

《茶叶中农药残留量的检测方法》

编 制 说 明

1. 任务来源

本项目为深圳市市场监督管理局下达我司研究制定的《茶叶中农药残留量的检测方法》深圳市地方标准任务，任务号为：深市质〔2018〕721号附件《2018年第三批深圳市地方标准计划项目汇总表》第23项。

起草单位：

协作单位：

2. 背景及意义

我国是茶叶生产的起源国和 大 国，有着悠久的种茶和饮茶历史，茶园面积、茶叶产量和出口量均居世界前列。茶树生长于温暖湿润的环境，易于滋生病虫害，为了保障生产，根据中国农药信息网统计，我国登记在茶树上使用的主要农药有 80 多种，以有机磷类、拟除虫菊酯类杀虫剂居多。近年来，由于害虫抗药性不断增强，复配农药越来越多的被应用于茶园害虫防治上。当农药施用不当会造成茶叶中农药残留超标，影响茶叶品质，甚至损害饮茶者的健康。茶叶中农药残留近年来受到人们广泛关注，由于我国茶树病虫害的防治普遍使用化学防治，茶农存在不规范用药情况，使茶叶中的农药残留量超标问题较为突出，茶叶中农药残留量受到人们广泛关注，因此，研究制定快速、准确、涵盖农药残留多成分测定的检测方法标准具有重要意义。本标准采用 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测技术，建立起一种快速、精准、定性定量检测茶叶中 48 项农药残留的检测方法，48 项农药残留覆盖《GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中茶叶有农残限量的所有指标。本标准灵敏度更高，检出限低，检出限均能满足目前《GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》参照方法要求，定性更加准确，有效避免假阳性发生，有效缩短检测时间，提高检测效率，并且弥补了氯噻啉和草铵膦检测方法的空缺。

3. 本标准亮点

在《GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》标准中茶叶农药残留限量指标有 48 项，其中涉及的测试方法较多，目前国内尚无一个测试标准能囊括这 48 项参数，在时间和效率上无法满足大批量茶叶的高效检测。本标准检测方法涵盖农药种类多，定性准确，快速高效，可提高监管部门与检验机构的工作效率。弥补了氯噻啉检测方法的空缺，顺应社会需求。

4. 标准编制过程

4.1 标准立项

本标准根据深圳市市场监督管理局下达我司研究制定的《茶叶中多种农药残留量的检测方法》深圳市地方标准任务，任务号为深市质〔2018〕721 号文附件《2018 年第三批深圳市地方标准计划项目汇总表》第 23 项任务而研究制定的。

4.2 成立标准编制组

本项目任务 2018 年 12 月 29 下达，华测检测认证集团股份有限公司成立了标准起草项目组，对工作进行了分工，通过调研、搜集资料、方法条件试验、试验验证并广泛征求意见，形成标准送审稿。

4.3 标准起草

本标准起草人在充分收集、认真研究了国内外相关标准及资料的基础上，分析对比了国内外标准技术内容方面的差异及原因，在遵循先进性、科学性、实用性的原则下，利用GC-MS/MS和LC-MS/MS，建立起一种快速、精准定性定量检测茶叶中48项农药残留参数的检测技术，可覆盖《GB 2763-2016食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中茶叶有农残限量的所有指标。

