《茶叶中溴甲烷的测定方法顶空气相色谱-质谱法》
团体标准编制说明

1 任务来源

2022 年 3 月 4 日，福建省质量检验协会批准《茶叶中溴甲烷的测定方法顶空气相色谱-质谱法》团体标准立项。《茶叶中溴甲烷的测定方法顶空气相色谱-质谱法》团体标准由福建省质量检验协会归口，福州海关技术中心、通标 SGS 厦门有限公司、福建恒正检测技术有限公司、厦门市产品质量监督检验院等部分茶叶生产厂家单位共同起草与编制。

2 编制原则和依据

2.1 编制原则

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》、GB/T 1.2-2020《 标准化工作导则 第 2 部分：以 ISO/IEC 标准化文件为基础的标准化文件起草规则的规定》以及 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》起草，吸收或采用转化国家标准，注重方法的科学性、准确性和可操作性，方法建立在科学研究、验证、充分使用基础上。

2.2 编制依据

GB/T 6682　分析实验室用水规则和试验方法

GB/T 8302　茶 取样

GB/T 8303　茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定

GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

3 主要编制过程

3.1 申请立项

2021 年 12 月，由福州海关技术中心向福建省质量检验协会提出团体标准编制申请，于 2022 年 3 月 4 日获准立项并于 4 月 2 日在全国团体标准信息平台发布立项公示。

3.2 编写起草

2022 年 3 月，成立标准起草工作组。为了确保标准的广泛适用性，收集了福建省内具有代表性的几类茶叶样品，包括乌龙茶、白茶、红茶和绿茶样品。起草小组通过文献收集，查阅相关技术标准、法规，形成标准草案基本架构；

2022 年 4 月，编制小组与厦门 SGS 有限公司，福建恒正检测技术有限公司、厦门市产品质量监督检验院等单位邀请部分茶叶生产单位召开标准研讨会，对标准内容进行多轮讨论、修改，形成标准征求意见稿。

2022 年 5 月，通过全国团体标准信息平台向全社会相关专业人士征求意见。

4 编制目的和意义

溴甲烷（Methyl bromide）又称溴代甲烷或甲基溴，是一种分子量为94.45的无色无味的有毒气体，其沸点为3.6℃，是世界范围内广泛使用的熏蒸剂，可有效杀灭土壤中的真菌、细菌、土传病毒、昆虫、螨类、线虫、寄生性种子植物、啮齿动物等；同时也应用于防治仓贮害虫较早的熏蒸剂，由于该药杀虫谱广，药效显著，扩散性好，尽管毒性较高，目前仍用于防治仓贮害虫。溴甲烷对人有很强的毒害作用，无警戒性，具有缓滞的神经麻痹性，损失神经系统、肾脏、肺。除从呼吸器官吸入外，还可从皮肤进入人体。溴甲烷进入人体后，分解为甲醇以及溴化氢，甲醇可生成甲醛，可以引起神经系统积累性中

毒。

20世纪90年度起，世界各国政府出于安全考虑趋于停止使用这种熏蒸剂，根据《蒙特利尔议定书》，发达国家于2005年停止使用，发展中国家于2015年淘汰。中华人民共和国农业部公告第2552号，自2019年1月1日起，将含溴甲烷产品的农药登记使用范围变更为“检疫熏蒸处理”，禁止含溴甲烷产品在农业上使用，英国茶中溴甲烷的残留限量规定为0.05mg/kg。在国家制定的GB 2763-2021《食品中农药最大残留限量标准》中，茶叶中溴甲烷的临时残留限量规定为0.02mg/kg。

目前有关溴甲烷的检验方法研究比较多。在粮食熏蒸和散气过程中，常常用测溴灯、溴甲烷浓度测定仪等来检查空气中的溴甲烷。粮食、食品中溴甲烷残留量的测定方法，一般采用化学法和色谱法。化学法是先将溴甲烷发生反应生成无机溴来测定，色谱法则采用各种分析色谱柱，以不同的方式直接检测溴甲烷，检测精密度高。现行检测标准有我国粮食卫生检测推荐溴甲烷检测方法（SN/T 0649），采用填充柱对溴甲烷进行分离，ECD检测器进行检测。目前没有针对茶叶基质的检测方法。基于以上原因，开发茶叶中溴甲烷残留量的检测方法是十分必要的，有效地监控茶叶中的农药残留情况，判断日常食用的茶叶是否存在安全隐患，对农药市场与食品市场的监管均有指导作用，同时也为农药残留的筛查和控制提供重要的参考依据。

充分考虑促进福建省茶产业发展的需要，保障茶产品质量，推动我省茶产业持续发展，依照国质检标联〔2017〕536号《团体标准管

理规定（试行）》，根据福建省质量检验协会团体标准制修订立项申请规定，特制定本标准。

5 实验条件的选择及优化

5.1 实验方法的选择

有关溴甲烷的检验方法目前主要有化学法、气相色谱法、气相色谱质谱法，考虑到茶叶基质比较复杂，化学法和气相色谱法基质干扰比较严重，而质谱法具有较强的选择性和较高的 灵敏度，因此，本方法采用气相色谱质谱法。

