《茶叶中茅草枯、草芽畏残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》征求意见稿编制说明

1　任务来源与起草单位

2022 年 3 月 4 日，福建省质量检验协会接受福州海关技术中心、通标 GS 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单位关于《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）中 13 项农残检测团体标准立项申请，开启标准编制工作。

其中，《茶叶中草芽畏、氯酞酸、茅草枯残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》，项目编号为 T/FQIA 004-2022。因方法开发过程中技术路线不同，在征得福建省质量检验协会同意后，项目一分为二：《茶叶中茅草枯、草芽畏残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》，项目编号为 T/FQIA 004-2022；《茶叶中氯酞酸残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》，项目编号为 T/FQIA 007-2022。两份团体标准以福建恒正检测技术有限公司为主，联合福州海关技术中心共同起草和编制。

2　目的与意义

茅草枯为内吸传导型脂肪族类除草剂，适用于橡胶园、茶园、林地、桑园及非耕地，防治一年生及多年生禾本科杂草，对多年生深根杂草防效优良。纯品为无臭、无色液体，沸点 185～190 ºC，易溶于水。

草芽畏为内吸传导型苯甲酸类除草剂，也用作植物生长调节剂，通常用于禾本科作物田，进行茎叶处理防除一年生与多年生阔叶杂草。纯品为淡黄色至黄褐色结晶，熔点 126～127 ºC，不溶于水，易溶于多数有机溶剂。

在新版《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）中，饮料类茶叶新增的检测项目草芽畏尚无配套检测标准，经查也不存在可供参考的检测标准；而原有检测项目茅草枯最大残留限量下调至 0.01 mg/kg，当前使用的检测标准（GB 23200.13-2016）定量限为 0.23074 mg/kg，已不能满足使用要求。

因市场检测需求，目前各检测机构使用各自实验室内部方法开展检测工作，良莠不齐，亟需制定统一的标准以规范检测活动、提高检测结果的可靠性。

3　编制原则与依据

遵循规范性、适用性和可操作性原则，以满足食品安全国家强制性标准为前提，结合企业、相关检测机构等部门的实际需求、比较分析国外先进标准、综合推荐性国家标准和行业标准，结合实际及市场不断对标国际先进标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循政策性和协调统一性的原则。

依据《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 1.1-2020），在标准修订过程中力求做到技术内容的叙述正确无误，文字表达准确、简明、易懂，标准的构成严谨合理，内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

4 编制过程

4.1 典型样品准备

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。

4.2 资料收集

查阅国内外相关标准和文献，了解农药残留检测的研究进展，收集重点如下：

a）茅草枯、草芽畏的理化性质；

b）茶叶中农药残留的提取方法；

c）减少基质中非目标物干扰的净化方法；

c）仪器检测技术。

4.3 方法开发与验证

2022 年 4 月至 5 月，技术组成员讨论确定初步检测方案，以单一种类茶叶样品进行方法开发，根据数据反馈不断修正方案，优化目标物回收率和检测灵敏度，形成成熟方案再扩展至多种类茶叶样品，整理完成内部验证报告。

4.4 征求意见稿起草

2022 年 6 月，完成征求意见稿起草。

5 技术路线

5.1 原理

茶叶样品用水提取，提取液经固相萃取净化后，以液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

5.2 前处理方法

称取 2 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 20 mL 水，涡旋 10 min，然后以 5000 r/min 离心 10 min。吸取 10 mL 上清液转移至另一塑料离心管中，加入 5 mL 3%乙酸，摇匀。

所有液体移入已用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化的 WAX 柱中，再依次用 4 mL 3%乙酸、4 mL 甲醇淋洗，弃去淋洗液，然后用 2 mL 洗脱液洗脱，收集洗脱液，氮气吹至近干，用 80 %乙腈水溶液定容至 1.00 mL，过微孔滤膜，供液相色谱-质谱联用仪测定。

5.3 仪器参数

5.3.1 气相色谱参考条件

a）色谱柱：Shin-pack Velox HILIC（2.1 mm * 100 mm，2.7 μm），或相当者；

b）流动相：流动相 A（5 mM 乙酸铵、0.1%甲酸水溶液），流动相 B（乙腈）；

c）柱温：40 ºC；

d）进样量：5 μL；

e）梯度洗脱条件：见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

步骤	时间（min）	流速（mL/min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
1	0	0.4	15	85
2	0.50	0.4	15	85
3	1.00	0.4	15	85
4	2.00	0.4	50	50
5	3.50	0.4	50	50
6	3.60	0.4	15	85
7	5.00	0.4	15	85