本标准适用于茶叶中48项农药残留的测定，经实验室论证和分析，该方法

的回收率、重复性和再现性等技术指标均符合标准编制的要求。

4.4 征求意见

无重大意见分歧，具体见公开征求意见汇总处理表（附表 1）。

5. 确定各项技术内容的依据

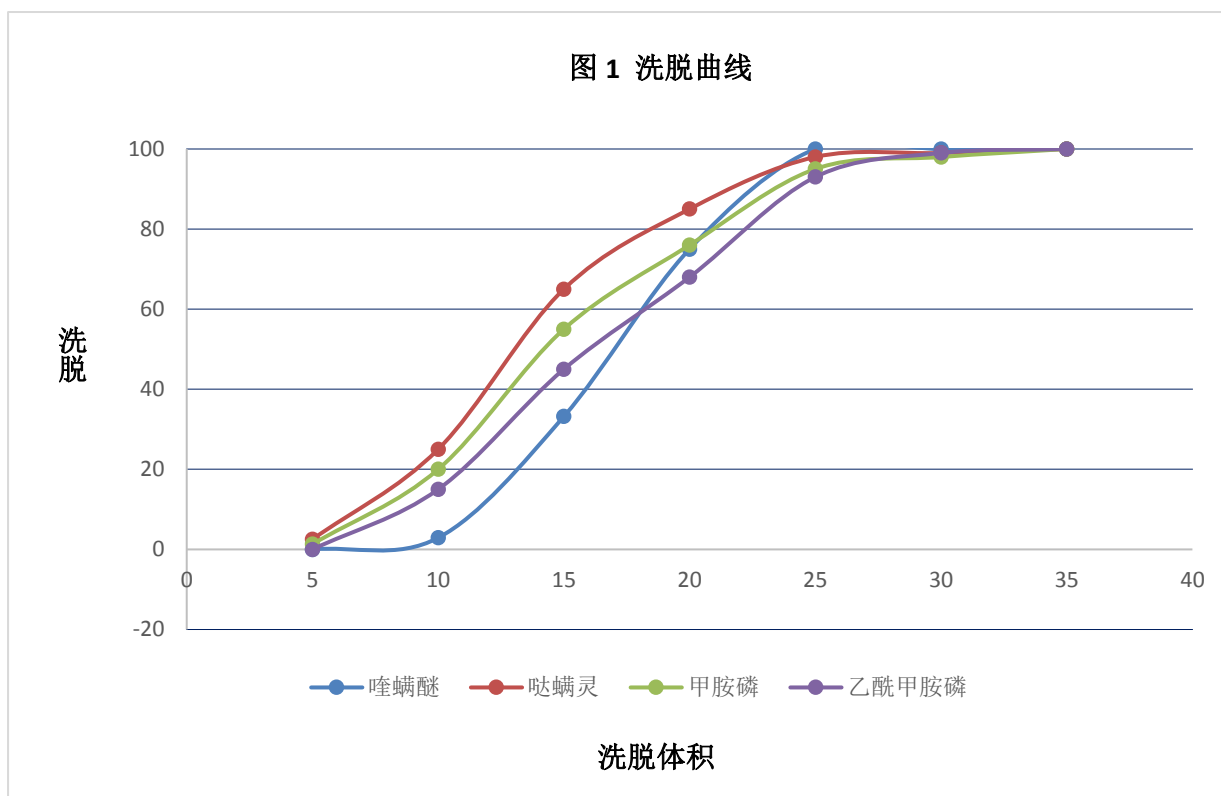
5.1 茶叶中 30 种农药残留量测定 气相色谱-串联质谱法

5.1.1 提取溶剂的选择

样品粉碎后，分别用乙腈、丙酮和乙酸乙酯溶液直接提取茶叶粉碎样对比用 5mL 水浸泡茶叶粉碎样后再分别乙腈、丙酮和乙酸乙酯提取，从而确定提取方法和提取溶剂。最终结果表明，茶叶粉碎样加水浸泡后分别用乙腈、丙酮和乙酸乙酯提取，其提取的色素等杂质会更多，不利于下一步的净化。考虑到 30 种目标化合物有机氯、有机磷和拟除虫菊酯等，因此最终选择用乙腈直接提取。

5.1.2 净化方法的选择

参考 GB/T 23204-2008，选择 Cleanet TPT 固相萃取柱，选择乙腈-甲苯溶液（3+1）作为洗脱溶剂。依次用 5mL、10mL、15mL、20mL、25mL、30mL、35mL 乙腈-甲苯溶液（3+1）洗脱，在洗脱体积为 15mL 时绝大部分目标化合物的洗脱效率能达到 95%以上，但是乙酰甲胺磷、甲胺磷、啶螨醚、啶螨灵种化合物洗脱体积为 25mL 时才能达到 95%以上（见图 1）。当洗脱体积 >25mL，大量的色素被洗脱出，因此洗脱体积定为 25mL。



5.1.3 基质效应

经实验发现，茶叶的基质效应极为明显，为了排除基质效应带来的影响，选择用阴性茶叶样品作为校准基质，配制不同浓度的标准溶液作为基质校准标准曲线。结果表明，采用基质校准后，回收率的水平可达 65%-98%。因此，本试验采用阴性茶叶样品配制基质校准标准曲线。

5.1.4 仪器参数的优化

通过优化色谱分析条件，采用弱极性毛细管柱、四阶程序升温，30 种农药在 30min 内流出。三重四极杆质谱条件的优化主要包括母离子、子离子、碰撞能量等。手动找到目标化合物母离子后，运用仪器自带功能优化其离子对与最佳碰撞能量。

5.1.5 结论

本方法采用乙腈提取，经固相萃取柱净化，用乙腈-甲苯溶液（3+1）洗脱。洗脱液经 40℃水浴浓缩后，用丙酮-正己烷溶液（1+1）溶解，选择气相色谱-串联质谱上机测试，其灵敏度高，回收率好，满足日常检测需求。

5.2 茶叶中 16 种农药残留量测定 液相色谱-串联质谱法

5.2.1 提取溶剂的选择

参考 GB23200.13，选择乙腈作为提取溶剂。具体操作为：称取 2 g 试样（精确至 0.001 g）于 50 mL 离心管中，加水 5 mL 浸泡过夜。向离心管中加入 15 mL 乙腈，超声提取 30 min，加入 2 g 氯化钠、3 g 无水硫酸镁、1 g 无水乙酸钠，涡旋混匀，10 000 r/min 离心 5 min，取上清液移入鸡心瓶中。残渣用 15 mL 乙腈重复提取一次，合并两次提取液。45℃水浴，旋转浓缩约 2 mL，待净化。

5.2.2 净化方式的优化

依据实际测试情况，本标准采用 QuEChERS 法进行净化，通过优化净化试剂（PSA、C₁₈、GCB）用量及配比，去除杂质的干扰，确保检测结果的准确性。

具体操作为：提取液与 QuEChERS 粉末涡旋混合 2 min 后，10 000 r/min 离心 5 min，转移上清液至另一离心管中。上清液 45℃水浴，旋转浓缩至近干。用 1 mL 乙腈-水溶液（3+2）溶解残渣，经 0.2 μm 微孔滤膜过滤后，以乙腈-4 mmol/L 乙酸铵（含 0.1% 甲酸）溶液为流动相，在 0.3 mL/min 流速下梯度洗脱，以 C₁₈ 色谱柱进行液相色谱分离，电喷雾模式扫描，反应监测（SRM）模式检测，外标法定量。通过回收率计算，确定最优效果。