5.2 提取溶剂的选择

溴甲烷化学性质稳定，不容易被酸碱物质所分解，易溶于醇、醚、酮等有机溶剂中。因此，本标准中溴甲烷标准储备液溶解在甲醇中，-18 冷冻保存。

5.3 分离与坚持条件的确定

仪器采用气相色谱仪，配备顶空装置，质谱检测器。

气相色谱柱：DB-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者。

进样口温度：220℃ 离子源温度：300℃，接口温度：300℃

柱温：50℃保持 3 min，分流进样：分流比：100:1

载气：氦气，纯度大于等于 99.999%，流速：0.80 mL/min，

进样量：200 μL

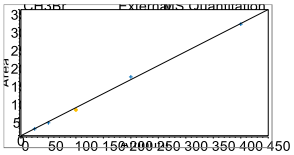
离子源：EI+，溴甲烷 SIM 离子：94/96（定量离子 94）

5.4 标准曲线的绘制

在顶空瓶中加入 2.5mL 饱和氯化钠溶液，分别加入溴甲烷标准溶液 0 ng，25 ng，50 ng,100 ng,200 ng,400ng。

溴甲烷标准溶液标准曲线 1：

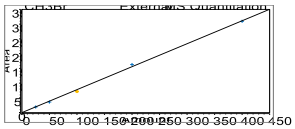
序号	水平	浓度（ng）	峰面积
XJW-STD1	1	25	190.7163
XJW-STD2	2	50	357.8133
XJW-STD3	3	100	715.4686
XJW-STD4	4	200	1632.026
XJW-STD5	5	400	3096.601



Calibration Details	CH3Br		
Calibration Type	Lin	Offset (C0)	0
Evaluation Type	Area	Slope (C1)	7.7853
Number of Calibration Points	5	Curve (C2)	0
Number of disabled Calibration Points	0	R-Square	0.9981

溴甲烷标准溶液基质标准曲线 2：

序号	水平	浓度（ng）	峰面积
XJW-STD1	1	25	164.4081
XJW-STD2	2	50	312.5008
XJW-STD3	3	100	633.8943
XJW-STD4	4	200	1339.731
XJW-STD5	5	400	2744.55



Calibration Details	CH3Br		
Calibration Type	Lin	Offset (C0)	0
Evaluation Type	Area	Slope (C1)	6.7983
Number of Calibration Points	5	Curve (C2)	0
Number of disabled Calibration Points	0	R-Square	0.9991

5.5 定量限

在本标准色谱条件下，试验采用 1.0μg/mL 的标准溶液注入不同空白基质茶业中，然后进行分析，进样量 100μL，根据 10 倍信噪比（S/N）的峰相应值、取样量和进样量，得出方法的定量限为 0.02 mg/kg.

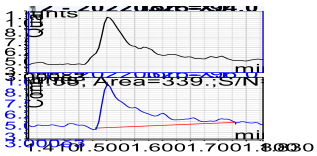


图 1 溴甲烷在茶叶中空白图基质图

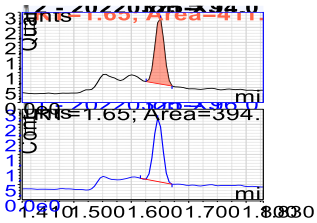


图 2 茶叶加标 0.02mg/kg 时信噪比（S/N）

5.6 室内准确度与精密度试验

分别称取 2.5g 阴性控制样品（红茶、绿茶、乌龙茶、普洱茶），添加水平为 1.0、2.0、5.0 倍的定量限（LOQ 为 0.02 mg/kg）的溴甲烷标准准液，每个水平做 6 个平行样。按上述测定步骤操作。计算每个样品含量、回收率以及变异系数，结果见表 2-4。

表 1 红茶基质中溴甲烷添加回收试验

添加水平（mg/kg）	次序	测定值（mg/kg）	回收率（%）	平均值（%）	SD	RSD（%）
0.02	ADD1-1	0.0211	105.50	101.00	5.44	5.39
	ADD1-2	0.0210	105.00			
	ADD1-3	0.0203	101.50			
	ADD1-4	0.0209	104.50			
	ADD1-5	0.0183	91.50			
	ADD1-6	0.0196	98.00			
0.04	ADD2-1	0.0449	112.25	97.17	9.47	9.75
	ADD2-2	0.0420	105.00			

