

四川省品牌建设促进会团体标准
《茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残
留量的非衍生化测定 分散固相萃取结合液相
色谱—串联质谱法》（征求意见稿）
编制说明

标准起草组

2025 年 12 月

目 录

一、标准制定的目的和意义	3
二、任务来源.....	6
三、工作简况.....	7
（一）成立标准起草组	7
（二）组织调研和编制草案.....	7
（三）拟定征求意见稿	7
四、编制原则和依据	8
（一）标准编制原则	8
（二）标准编制依据	9
五、标准框架和内容说明	10
（一）标准的结构	10
（二）标准的内容.....	11
六、重大意见分歧的处理	14
七、采用国际标准情况	14
八、与现行法律法规和强制性标准的关系	14
九、贯彻标准的措施建议	15
十、涉及专利的有关说明	15
十一、预期社会效益	15

四川省品牌建设促进会团体标准

《茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定 分散固相萃取结合液相色谱—串联质谱法》（征求意见稿）编制说明

一、标准制定的目的和意义

草铵膦和草甘膦均为非选择性、广谱、高极性除草剂，在茶园和花椒园管理中均被广泛使用。草铵膦（GLU）的代谢产物主要为 N-乙酰草铵膦（NAG）和 3-甲基膦基丙酸（MPPA），草甘膦（GLY）的代谢产物主要为氨甲基磷酸（AMPA）。草铵膦会导致中枢神经系统和呼吸系统毒性，进入人体后除母体外，其代谢物 NAG、MPPA 同样有检出。研究表明，MPPA 会扰乱作物的新陈代谢，导致叶片萎黄，叶绿素含量下降，从而影响其光合作用，进而导致茶叶品质下降和减产。草甘膦半衰期较长，且在抗草甘膦转基因作物中的残留量远远高于非转基因作物。研究表明，草甘膦具有潜在致癌性，其主要代谢产物 AMPA 在介导毒性作用和诱导氧化应激方面与草甘膦相似，对动物、人类健康、环境安全都构成重大威胁。因此，对草铵膦、草甘膦及其代谢物的检测十分必要。

由于草铵膦、草甘膦及其代谢物具有较强的水溶性，在提取过程中，其他水溶性基质成分也会被一起提取出来，干扰测定准确性，因此分析难度较大。近年来，分散固相萃取（d-SPE）法

由于其灵活性，在多功能性食品、环境和生物分析样品前处理中应用广泛，但其内含物多含无水硫酸镁、氯化钠等除水盐类，去除提取液中的水相，不适用于高极性、水溶性农药（如草甘膦等）的分析。与此同时，该类农药还是强极性小分子化合物，同时具备酸性基团和碱性基团，缺乏有色基团和荧光基团，难以气化和被直接分析检测，故需要采用衍生化法提高其检测灵敏度，再通过反相色谱柱或阴离子交换柱分离后测定。

目前，草铵膦、草甘膦及其代谢物常用的检测方法有液相色谱电感耦合等离子体串联质谱法、液相色谱-串联质谱法、离子色谱法、毛细管电泳法、液相色谱法、气相色谱-串联质谱法等。其中，离子色谱法、气相色谱法和液相色谱法存在定性困难、假阳性率高等缺点。质谱法大多前处理较复杂，或者测定基质相对较简单，不利于茶叶、花椒这类复杂基质的测定，且在传统检测中常常需要进行衍生化，而衍生化试剂会污染离子源，毒性大，易与水反应生成副产物，且衍生化前处理时间长，检测难度大。近年来，虽已有研究采用非衍生化检测方法来分析大豆、玉米、饮用水等样本中的草铵膦和草甘膦残留，但这些研究所涉及的基质相对较为简单，且仅限于针对草铵膦和草甘膦母体的检测，不能满足 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中同时检测草铵膦及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦及其代谢物 AMPA 的要求。而且，茶叶中含丰富的色素、多酚、氨