结果显示：采用 QuEChERS 净化吸附剂（PSA+C₁₈+GCB=60 mg+60 mg+60 mg）分散萃取，本标准第二部分中的 16 种农药都有较好的回收，同时也能一定程度去除有机酸、色素、金属离子等干扰物质。试验数据详见表 5、表 6、表 7。

表 5. PSA 粉末使用量优化试验数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | | 固定加 C18 和 GCB，添加不同量的 PSA 粉末 | | | | | |
|----|-----|---------|-----------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | | 25mg | 50mg | 60mg | 100mg | 150mg | 200mg |
| 1 | 吡虫啉 | | 69.9 | 74.7 | 80.2 | 80.5 | 78.7 | 78.4 |
| 2 | 吡蚜酮 | | 75.3 | 76.0 | 78.4 | 77.3 | 78.9 | 77.6 |
| 3 | 除虫脲 | | 70.7 | 71.4 | 80.7 | 81.2 | 82.2 | 85.0 |
| 4 | 敌百虫 | | 60.3 | 62.3 | 69.3 | 65.6 | 63.3 | 62.7 |
| 5 | 丁醚脲 | | 71.0 | 72.2 | 74.6 | 74.7 | 75.5 | 74.3 |
| 6 | 啶虫脒 | | 76.5 | 75.3 | 80.9 | 81.0 | 80.5 | 82.2 |
| 7 | 多菌灵 | | 78.5 | 75.5 | 88.2 | 79.2 | 80.1 | 85.3 |
| 8 | 克百威 | 克百威 | 72.2 | 72.4 | 79.2 | 79.0 | 78.0 | 77.5 |
| | | 3-羟基克百威 | 70.8 | 71.5 | 73.9 | 70.2 | 70.1 | 65.6 |
| 9 | 硫环磷 | | 80.4 | 81.2 | 89.1 | 85.8 | 84.0 | 83.3 |
| 10 | 氯噻啉 | | 67.9 | 68.9 | 78.6 | 77.6 | 77.8 | 78.1 |
| 11 | 灭多威 | | 60.6 | 62.2 | 65.0 | 65.6 | 67.0 | 66.4 |
| 12 | 内吸磷 | | 63.2 | 67.7 | 68.1 | 68.2 | 67.6 | 68.7 |
| 13 | 噻虫嗪 | | 63.4 | 66.1 | 70.3 | 69.0 | 68.7 | 66.7 |
| 14 | 杀螟丹 | | 59.8 | 60.8 | 65.4 | 64.6 | 63.4 | 61.3 |
| 15 | 辛硫磷 | | 55.2 | 59.9 | 69.5 | 67.0 | 63.4 | 61.2 |
| 16 | 茚虫威 | | 63.1 | 63.2 | 65.9 | 63.5 | 64.1 | 64.7 |

表 6. C₁₈ 粉末使用量优化试验数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | | 固定加 PSA 和 GCB，添加不同量的 C ₁₈ 粉末 | | | | | |
|----|-----|---------|---|------|------|-------|-------|-------|
| | | | 25mg | 50mg | 60mg | 100mg | 150mg | 200mg |
| 1 | 吡虫啉 | | 70.9 | 77.7 | 85.2 | 82.5 | 80.7 | 78.4 |
| 2 | 吡蚜酮 | | 90.3 | 90.0 | 94.4 | 86.3 | 89.9 | 81.6 |
| 3 | 除虫脲 | | 88.7 | 90.4 | 95.7 | 95.2 | 97.2 | 99.0 |
| 4 | 敌百虫 | | 66.9 | 68.9 | 75.9 | 75.6 | 73.3 | 72.7 |
| 5 | 丁醚脲 | | 74.2 | 75.3 | 85.6 | 83.5 | 83.0 | 82.3 |
| 6 | 啶虫脒 | | 75.6 | 80.3 | 89.4 | 87.4 | 86.1 | 84.3 |
| 7 | 多菌灵 | | 91.5 | 91.5 | 99.4 | 98.2 | 98.1 | 96.3 |
| 8 | 克百威 | 克百威 | 88.2 | 87.4 | 86.2 | 84.0 | 87.0 | 80.5 |
| | | 3-羟基克百威 | 72.8 | 71.5 | 73.9 | 69.2 | 69.1 | 64.6 |
| 9 | 硫环磷 | | 94.4 | 92.2 | 94.1 | 94.8 | 88.0 | 83.3 |
| 10 | 氯噻啉 | | 81.9 | 82.9 | 84.6 | 83.6 | 83.8 | 78.1 |

| | | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 11 | 灭多威 | 66.6 | 85.2 | 92.0 | 73.6 | 85.0 | 71.4 |
| 12 | 内吸磷 | 70.2 | 73.7 | 70.1 | 70.2 | 72.6 | 69.7 |
| 13 | 噻虫嗪 | 70.4 | 69.1 | 75.3 | 69.0 | 68.8 | 64.5 |
| 14 | 杀螟丹 | 60.8 | 62.8 | 65.4 | 64.6 | 68.4 | 61.3 |
| 15 | 辛硫磷 | 64.2 | 66.9 | 69.5 | 68.0 | 64.4 | 60.9 |
| 16 | 茚虫威 | 65.1 | 66.6 | 67.3 | 69.5 | 68.1 | 64.7 |