	ADD2-3	0.0377	94.25			
	ADD2-4	0.0374	93.50			
	ADD2-5	0.0350	87.50			
	ADD2-6	0.0362	90.50			
0.1	ADD3-1	0.1110	111.00	98.18	8.35	8.50
	ADD3-2	0.0936	93.60			
	ADD3-3	0.0883	88.30			
	ADD3-4	0.0927	92.70			
	ADD3-5	0.1040	104.00			
	ADD3-6	0.0995	99.50			

表 2 绿茶基质中溴甲烷添加回收试验

添加水平（mg/kg）	次序	测定值（mg/kg）	回收率（%）	平均值（%）	SD	RSD（%）
0.02	ADD1-1	0.0186	93.00	98.17	4.97	5.06
	ADD1-2	0.0197	98.50			
	ADD1-3	0.0210	105.00			
	ADD1-4	0.0192	96.00			
	ADD1-5	0.0187	93.50			
	ADD1-6	0.0206	103.00			
0.04	ADD2-1	0.0457	114.25	105.33	7.22	6.85
	ADD2-2	0.0430	107.50			
	ADD2-3	0.0448	112.00			
	ADD2-4	0.0400	100.00			
	ADD2-5	0.0411	102.75			
	ADD2-6	0.0382	95.50			
0.1	ADD3-1	0.1000	100.00	105.33	7.22	5.91
	ADD3-2	0.0975	97.50			
	ADD3-3	0.0961	96.10			
	ADD3-4	0.0888	88.80			
	ADD3-5	0.0854	85.40			
	ADD3-6	0.0933	93.30			

表 3 乌龙茶基质中溴甲烷添加回收试验

添加水平（mg/kg）	次序	测定值（mg/kg）	回收率（%）	平均值（%）	SD	RSD（%）
0.02	ADD1-1	0.0187	93.50	93.33	7.72	8.28
	ADD1-2	0.0178	89.00			
	ADD1-3	0.0215	107.50			

	ADD1-4	0.0175	87.50			
	ADD1-5	0.0174	87.00			
	ADD1-6	0.0191	95.50			
0.04	ADD2-1	0.0445	111.25	101.42	9.24	9.12
	ADD2-2	0.0445	111.25			
	ADD2-3	0.0391	97.75			
	ADD2-4	0.0397	99.25			
	ADD2-5	0.0409	102.25			
	ADD2-6	0.0347	86.75			
0.1	ADD3-1	0.0840	84.00	91.97	9.90	10.77
	ADD3-2	0.1108	110.80			
	ADD3-3	0.0857	85.70			
	ADD3-4	0.0937	93.70			
	ADD3-5	0.0910	91.00			
	ADD3-6	0.0866	86.60			

表 4 普洱茶基质中溴甲烷添加回收试验

添加水平（mg/kg）	次序	测定值（mg/kg）	回收率（%）	平均值（%）	SD	RSD（%）
0.02	ADD1-1	0.0227	113.50			
	ADD1-2	0.0206	103.00			
	ADD1-3	0.0180	90.00			
	ADD1-4	0.0187	93.50			
	ADD1-5	0.0195	97.50			
	ADD1-6	0.0186	93.00	98.42	8.65	8.78
0.04	ADD2-1	0.0381	95.25			
	ADD2-2	0.0401	100.25			
	ADD2-3	0.0371	92.75			
	ADD2-4	0.0393	98.25			
	ADD2-5	0.0361	90.25			
	ADD2-6	0.0351	87.75	94.08	4.76	5.06
0.1	ADD3-1	0.0870	87.00			
	ADD3-2	0.0996	99.60			
	ADD3-3	0.1007	100.70			
	ADD3-4	0.1025	102.50			
	ADD3-5	0.0977	97.70			
	ADD3-6	0.0918	91.80	96.55	5.95	6.16

从以上试验结果表明，以茶叶为验证基体，回收率在84.00%-114.25%之间，变异系数均小于15%；方法的回收率和精密度

符合 GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测对回收率和精密度的要求。

6 室外验证情况

邀请了三家单位参加实验室间方法的验证试验，确定实验室间方法的准确度。三家实验室利用该检测方法对于 2 种基质样品的 3 个水平浓度 2 平行加标实验均能得到较好的结果，回收率均能达到 60%~120%之间，平行结果相对标准偏差均能在 10%以下。

7 贯彻标准的要求、措施和建议

为了使该标准的制定能尽快服务于茶叶市场，有效地监控茶叶中的农药残留情况，判断日常食用的茶叶是否存在安全隐患，推动福建省茶产业高质量发展，建议标准发布后，要做好宣传培训、加大贯彻实施和建立检查监督机制等工作。具体来说：（1）加大宣贯力度。一是利用报纸、电视、电台等各种新闻媒体，大力宣传，为标准的实施营造良好的社会氛围。二是由相关职能部门组织学会生产人员进行培训学习。（2）加强标准实施评价。对在标准实施过程中发现的问题及提出的意见，要进行深入探讨和研究，做好标准的修订和完善工作。