5.3.2 质谱参考条件

a）离子源类型：电喷雾离子源（ESI）；

b）离子源模式：负离子模式；

c）雾化气：氮气；

d）雾化气流速：40 μL/min；

e）喷雾电压：–4500 V；

f）离子源温度：550 ºC；

g）干燥气温度：550 ºC；

h）干燥气流速：40 μL/min；

i）气帘气流速：30 μL/min；

j）扫描模式：多反应监测模式（MRM）；

k）监测离子及相关参数：见表 2。

表 2 监测离子及相关参数

目标物	保留时间/min	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞能/V
茅草枯	0.63	149.9	104.9*	-20	-10
		149.9	96.9		-11
草芽畏	0.62	178.9	35.0*	-55	-24
		224.9	180.9		-10
		222.9	178.9		-10
备注	*为定量离子，其余为定性离子。				

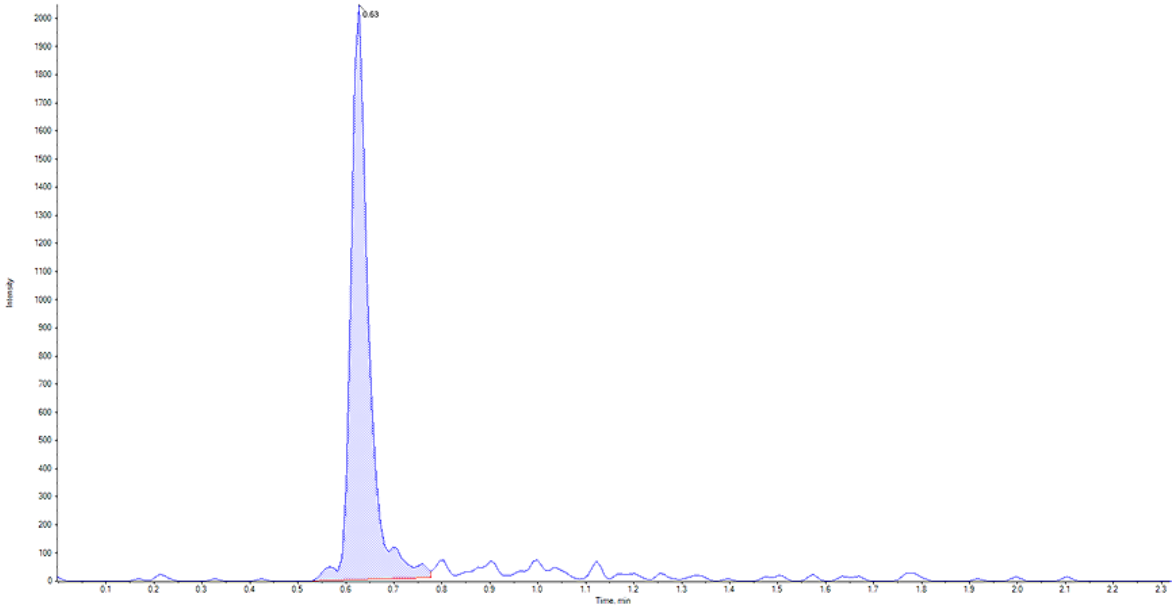

图 1 茅草枯 MRM 色谱图（140.9 –> 104.9，10 ng/mL）

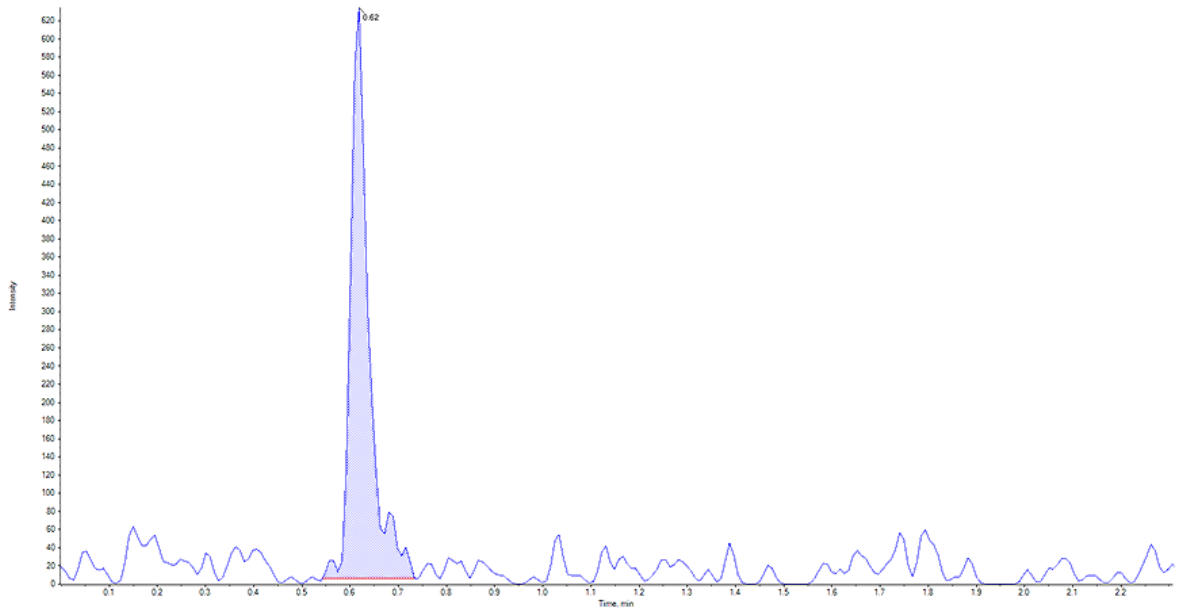

图 2 草芽畏 MRM 色谱图（178.9 –> 35.0，10 ng/mL）

5.4 技术要点

5.4.1 茅草枯、草芽畏的保留时间

色谱柱为 C18 柱且流动相含酸时，茅草枯无保留，草芽畏有一定程度保留。

色谱柱为无键合的硅胶 HILIC 柱时，茅草枯、草芽畏均无保留。

色谱条件优化无明显峰分离作用。

5.4.2 基质干扰

茅草枯、草芽畏的最强灵敏度离子对通道（149.9 –> 96.9，224.9 –> 180.9）存在不同程度的基质干扰，故选用没有基质干扰的次强离子对通道（149.9 –> 104.9，178.9 –> 35.0）。

6 实验室内方法验证

实验室内方法验证均按照《合格评定化学分析方法确认和验证指南的要求》（GB/T 27417-2017）要求进行。

6.1 方法线性范围

本方法基质标准曲线如图 3、图 4 所示，线性方程及相关信息如表 3 所示，在 ng/mL 浓度范围内线性关系良好，可满足《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）对于茅草枯、草芽畏 0.01 mg/kg 限量的检测需求（对应曲线点为 10 ng/mL）。