表 7. GCB 粉末使用量优化试验数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | | 固定加 PSA 和 C ₁₈ , 添加不同量的 GCB 粉末 | | | | | |
|----|-----|---------|---|------|------|-------|-------|-------|
| | | | 25mg | 50mg | 60mg | 100mg | 150mg | 200mg |
| 1 | 吡虫啉 | | 71.3 | 80.6 | 89.2 | 85.4 | 86.3 | 80.7 |
| 2 | 吡蚜酮 | | 89.5 | 90.1 | 93.8 | 89.9 | 90.0 | 85.7 |
| 3 | 除虫脲 | | 89.4 | 93.2 | 99.6 | 96.4 | 96.8 | 97.3 |
| 4 | 敌百虫 | | 71.9 | 70.9 | 80.9 | 73.6 | 73.3 | 64.7 |
| 5 | 丁醚脲 | | 90.0 | 90.0 | 95.3 | 93.7 | 86.5 | 82.3 |
| 6 | 啶虫脒 | | 78.6 | 92.3 | 92.9 | 92.0 | 91.5 | 84.2 |
| 7 | 多菌灵 | | 92.3 | 95.5 | 100 | 96.5 | 97.4 | 97.8 |
| 8 | 克百威 | 克百威 | 86.7 | 88.6 | 90.2 | 89.6 | 88.8 | 87.9 |
| | | 3-羟基克百威 | 75.8 | 78.3 | 80.5 | 81.1 | 80.6 | 82.0 |
| 9 | 硫环磷 | | 95.3 | 95.6 | 97.3 | 96.6 | 90.3 | 90.2 |
| 10 | 氯噻啉 | | 82.0 | 82.9 | 87.3 | 86.3 | 86.4 | 85.6 |
| 11 | 灭多威 | | 67.3 | 80.6 | 92.1 | 88.6 | 76.6 | 70.4 |
| 12 | 内吸磷 | | 71.3 | 73.4 | 76.3 | 73.2 | 72.9 | 70.5 |
| 13 | 噻虫嗪 | | 71.4 | 70.6 | 78.4 | 75.3 | 70.1 | 66.1 |
| 14 | 杀螟丹 | | 61.2 | 63.3 | 67.3 | 67.4 | 65.5 | 63.1 |
| 15 | 辛硫磷 | | 63.2 | 65.5 | 70.1 | 70.0 | 67.6 | 62.3 |
| 16 | 茚虫威 | | 66.3 | 65.5 | 69.2 | 68.9 | 68.8 | 63.7 |

5.3.3 基质效应

经实验发现，茶叶的基质效应极为明显，为了排除基质效应带来的影响，选择用阴性茶叶样品作为校准基质，配制不同浓度的标准溶液作为基质校准标准曲线。结果表明，采用基质校准后，回收率的水平可达 65%-98%。因此，本试验采用阴性茶叶样品配制基质校准标准曲线。

5.2.4 仪器条件的选择

通过优化液相色谱分离条件, 16种农药及相关化学品在6min内流出, 以C₁₈色谱柱进行液相色谱分离。三重四极杆质谱条件的优化主要包括母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量等。手动找到目标化合物母离子后, 优化去簇电压。运用仪器自带功能优化其离子对与最佳碰撞能量。电喷雾(ESI)模式扫描, 多反应监测(SRM)模式检测, 外标法定量。通过回收率计算, 确定最优效果。

5.2.4.1 质谱条件

在正离子模式下进行MS1扫描, 采集范围为m/z200~800, 得到16种农残及相关化学品的母离子峰; 分别对16种农残及相关化学品进行子离子扫描, 确定子离子。分别输入已找到的母离子参数, 子离子, 使用MRM模式进行扫描, 调节去簇电压、碰撞能量, 以获得稳定性好、信号强度高的离子碎片。

5.2.4.2 液相条件

本标准选择一根XBridge® BEH C18 2.5μm, 2.1×100mm Column作为分析柱。经过优化选择了乙腈+4mmol/L乙酸铵(含0.1%甲酸)水溶液进行梯度洗脱, 流动相中的甲酸可提供H⁺, 能维持目标离子质子化状态, 增强目标分析物在流动相中的离子化程度, 有助于提高检测效率; 铵盐可以改善样品峰形, 使峰形更对称。6种农残及相关化学品在1.5~6min内出峰, 没有干扰物质。

仪器流动相梯度洗脱程序如下:

| 时间/min | 乙腈/% | 4mmol/L 乙酸铵+0.1%甲酸水 |
|--------|------|---------------------|
| 0.00 | 10 | 90 |
| 0.5 | 10 | 90 |
| 2.0 | 90 | 10 |
| 3.5 | 90 | 10 |
| 4.5 | 10 | 90 |
| 6.0 | 10 | 90 |

5.2.5 结论

本方法采用乙腈提取，用 QuEChERS 吸附剂吸附杂质，然后乙腈+水溶液（3+2）作为定容液，选择上液相色谱-串联质谱来上机测试，其灵敏度高，回收率好，满足日常检测需求。

5.3 茶叶中除草剂-草铵膦和草甘膦试验条件的选择和优化

5.3.1 提取溶剂的选择

草甘膦及草铵膦极性较大且易溶于水，难溶于大多数有机溶剂，因此常用极性溶剂提取，如水、水-二氯甲烷及氢氧化钾溶液等。实验发现采用碱溶液进行提取时，可能会带入更多的杂质，本文选择去离子水作为提取溶剂。

对提取方式的优化比较了常温振荡提取、恒温振荡提取和水浴超声提取等，发现水浴超声提取的效果较好，而且温度较易控制。另外在提取时间上，超声提取 30 min 提取回收率已能满足实验要求，而恒温振荡提取需 40 min 以上，才能充分提取。从提高效率的角度，本文最终选择水浴 45℃ 条件下的超声提取 30 min。

