《农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定》

征求意见稿编制说明

一、任务来源与起草单位

2023 年 1 月 10 日，广东省食品流通协会接受广州市花都区农业技术管理中心（广州市花都区农产品质量安全监督检测中心）、广东省科学院生物与医学工程研究所、上海爱博才思分析仪器贸易有限公司等单位关于《农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定》团体标准的立项申请，开启标准编制工作。该团体标准由广州市花都区农业技术管理中心（广州市花都区农产品质量安全监督检测中心）、广东省科学院生物与医学工程研究所和上海爱博才思分析仪器贸易有限公司等单位共同起草和编制。

二、目的和意义

农产品安全问题是社会各界关注的重点问题，与人民群众的饮食安全、生命安全息息相关，甚至影响社会稳定和国家形象。进入新世纪以来，我国开始全面禁用高毒、高残留农药，如甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、克百威、涕灭威等，同时逐步对一些中等毒性农药予以限制使用，如甲拌磷、水胺硫磷、氟虫腈、氧乐果等，在一定程度上解决了农产品质量安全问题，促进了农产品质量安全水平的提高。

农药产品中氟虫腈、涕灭威、克百威、甲拌磷的测定有农业农村部行业标准《NY/T 2990-2016 禁限用农药定性定量分析方法》和《NY/T 4119-2022　农药产品中有效成分含量测定通用分析方法　高效液相色谱法》，但是氟虫腈、涕灭威、克百威、甲拌磷的代谢物在农药中的测定没有国家、行业、地方标准和团体标准。

个别不法农药生产商或经销商为了提高农药的药效和功能，在常规农药产品中非法添加禁限用农药的代谢物成分，如克百威代谢物、涕灭威代谢物、氟虫腈代谢物、甲拌磷代谢物等，导致农产品中禁限用农药超标，对人体健康造成潜在威胁。

要杜绝这些不法现象的发生，政府应加大农药产品非法添加的监管力度，从而保障农产品质量安全、保护农业生态环境、促进农业可持续发展，而建立农药非法添加的检测方法标准可为监管的技术支撑和需求。

基于上述，亟需制定统一的标准以规范检测活动，为农药产品非法添加监管提供标准依据。

三、项目主要过程

1、申请立项阶段

2023 年 1 月，由广州市花都区农业技术管理中心（广州市花都区农产品质量安全监督检测中心）和广东省科学院生物与医学工程研究所和上海爱博才思分析仪器贸易有限公司向广东省食品流通协会提出团体标准编制申请，并于 2023 年 1 月 10 日获准立项。

2、起草阶段

2023 年 1 月，在获准立项后，起草单位（广州市花都区农业技术管理中心（广州市花都区农产品质量安全监督检测中心）、广东省科学院生物与医学工程所、上海爱博才思分析仪器贸易有限公司）成立了“农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定”起草工作组，确定工作方案。项目小组成立后，起草工作组迅速开展工作，在工作过程中广泛收集有关农药代谢物含量测定的资料，在认真研究了国内外相关标准及资料的基础上，开发出了农药代谢物的色谱质谱检测方法，并对农药制剂样品进行了一系列的比对验证实验，在遵循先进性、科学性、实用性的基础上编制出《农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定》标准草案初稿，经组织内部有关专家研讨后，对标准草案初稿进行了认真的修改，于 2023 年 9 月 21 日形成了标准征求意见稿，由组长审核后报各起草组。

3、征求意见阶段

经各起草组同意，2023 年 9 月 21 日，发送到行业有关单位广泛征求意见。

四、标准编制原则和技术内容

1、标准编制原则

遵循规范性、适用性和可操作性原则，遵循政策性和协调统一性的原则，以满足国家强制性标准为前提，结合政府监管部门、检测机构、生产企业等的需求，以国家有关相关法律、法规、规章、技术政策和规划为依据，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一，体现重点突出和市场需求的原则；标准制定工作遵循“面向市场、服务产业、自主制定、适时推出”的原则，本标准制定与技术创新、试验验证、产业推进、应用推广相结合，统筹推进。

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准确无误，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。

2、标准编制主要技术内容

2.1 农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威的测定 液相色谱法

2.1.1 原理

试样用甲醇提取，稀释，液相色谱仪检测，外标法定量。

2.1.2 前处理方法

准确称取 0.1 g（精确至 0.0001 g），置于 50 mL 离心管中，加入甲醇 10 mL，涡旋振荡 2 min，在超声水浴温度 30 ℃～40 ℃条件下超声处理 30 min，取出放冷至室温，摇匀，过微孔滤膜，待测(可根据试样含量作合理稀释)。

2.1.3 仪器条件

a) 色谱柱：色谱柱：INERTSIL ODS-3 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），或性能相当者。

b) 柱温：40 ℃。

c) 荧光检测器：λex=330 nm，λem=465 nm。

d) 进样量：20 μL。

e) 流速：0.8 mL/min。

f) 柱后衍生：0.05 mol/L 氢氧化钠溶液，0.25 mL/min；OPA 试剂，0.25 mL/min；水解温度 80 ℃；衍生温度：室温。

g) 动相及梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	V（水）/%	V（甲醇）/%
0	85	15
2	75	25
8	75	25
9	60	40
10	55	45
19	20	80
25	20	80
26	85	15