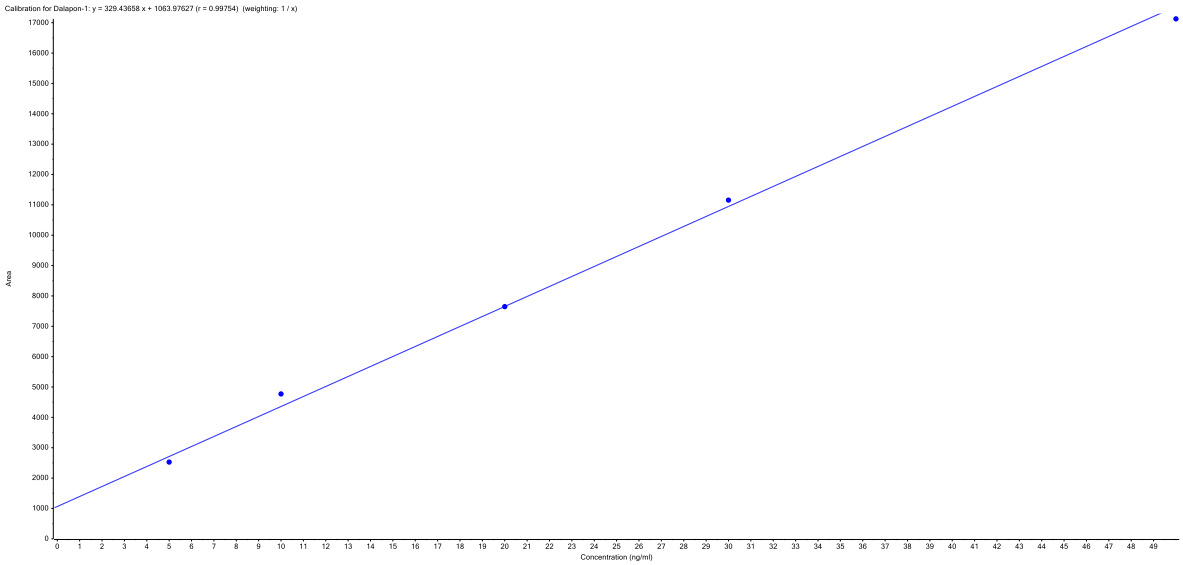

图 3 茅草枯基质标准曲线

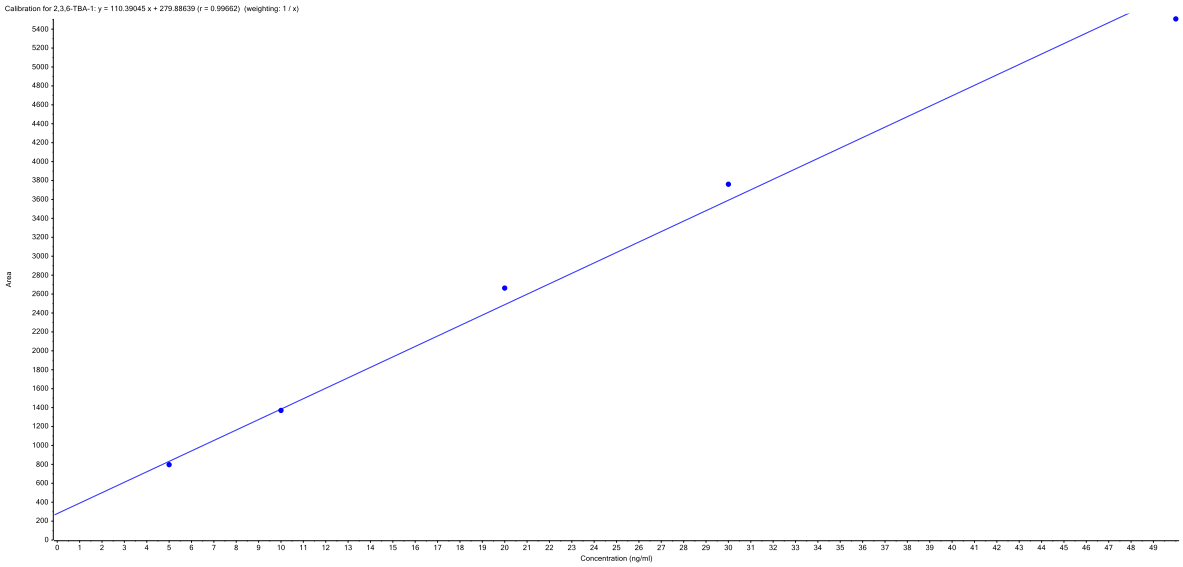

图 4 草芽畏基质标准曲线

表 3 基质工作曲线线性方程及相关信息

化合物	线性方程	相关系数 R^2	线性范围（ng/mL）
茅草枯	y = 329.43658x + 1063.97627	0.9951	5 ~ 50
草芽畏	Y = 110.39045x + 279.88639	0.9933	5 ~ 50

6.2 方法检出限、定量限

表 4 方法检出限、定量限数据表

平行样编号		茅草枯	草芽畏
测定结果（mg/kg）	1	0.00595	0.00929
	2	0.00942	0.00823

	3	0.00797	0.00840
	4	0.00749	0.00984
	5	0.00723	0.00717
	6	0.00916	0.00987
	7	0.00685	0.00822
	8	0.00787	0.0100
	9	0.00726	0.00674
	10	0.00659	0.00899
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00758	0.00868
标准偏差 S（mg/kg）		0.00108	0.00114
方法检出限 LOD（mg/kg）		0.00325	0.00341
方法定量限 LOQ（mg/kg）		0.00974	0.0102
备注		乌龙茶基质，样品浓度：0.01 mg/kg	

考虑到不同检测机构仪器性能和状态差异，将 LOD 升至 0.005 mg/kg、LOQ 升至 0.015 mg/kg。

6.3 方法精密度

表 5 方法精密度数据表

平行样编号		茅草枯	草芽畏
测定结果（mg/kg）	1	0.00595	0.00929
	2	0.00942	0.00823
	3	0.00797	0.00840
	4	0.00749	0.00984
	5	0.00723	0.00717
	6	0.00916	0.00987
	7	0.00685	0.00822
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00772	0.00872
相对标准偏差 RSD（%）		16.0	11.4
备注		乌龙茶基质，样品浓度：0.01 mg/kg	

6.2 方法准确度

方法准确度以加标回收率表示。

表 6 加标回收率数据表

平行样编号	茅草枯	草芽畏

加标浓度（mg/kg）		0.005	0.010	0.030	0.005	0.010	0.030
测定结果（mg/kg）	1	0.00260	0.00525	0.0173	0.00286	0.00925	0.0285
	2	0.00244	0.00462	0.0154	0.00327	0.00795	0.0260
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00252	0.00493	0.0163	0.00306	0.00860	0.0272
加标回收率（%）		50.4	49.3	54.5	61.3	84.0	90.8
备注		乌龙茶空白基质					

7 实验室间方法验证

邀请了三家单位参加实验室间方法验证，确定实验室间的方法准确度。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 45% ~ 110%之间，平行结果相对标准偏差均能在 10%以下。

8 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。

《茶叶中茅草枯、草芽畏残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》

团体标准编写组

2022 年 6 月 30 日