5.3.2 净化试剂的选择

去离子水提取液中含有较多的杂质成分，如脂溶性杂质。在选择净化试剂时，向水提取后的溶液分别加入 20mL 的二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯，震荡离心，实验发现二氯甲烷和三氯甲烷净化效果较为理想。由于三氯甲烷毒性较强，安全性低等特点，最终选择二氯甲烷作为净化试剂，使用量为 20ml。

5.3.3 衍生化条件的优化

FMOC-Cl 衍生机制是在碱性环境下通过 FMOC-基团取代目标化合物氮原子上的氢，从而生成较稳定的化合物 FMOC-R。本次优化是在茶叶基质中，对衍生试剂浓度、衍生反应时间、温度及 pH 值进行优化。

5.3.3.1 温度的影响

同等条件下，将衍生化温度分别设定为 20℃，30℃，40℃，50℃，60℃，80℃，结果表明随着温度的增加，衍生效果没有明显变化，故温度对衍生效果的影响较小。本文以常温作为衍生化温度。试验数据见表 8。

表 8. 衍生温度优化试验回收率数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | 衍生温度 | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|------|------|
| | | 20℃ | 30℃ | 40℃ | 50℃ | 60℃ | 80℃ |
| 1 | 草甘膦 | 80.1 | 79.2 | 84.5 | 82.2 | 79.9 | 80.1 |
| 2 | 草铵膦 | 81.3 | 80.2 | 78.1 | 81.7 | 83.2 | 78.6 |

5.3.3.2 衍生化时间的影响

同等条件下，将衍生化时间分别设定为 0.5h，1h，2h，5h，10h,24h，结果表明衍生化 1h 比 0.5h 的衍生效果更好，衍生化在 2h 及以后，随着衍生时间的增加，衍生效果没有明显变化，故选择 2h 作为衍生化时间。试验数据见表 9。

表 9. 衍生时间优化实验回收率数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | 衍生时间 | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.5h | 1h | 2h | 5h | 10h | 24h |
| 1 | 草甘膦 | 30.2 | 63.3 | 82.7 | 83.2 | 82.1 | 80.7 |
| 2 | 草铵膦 | 26.9 | 58.4 | 79.5 | 80.2 | 79.4 | 78.6 |

5.3.3.3 衍生化试剂浓度的影响

配制质量浓度为 0.5、1、5、10、20、30 g/L 的 FMOC-Cl 丙酮溶液，对比草甘膦和草铵膦的衍生效果。当硼酸钠缓冲溶液质量浓度为 1g/L 时，衍生效果已达到平衡。衍生化反应首先需保证反应完全，衍生化试剂氯甲酸-9-苄基甲酯需足量，但过量的氯甲酸-9-苄基甲酯会造成反应的溶液浑浊，不易过滤膜，且对仪器也有一定的损伤。故选择 1g/L 作为衍生化试剂的浓度。试验数据见表 10。

表 10. 衍生试剂浓度优化试验回收率数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | 衍生试剂浓度 | | | | | |
|----|-----|--------|------|------|-------|-------|-------|
| | | 0.5g/L | 1g/L | 5g/L | 10g/L | 20g/L | 30g/L |
| 1 | 草甘膦 | 58.5 | 80.4 | 81.2 | 78.3 | 81.8 | 82.4 |
| 2 | 草铵膦 | 61.7 | 78.6 | 80.3 | 79.1 | 80.5 | 77.8 |

5.3.3.4 衍生 pH 的影响

衍生时，调节溶液 pH 分别为 8、8.5、9、9.5、10、11，对比草甘膦和草铵膦的衍生效果。结果显示，pH=9~10 时衍生效果较为理想，pH<9 时，几乎没有回收，pH>10 时，对色谱柱会造成损伤，综上所述，选择 pH=9.5 最为合适。试验数据见表 11。

表 11. 衍生 pH 优化试验回收率数据

单位：%

| 序号 | 中文名 | 衍生 pH 值 | | | | | |
|----|-----|---------|-----|------|------|------|------|
| | | 8 | 8.5 | 9 | 9.5 | 10 | 11 |
| 1 | 草甘膦 | 4.1 | 5.5 | 74.2 | 80.5 | 72.5 | 70.4 |
| 2 | 草铵膦 | 0.5 | 2.1 | 70.1 | 79.6 | 69.8 | 66.5 |

5.3.4 基质效应

由于草甘膦和草铵膦极性较大，实验室采用水溶液作为提取溶剂，样品中的色素、脂肪酸等同时被提取，进而干扰到待测物的测定，造成回收率较差。实验结果发现，茶叶的基质效应极为明显，茶叶基质对草甘膦和草铵膦的信号响应具有强烈的抑制作用，抑制率可达 75%，严重影响了实验的准确性。为了排除基质效应带来的影响，选择用草甘膦、草铵膦为阴性的茶叶样品作为校准基质，配制不同浓度的标准溶液作为基质校准标准曲线。结果表明，采用基质校准后，回收率的水平可达 65%-98%。因此，本试验采用草甘膦、草铵膦为阴性的茶叶样品配制基质校准标准曲线。