2.2 农药中氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚的测定 气相色谱法

2.2.1 原理

试样用乙酸乙酯提取，稀释，气相色谱仪检测，外标法定量。

2.2.2 前处理方法

准确称取 0.1 g（精确至 0.0001 g），置于 50 mL 离心管中，加入乙酸乙酯 10 mL，涡旋振荡 2 min，在超声水浴温度 30 ℃～40 ℃条件下超声处理 30 min，取出放冷至室温，摇匀，过微孔滤膜，待测(可根据试样含量作合理稀释）。

2.2.3 仪器条件

a) 色谱柱：毛细管色谱柱 DB-CLP1（30m×0.32 mm×0.25 μm），或性能相当者。

b) 进样方式：6:1 分流进样。

c) 载气：氮气，纯度：99.999%。

d) 柱流速：2.0 mL/min，尾吹为 60 mL/min。

e) 程序升温：起始 60 ℃，保持 2 min，以 30 ℃/min 升温至 150 ℃，再以 10 ℃/min 升温至 250℃，保持 3 min。

f) 进样量：1.0 μL。

2.3 农药中甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定 液相色谱法

2.3.1 原理

试样用甲醇提取，稀释，气相色谱仪检测，外标法定量。

2.3.2 前处理方法

准确称取 0.1 g（精确至 0.0001 g），置于 50 mL 离心管中，加入甲醇 10 mL，涡旋振荡 2 min，在超声水浴温度 30 ℃～40 ℃条件下超声处理 30 min，取出放冷至室温，摇匀，取 1 mL 提取液，用水定容至 10 mL（稀释 10 倍）,过微孔滤膜，待测(可根据试样含量作合理稀释）。

2.3.3 仪器条件

a) 色谱柱：C_{30} 色谱柱（100 mm×2.1 mm，2.6 μm），或性能相当者。

b) 柱温：30 ℃。

c) 检测波长：284 nm。

d) 进样量：10 μL。

e) 流速：1.0 mL/min。

f) 流动相及梯度洗脱条件见表 2。

表 2 流动相梯度洗脱条件

时间/min	V（甲酸铵+甲酸水（2mmol/L+0.01%））/%	V（甲醇）/%
0	98	2
0.5	98	2
6	10	90
7	10	90

7.1	98	2
8	98	2

2.4 农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜的测定 液相色谱-质谱法

2.4.1 原理

试样用甲醇提取，稀释，液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

2.4.2 前处理方法

准确称取 0.1 g（精确至 0.0001 g），置于 50 mL 离心管中，加入甲醇 10 mL，涡旋振荡 2 min，在超声水浴温度 30 ℃～40 ℃条件下超声处理 5 min，取出放冷至室温，摇匀，稀释 1000 倍，过微孔滤膜，待测(可根据试样含量作合理稀释）。

2.4.3 仪器条件

2.4.3.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：F5 色谱柱（50 mm×3.0 mm，2.6 μm），或性能相当者。

b) 柱温：40 ℃。

c) 流动相：流动相 A：含 5mmol 甲酸铵水溶液，流动相 B：甲醇；梯度洗脱条件见表 1。

d) 进样量：1 μL。

e) 流速：0.5 mL/min。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	V（流动相 A）/%	V（流动相 B）/%
0	95	5
2	5	95
6.5	5	95
6.6	95	5
8	95	5

2.4.3.2 质谱参考条件

a) 离子源：电喷雾离子源。

b) 扫描方式：正离子扫描和负离子扫描。

c) 电喷雾电压：正离子 5500V，负离子-4500V。

d) 检测方式：多反应监测。

e) 离子源温度：550℃。

f) 雾化气：55 psi。

g) 辅助加热气：55 psi。

h) 气帘气：35psi。

i) 定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞能量见表 2。

表 2 定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞能量

序号	名称	定性离子对	定量离子对	去簇电压（V）	碰撞能量（eV）
1	涕灭威砜	223＞86	223＞86	63	20
		223＞148		63	12
2	涕灭威亚砜	207＞89	207＞89	51	20
		207＞132		51	10
3	3-羟基克百威	238＞181	238＞181	65	14
		238＞163		65	20
4	甲拌磷砜	293＞96.9	293＞96.9	65	50
		293＞171		65	14
5	甲拌磷亚砜	277＞199	277＞199	25	13
		277＞153		25	19
6	氟甲腈	387＞351	387＞351	-30	-19
		387＞282		-30	-47
7	氟虫腈硫醚	419＞262	419＞262	-20	-35
		419＞383		-20	-22
8	氟虫腈砜	451＞415	451＞415	-28	-26
		451＞282		-28	-38

五、实验室间方法验证

邀请了数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。验证实验室利用该检测方法对 2 种农药制剂的 3 个加标水平 6 平行加标实验均取得较好的结果。

六、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农药非法添加监管，有效地监控常规农药产品中禁限用农药加入情况，判断常规农药产品中是否存在禁限用农药非法添加的情况，推动广东省农药非法添加监管治理高质量发展，建议标准发布后，做好宣传培训、加大贯彻实施、向省市场监督管理局建议认库作为计量认证（CMA）检测依据、建立检查监督机制等工作。

《农药中涕灭威砜、涕灭威亚砜、3-羟基克百威、氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫醚、甲拌磷砜、甲拌磷亚砜》

团体标准工作组

2023 年 9 月 21 日