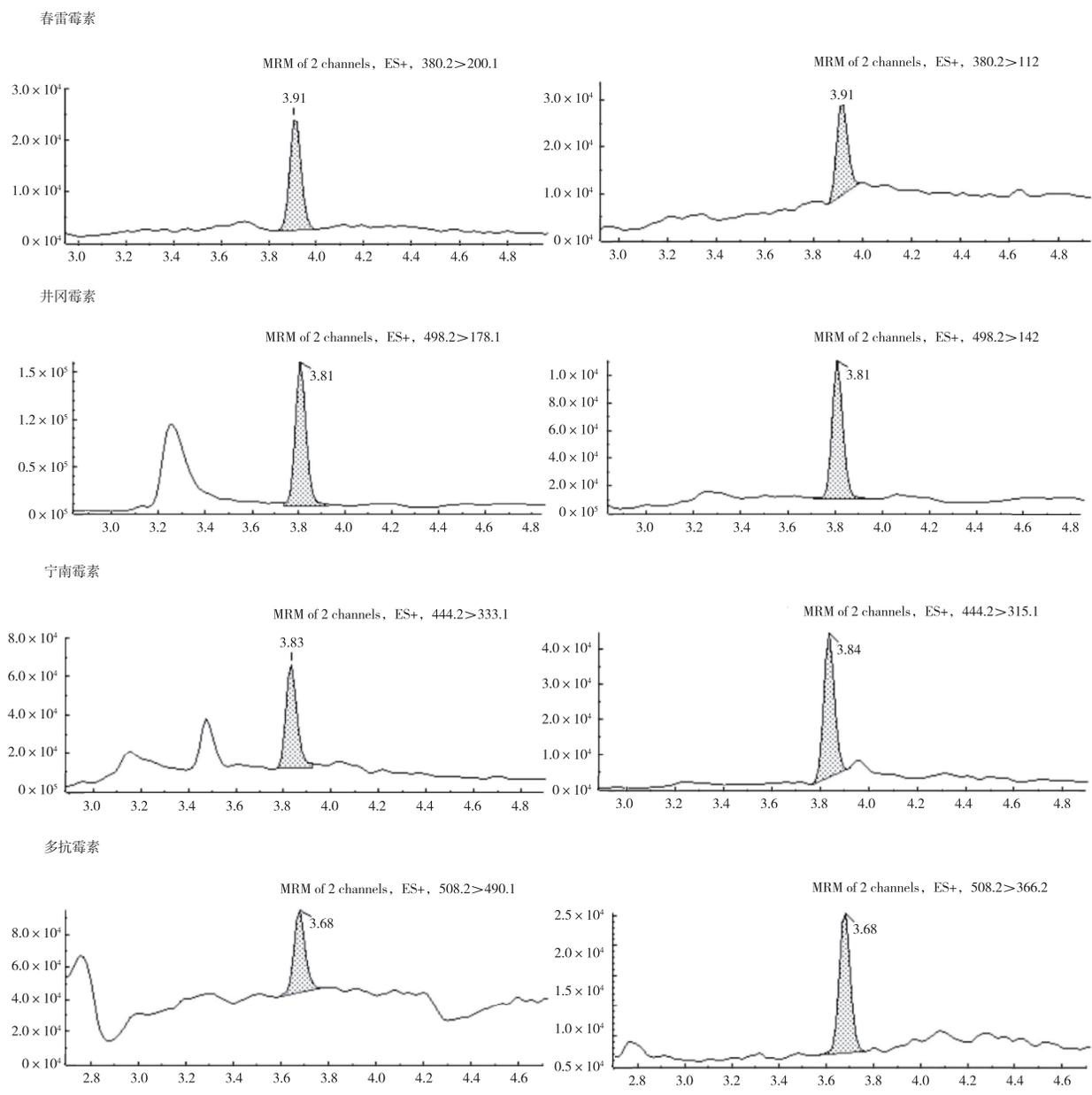


多抗霉素



A.2 茶叶基质中4种农药定量限水平多反应监测(MRM)质量色谱图

见图 A.2。



附 录 B

(资料性)

精密度的表示和计算

方法的重复性限(r)要求见表 B.1,再现性限(R)要求见表 B.2。

表 B.1 重复性限(r)

序号	农药名称	含量 mg/kg	重复性限(r)	含量 mg/kg	重复性限(r)	含量 mg/kg	重复性限(r)
1	春雷霉素	0.02	0.004	0.5	0.07	2	0.25
2	井冈霉素	0.02	0.003	0.5	0.07	2	0.25
3	宁南霉素	0.05	0.009	0.5	0.07	2	0.28
4	多抗霉素	0.05	0.01	0.5	0.07	2	0.20

表 B.2 再现性限(R)

序号	农药名称	含量 mg/kg	再现性限(R)	含量 mg/kg	再现性限(R)	含量 mg/kg	再现性限(R)
1	春雷霉素	0.02	0.006	0.5	0.11	2	0.48
2	井冈霉素	0.02	0.005	0.5	0.10	2	0.31
3	宁南霉素	0.05	0.02	0.5	0.12	2	0.45
4	多抗霉素	0.05	0.01	0.5	0.11	2	0.36