5.3.5 仪器条件的选择

5.3.5.1 质谱条件

在正离子模式下进行 MS2 扫描，采集范围为 m/z 350~450，得到草甘膦和草铵膦的母离子峰；分别对草甘膦和草铵膦衍生物进行子离子扫描，分别输入已找到的母离子参数，子离子采集范围为 m/z 60~410，调节去簇电压、碰撞能量，以获得稳定性好、信号强度高的离子碎片。扫描中分别显示草甘膦衍生物 m/z 392 和草铵膦衍生物 m/z 404 为母离子峰；子离子扫描显示草甘膦衍生物为 m/z 88、 m/z 170、 m/z 179 和 m/z 214 等离子碎片，草铵膦衍生物子离子扫描显示 m/z 136、 m/z 182、 m/z 、179 和 m/z 208 等离子碎片。

5.3.5.2 液相条件

本标准选择了一根 XBridge® BEH C18 2.5 μ m, 2.1 \times 100mm Column 作为分析柱。经过优化选择了乙腈+水进行梯度洗脱，流速为 0.3mL/min。电喷雾模式扫描，反应监测 (SRM) 模式检测，外标法定量。通过回收率计算，确定最优效果。草甘膦、草铵膦在 3.1min 和 3.2min 左右出峰，没有干扰物质。仪器流动相梯度洗脱程序如下：

| 时间/min | 水/% | 乙腈/% |
|--------|-----|------|
| 0 | 95 | 5 |
| 0.5 | 95 | 5 |
| 1 | 5 | 95 |
| 3.5 | 5 | 95 |
| 4.0 | 95 | 5 |
| 5.0 | 95 | 5 |

5.3.6 结论

本方法采用水为提取溶剂，使用 FMOC-Cl 衍生化，建立了茶叶中草甘膦、草铵膦的高效液相串联质谱测定方法，草甘膦和草铵膦方法定量低限分别为 0.1mg/kg, 0.05mg/kg。结果表明，本方法是一种茶叶中草甘膦、草铵膦的快速，

高效，灵敏的检测方法，满足日常检测需求。

6. 方法的验证

6.1 测定低限、线性范围及相关系数、精密度

本标准中苯醚甲环唑、虫螨腈等 30 种农药残留的测定低限均为 0.01 mg/kg。线性范围为 5、10、20、50、100、200 μ g/L，其相关系数 $R \geq 0.99$ ，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

本标准中吡虫啉、吡蚜酮等 16 种农药残留的测定低限均为 0.01 mg/kg。线性范围为 5、10、20、50、100、200 μ g/L，其相关系数 $R \geq 0.99$ ，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

本标准中草甘膦测定低限为 0.1 mg/kg；草铵膦测定低限为 0.05 mg/kg。线性范围为 5、10、20、40、50、100、200 μ g/L，其相关系数 $R \geq 0.99$ ，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

6.2 方法回收率

第一部分苯醚甲环唑、虫螨腈等 30 种农药残留的测定是以乙腈超声提取，经固相萃取柱净化，用乙腈-甲苯溶液（3+1）洗脱，溶剂交换后用气相色谱-串联质谱检测苯醚甲环唑、虫螨腈等 30 种农药及相关化学品。添加了 0.01mg/kg、0.02mg/kg、0.1mg/kg 三个水平，每个水平做 6 平行，其平均回收率结果见表 1。

第二部分吡虫啉、吡蚜酮等 16 种农药残留的测定以乙腈均质提取，浓缩后经 QuEChERS 粉末净化，旋至近干，用乙腈-水溶液（3+2）溶解残渣，用液相色谱-串联质谱检测吡虫啉、吡蚜酮等 16 种农药及相关化学品。添加了 0.01mg/kg、0.02mg/kg、0.1mg/kg 三个水平，每个水平做 6 平行，其平均回收率结果见表 2。

第三部分草甘膦、草铵膦残留量的测定是以水溶液提取，二氯甲烷净化，固相萃取小柱除杂，使用茚甲氧羰酰氯衍生草铵膦、草甘膦，用液相色谱-串联质谱检测。添加了 0.1mg/kg、0.2mg/kg、1mg/kg 三个水平，每个水平做 6 平