基酸等，花椒中含有大量的油脂、麻味物质、生物碱等，这些物质的存在会对草铵膦、草甘膦及其代谢物的测定造成很大干扰。

因此，为简化前处理过程，实现对茶叶和花椒等复杂基质中草铵膦、草甘膦及其代谢物的同时测定，本次团体标准制定所涉及的检测方法，构建了一种无需衍生化、采用分散固相萃取（d-SPE）结合液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）的方法，用于检测茶叶和花椒中草铵膦及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦及其代谢物 AMPA 的残留量，样品经 10 mL 水+10 mL1% 甲酸-甲醇提取后，利用复合型多壁碳纳米管（C-MWCNTs）分散固相萃取净化，阴离子极性色谱柱分离，LC-MS/MS 负离子模式检测，方法前处理简单，无需衍生化，对检测人员和环境友好，可作为大批量检测茶叶和花椒中草铵膦和草甘膦及其代谢物残留的方法，完全满足 GB 2763-2021 中对草铵膦 GLU 及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦 GLY 及其代谢物 AMPA 的残留量检测要求。同时，因各国或地区茶叶中草铵膦的最大残留限量（MRL 值）相较于草甘膦更为严格，更应引起重视；而花椒中关于草铵膦、草甘膦的最大残留限量（MRL 值）还存在较大空白，我国也并未对花椒或辛香料中草铵膦、草甘膦及其代谢物进行限量要求，可见，本次方法的建立也为花椒等辛香料中最大残留限量（MRL 值）的制定提供一定参考。

通过验证，该方法得到了很好验证效果，包括正确度、精密度、检测限、定量限、线性范围和基质效应在内的方法性能均得

到了满意的验证，5 种化合物在该仪器条件下峰形尖锐，分离良好，在 $0.01\ \mu\text{g/mL} \sim 2\ \mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好，在茶叶和花椒中的决定系数 (R^2) 分别为 $R^2 > 0.9987$ 和 $R^2 > 0.9992$ ，定量限 (LOQ) 分别在 $0.03\ \text{mg/kg} \sim 0.10\ \text{mg/kg}$ 之间和 $0.03\ \text{mg/kg} \sim 0.16\ \text{mg/kg}$ 之间，在 $0.25\ \text{mg/kg}$ 、 $0.50\ \text{mg/kg}$ 、 $1.0\ \text{mg/kg}$ 3 个添加水平下，草铵膦、草甘膦及 3 种代谢物在茶叶中的平均回收率为 $61\% \sim 105\%$ ，相对标准偏差 (RSD) 为 $0.22\% \sim 13\%$ ；在花椒中的平均回收率为 $78\% \sim 115\%$ ，标准偏差 (RSD) 为 $0.12\% \sim 7.5\%$ 。目前，该检测方法经过 2-3 年的实际样本检测，现已在雅安、内江、自贡、宜宾、甘孜等地实现了不同区域同类样本试验的覆盖和推广使用。

综上，本次团体标准制定所涉检测方法经过了不同地区多轮若干次的重复性、再现性、准确性、灵敏度/检查限等方法性能的验证试验和数据统计，具备方法标准制定的必要性、可行性，对现实的草铵膦、草甘膦及其代谢物测定工作具有很好的指导意义。

二、任务来源

为配合上级相关农产品部分农药残留量日常抽检中使用的常规测定方法较为复杂且时间长等现实困难的协调解决，通过专项研究分析取得了对应的快速方法，拟将该快速方法确立为常规方法的并行验证方法，成为辅助性的补充方法，2025 年 4-5 月，雅安市农产品质量监测检验中心牵头相关单位向四川省品牌建设促进会提出团体标准《茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢

物残留量的非衍生化测定 分散固相萃取结合液相色谱-串联质谱法》制定项目立项计划申请。同期，按照《四川省品牌建设促进会团体标准管理办法（试行）》要求，经论证，四川省品牌建设促进会标准化工作委员会同意批准该团体标准立项。

三、工作简况

（一）成立标准起草组

2025 年 5 月，由雅安市农产品质量监测检验中心、内江市动植物疫病防控和农产品质量检测中心、自贡市乡村振兴发展服务中心、四川省农产品质量安全中心、四川硕耘达农业科技有限公司分别派员共同组成了标准起草组（以下简称“起草组”）。