行，其平均回收率结果见表3。

表1. 茶叶中30种农药的添加浓度及回收率的实验数据

单位：%

| 序号 | 中文名称 | 低水平添加 | | | 中水平添加 | | | 高水平添加 | | | |
|----|-------|---------------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | | 0.01mg/kg | | | 0.02mg/kg | | | 0.1mg/kg | | | |
| | | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | |
| 1 | 苯醚甲环唑 | 102.9 | 108.1 | 92.8 | 105.4 | 105.4 | 95.6 | 102.6 | 106.6 | 92.7 | |
| 2 | 虫螨腈 | 107.6 | 102.8 | 99.6 | 104.8 | 100.2 | 95.5 | 93.4 | 108.3 | 86.1 | |
| 3 | 哒螨灵 | 105.5 | 104.6 | 110.9 | 102.5 | 103.2 | 112.0 | 96.5 | 101.0 | 108.6 | |
| 4 | 氟氯氰菊酯 | 96.7 | 103.2 | 90.6 | 98.3 | 94.9 | 92.4 | 96.6 | 99.8 | 89.0 | |
| 5 | 氟氰戊菊酯 | 100.9 | 101.5 | 101.2 | 100.0 | 98.4 | 105.5 | 84.1 | 105.7 | 91.1 | |
| 6 | 甲胺磷 | 89.3 | 100.7 | 101.2 | 95.6 | 98.2 | 104.5 | 93.0 | 103.3 | 102.7 | |
| 7 | 甲拌磷 | 90.4 | 98.0 | 95.7 | 94.0 | 90.1 | 100.3 | 91.1 | 95.4 | 97.0 | |
| 8 | 甲基对硫磷 | 104.5 | 99.7 | 91.6 | 100.6 | 93.5 | 90.5 | 89.1 | 102.9 | 80.5 | |
| 9 | 甲基硫环磷 | 99.9 | 100.7 | 95.3 | 104.6 | 99.3 | 98.1 | 103.6 | 108.4 | 96.2 | |
| 10 | 甲氰菊酯 | 102.9 | 105.7 | 92.6 | 100.5 | 109.2 | 90.8 | 87.3 | 85.5 | 83.1 | |
| 11 | 啶螨醚 | 104.5 | 100.7 | 98.2 | 107.2 | 98.2 | 101.1 | 105.4 | 97.6 | 99.2 | |
| 12 | 联苯菊酯 | 96.4 | 107.3 | 103.2 | 97.4 | 99.3 | 107.9 | 97.1 | 88.7 | 111.0 | |
| 13 | 硫丹 | α -硫丹 | 99.9 | 102.1 | 102.9 | 96.2 | 94.7 | 99.5 | 90.4 | 101.2 | 94.0 |
| | | β -硫丹 | 98.2 | 102.1 | 88.6 | 102.7 | 93.8 | 93.9 | 106.3 | 101.4 | 97.2 |
| | | 硫丹硫酸酯 | 95.0 | 97.9 | 98.1 | 104.0 | 103.2 | 106.3 | 91.9 | 105.2 | 95.7 |
| 14 | 氯氟氰菊酯 | 110.2 | 104.5 | 99.0 | 108.9 | 99.3 | 99.5 | 101.9 | 94.9 | 92.8 | |
| 15 | 氯菊酯 | 102.9 | 109.7 | 89.4 | 99.3 | 100.4 | 87.7 | 92.0 | 101.8 | 83.8 | |
| 16 | 氯氰菊酯 | 99.3 | 101.4 | 95.6 | 104.8 | 120.9 | 99.5 | 97.9 | 88.1 | 94.4 | |
| 17 | 氯唑磷 | 105.8 | 106.4 | 104.5 | 108.1 | 105.8 | 99.5 | 92.7 | 99.9 | 106.1 | |
| 18 | 氰戊菊酯 | 102.6 | 106.0 | 96.0 | 105.2 | 106.2 | 96.3 | 95.9 | 108.3 | 89.5 | |
| 19 | 噻螨酮 | 96.4 | 101.9 | 103.8 | 101.5 | 100.4 | 109.4 | 98.9 | 105.0 | 105.2 | |
| 20 | 噻嗪酮 | 98.1 | 111.4 | 90.4 | 108.3 | 105.5 | 100.6 | 108.1 | 97.4 | 100.9 | |
| 21 | 三氯杀螨醇 | 101.2 | 105.9 | 105.8 | 102.0 | 94.8 | 110.0 | 90.8 | 97.9 | 99.6 | |
| 22 | 杀螟硫磷 | 104.1 | 103.4 | 105.5 | 104.6 | 101.1 | 106.1 | 93.9 | 103.8 | 95.4 | |
| 23 | 水胺硫磷 | 100.4 | 108.8 | 96.8 | 102.7 | 98.1 | 98.0 | 97.5 | 99.8 | 93.7 | |
| 24 | 特丁硫磷 | 86.1 | 93.9 | 91.0 | 93.7 | 94.1 | 98.0 | 85.4 | 100.0 | 90.1 | |
| 25 | 溴氰菊酯 | 99.8 | 108.4 | 90.6 | 104.9 | 101.5 | 94.1 | 106.1 | 103.3 | 94.5 | |
| 26 | 氧乐果 | 106.7 | 100.0 | 104.7 | 106.1 | 101.7 | 106.1 | 108.8 | 110.4 | 107.1 | |
| 27 | 乙酰甲胺磷 | 91.5 | 100.3 | 89.7 | 103.7 | 100.6 | 97.4 | 98.8 | 109.3 | 93.5 | |
| 28 | 六六六 | α -六六六 | 90.1 | 96.6 | 81.9 | 104.5 | 95.6 | 92.1 | 99.5 | 108.1 | 87.0 |
| | | β -六六六 | 94.4 | 107.0 | 82.6 | 104.8 | 101.3 | 90.9 | 100.6 | 112.1 | 84.7 |
| | | γ -六六六 | 90.5 | 97.4 | 97.5 | 102.8 | 96.2 | 110.4 | 90.8 | 105.9 | 97.5 |
| | | δ -六六六 | 95.0 | 102.3 | 103.9 | 100.3 | 101.8 | 109.8 | 93.6 | 105.8 | 103.3 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 29 | 滴滴涕 | p,p'-DDT | 96.9 | 105.9 | 86.7 | 104.9 | 99.1 | 89.3 | 102.3 | 98.3 | 87.8 |
| | | o,p'-DDT | 97.8 | 103.5 | 107.2 | 105.0 | 100.7 | 108.3 | 93.1 | 109.0 | 102.4 |
| | | p,p'-DDE | 92.3 | 102.8 | 93.0 | 99.5 | 98.8 | 100.7 | 93.3 | 107.9 | 94.7 |
| | | p,p'-DDD | 98.4 | 105.6 | 99.0 | 104.6 | 98.5 | 106.6 | 93.6 | 111.6 | 95.8 |
| 30 | 灭线磷 | 92.9 | 97.8 | 94.2 | 100.2 | 98.5 | 101.6 | 90.6 | 104.0 | 92.3 | |

表 2. 茶叶中 16 种农药的添加浓度及回收率的实验数据

单位：%

| 序号 | 中文名称 | 低水平添加 | | | 中水平添加 | | | 高水平添加 | | |
|----|---------|-----------|------|------|-----------|------|------|----------|------|------|
| | | 0.01mg/kg | | | 0.02mg/kg | | | 0.1mg/kg | | |
| | | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 |
| 1 | 吡虫啉 | 98.7 | 93.6 | 95.2 | 98.9 | 93.5 | 89.1 | 101 | 94.7 | 86.3 |
| 2 | 吡蚜酮 | 93.2 | 89.6 | 85.3 | 95.7 | 89.6 | 85.7 | 92.5 | 89.5 | 90.2 |
| 3 | 除虫脲 | 96.1 | 87.4 | 88.9 | 95.2 | 86.5 | 87.1 | 93.4 | 90.2 | 91.0 |
| 4 | 敌百虫 | 68.7 | 70.3 | 65.3 | 69.8 | 67.2 | 71.5 | 69.1 | 68.2 | 73.4 |
| 5 | 丁醚脲 | 93.5 | 91.4 | 87.3 | 90.6 | 93.2 | 91.5 | 90.2 | 85.3 | 87.1 |
| 6 | 啶虫脒 | 99.0 | 93.5 | 88.7 | 100 | 96.2 | 91.7 | 99.6 | 89.7 | 88.4 |
| 7 | 多菌灵 | 89.2 | 91.5 | 92.8 | 93.7 | 89.2 | 90.6 | 94.5 | 90.7 | 92.6 |
| 8 | 克百威 | 95.3 | 89.7 | 91.2 | 98.1 | 92.4 | 90.3 | 94.2 | 91.7 | 90.8 |
| | 3-羟基克百威 | 76.2 | 69.5 | 71.8 | 80.6 | 76.3 | 75.2 | 82.1 | 79.3 | 76.5 |
| | 克百威 | | | | | | | | | |
| 9 | 硫环磷 | 96.5 | 98.6 | 103 | 95.7 | 94.2 | 97.1 | 93.4 | 96.7 | 98.2 |
| 10 | 氯噻啉 | 91.6 | 87.6 | 89.5 | 93.6 | 87.9 | 91.3 | 88.6 | 94.2 | 92.5 |
| 11 | 灭多威 | 89.7 | 86.5 | 87.2 | 91.4 | 85.9 | 88.6 | 84.6 | 87.2 | 89.1 |
| 12 | 内吸磷 | 83.6 | 75.8 | 68.9 | 87.2 | 76.2 | 67.5 | 86.5 | 75.2 | 76.9 |
| 13 | 噻虫嗪 | 78.5 | 69.4 | 67.8 | 79.2 | 65.7 | 66.9 | 73.4 | 65.9 | 68.2 |
| 14 | 杀螟丹 | 76.2 | 68.1 | 73.5 | 69.7 | 65.9 | 67.2 | 73.4 | 68.1 | 69.3 |
| 15 | 辛硫磷 | 74.2 | 65.4 | 63.8 | 76.5 | 68.2 | 69.3 | 72.9 | 65.3 | 69.4 |
| 16 | 茚虫威 | 75.2 | 68.3 | 65.1 | 73.2 | 69.5 | 71.8 | 76.8 | 69.4 | 67.5 |

表 3. 茶叶中草甘膦、草铵膦的添加加浓度及回收率的实验数据

单位：%

| 序号 | 中文名称 | 低水平添加 | | | 中水平添加 | | | 高水平添加 | | |
|----|------|----------|------|------|----------|------|------|--------|------|------|
| | | 0.1mg/kg | | | 0.2mg/kg | | | 1mg/kg | | |
| | | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 | 绿茶 | 红茶 | 乌龙茶 |
| 1 | 草甘膦 | 83.2 | 78.4 | 76.2 | 85.6 | 79.4 | 77.8 | 87.3 | 80.2 | 81.4 |
| 2 | 草铵膦 | 82.9 | 75.9 | 78.6 | 84.1 | 82.6 | 81.5 | 85.7 | 82.3 | 81.6 |

7. 征求意见处理情况

无重大意见分歧，具体见公开征求意见汇总处理表（附表1）。

8. 标准实施建议

无

参考文献:

- [1] 王吉祥,牛之瑞等.SPE-GC-MS/MS 法测定茶叶中 49 种农药残留.食品研究与开发.第 13 期, 173-178.
- [2] 黎洪霞,晏嫦妤.茶叶农药残留研究进展.广东茶业.2017 年第 3 期, 6-9.
- [3] 江慧清.国内茶叶中农药残留检测技术研究进展.中国茶叶.2017.06, 27-43.
- [4] 李霞,王兰兰,张季等.一种基于 GC-MS 的茶叶中 13 种茶叶农残同时检测方法.中国茶叶.2017.06, 27-43.
- [5] 王连珠,周昱,陈泳,等.QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J].色谱,2012,30(2):146.
- [6] 施家威,李继革,王玉飞,等.固相萃取-气相色谱/三重四级杆串联质谱分析蔬菜中 42 种农药残留[J].色谱,2010,28(12):1137-1143.
- [7] 沈伟健,余可垚,桂茜雯,等.分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 107 种农药的残留量[J].色谱,2009,27(4):391-400.