（二）组织调研和编制草案

2025 年 6-8 月，起草组根据雅安市农产品质量监测检验中心前期专题研究课题项目中分析取得的相关测定方法的成果，在对应检测方法论文《非衍生化分散固相萃取结合液相色谱-串联质谱测定茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留》对测定全过程进行总结的基础上，形成了标准草案。

（三）拟定征求意见稿

2025 年 9-11 月，起草组广泛收集与茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定方法相关法律法规、政策文件、标准、研究报告等文献资料，结合茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定工作的实际情况，确定了标准基本框架和结构。随后，起草组内部组织讨论，进行了多

次讨论和修改。同时，征求了兽药残留检验检测及标准化相关领域专家的意见，并根据一致的意见建议对标准进行修改完善，形成了征求意见稿。

四、编制原则和依据

（一）标准编制原则

标准编制遵循“落实法律政策要求、遵循检验方法原理、吸纳工作实践经验、确保内容科学先进”的原则，着力增强茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定方法的科学性、先进性、规范性和可操作性。

1.科学性。本标准内容结合实际、凸显茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定工作的特色，在保持与现行法律法规和相关标准协调一致的前提下，遵循以提高方法的选择性、定量限、准确度和分析效率为总原则。

2.先进性。在本标准制定过程中，广泛收集国家、省、市相关标准以及茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定工作的经验，借鉴、吸收并采纳先进方法和理念，提高标准的先进性。

3.规范性。标准的编写应按照国家、省市以及促进会对团体标准管理的相关规定，规范标准格式。

4.可操作性。充分考虑茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定的实际情况，突出创新发展、固化经验，细化标准要求，提高标准普适性，增强标准可操作性。

（二）标准编制依据

本标准的编制主要依据和参考了以下法律法规和文件：

GB 23200.108-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

GB/T 23750-2009 植物性产品中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱法

NY/T 1096-2006 食品中草甘膦残留量测定

SN/T 1923-2007 进出口食品中草甘膦残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 4655-2016 出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 4850-2017 出口食品中草铵膦及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

安徽省地方高标准 DB34/T 3301-2018 茶鲜叶中草铵膦残留量的测定 液相色谱—串联质谱法

湖北省地方标准 DB42/T 2036.1-2023 农产品中农药残留量的测定 第1部分：草铵膦、草甘膦和氨甲基膦酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法

福建省质量检验协会团体标准 T/FQIA 018-2024 茶鲜叶中草铵膦、草甘膦残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

五、标准框架和内容说明

（一）标准的结构

本标准按照 GB 1.1《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 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》和《农药残留检测方法国家标准编制指南》（农业部公告 2386 号）等相关文件的要求和规定，依据茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定的实际情况及需求，从范围、规范性引用文件、术语和定义、原理、试剂和材料、仪器、试样制备、分析步骤、结果计算、精密度和其他等 11 个方面，为保障茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的非衍生化测定方法的实施提出了明确的要求，充分体现了本标准的前瞻性和引导性。

本标准框架结构和主要技术内容见下表。

序号	标题	主要技术内容
1	范围	本文件规定了茶叶和花椒中草铵膦及其代谢物(N-乙酰草铵膦(NAG)、3-甲基磷酸亚基丙酸(MPPA))、草甘膦及其代谢物(氨基甲基膦酸(AMPA))残留量检测的制样和分散固相萃取结合液相色谱—串联质谱的非衍生测定方法,适用于茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的测定。
2	规范性引用文件	明确本标准所引用的国家标准和文件。
3	术语和定义	本文件没有需要界定的术语和定义
4	原理	试样中的草铵膦、草甘膦及其代谢物用 10 mL 水+10 mL 1%

		甲酸-甲醇提取，经过滤和离心后，上清液通过复合型多壁碳纳米管（C-MWCNTs）分散固相萃取净化，净化液经阴离子极性色谱柱分离后用液相色谱-质谱联用法的负离子模式检测，外标法定量分析。
5	试剂和材料	列出检测方法所需的试剂、溶液配制、标准品、标准溶液配制及材料要求。
6	仪器	列出检测方法所需的仪器要求。
7	试样制备	列出检测方法中试样制备的试样制备、试样贮存要求。
8	分析步骤	从前处理（提取、净化、配制机制匹配标准工作溶液）、测定（液相色谱参考条件、质谱参考条件）、绘制标准工作曲线、定性及定量、试样溶液的测定、平行试验、空白试验等方面提出具体检测方法步骤要求。
9	结果计算	列出草铵膦 GLU 及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦 GLY 及其代谢物 AMPA 的残留量（以质量分数计）的计算公式。
10	精密度	提出重复性限（r）和再现性限（R）的资料性要求。
11	其他	列出检测方法对茶叶和花椒中 5 中化合物的定量限。

（二）标准的内容

1.标准的范围

本文件适用于茶叶和花椒中草铵膦、草甘膦及其代谢物残留量的测定。

2.规范性引用文件

明确本标准所引用的国家标准和文件。

3.术语和定义

本文件没有术语和定义。

4.原理

提出了方法原理为试样中的草铵膦、草甘膦及其代谢物用 10 mL 水+10 mL 1% 甲酸-甲醇提取，经过滤和离心后，上清液通过复合型多壁碳纳米管（C-MWCNTs）分散固相萃取净化，净化液经阴离子极性色谱柱分离后用液相色谱-质谱联用法的负离子模式检测，外标法定量分析。

5.试剂和材料

列出检测方法所需的试剂、溶液配制、标准品、标准溶液配制及材料要求。

（1）试剂：提出了监测方法所需试剂甲醇、甲酸、乙腈及其具体要求。

（2）溶液配制：提出了 1% 甲酸-甲醇、0.7% 甲酸-乙腈、0.7% 甲酸-水及其具体要求。

（3）标准品：提出了草铵膦及其代谢物 N-乙酰草铵膦（NAG）、3-甲基磷酸亚基丙酸（MPPA），草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸（AMPA）的标准品及其具体要求，并要求纯度 $\geq 98\%$ 。

（4）标准溶液配制：提出了标准储备溶液（1 mg/mL）、中间溶液及其具体要求。

（5）材料：提出了棕色容量瓶、棕色储液瓶、具塞离心管、QuEChERS 专用净化管、微孔滤头（水相）、进样瓶及其具体要求。

6.仪器

列出检测方法所需的仪器要求,包括了液相色谱-质谱联用仪、分析天平、高速研磨仪、高速分散匀浆机、高速离心机、漩涡混合器、振荡器、超纯水机及其具体参数。

7.试样制备

列出检测方法中试样制备的试样制备、试样贮存要求。

(1) 试样制备: 提出了样品测定部位、取样量以及干花椒果皮或干茶叶分别放入高速研磨仪、高速分散匀浆机中粉碎后充分混匀的制备方法。

(2) 试样贮存: 提出了测试样和备用样分开存放的要求,给出了保存温度。

8.分析步骤

从前处理(提取、净化、配制机制匹配标准工作溶液)、测定(液相色谱参考条件、质谱参考条件)、绘制标准工作曲线、定性及定量、试样溶液的测定、平行试验、空白试验等方面提出具体检测方法及步骤要求。

9.结果计算

列出草铵膦 GLU 及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦 GLY 及其代谢物 AMPA 的残留量(以质量分数计)的计算公式。

10.精密度

提出重复性限(r)和再现性限(R)的资料性要求。

11.其他

列出检测方法对茶叶和花椒中 5 中化合物的定量限。

六、重大意见分歧的处理

本标准的编写过程无重大分歧意见产生。

七、采用国际标准情况

未采用国际标准。

八、与现行法律法规和强制性标准的关系

目前虽有与本标准相关的国家标准、行业标准，但是，这些检测方法有的存在定性困难、假阳性率高等缺点，有的前处理较复杂，或者测定基质相对较简单，不利于茶叶、花椒这类复杂基质的测定，且在传统检测中常常需要进行衍生化，而衍生化试剂会污染离子源，毒性大，易与水反应生成副产物，且衍生化前处理时间长，检测难度大。近年来，虽已有研究采用非衍生化检测方法来分析大豆、玉米、饮用水等样本中的草铵膦和草甘膦残留，但这些研究所涉及的基质相对较为简单，且仅限于针对草铵膦和草甘膦母体的检测，不能满足 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中同时检测草铵膦及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦及其代谢物 AMPA 的要求。而且，茶叶中含丰富的色素、多酚、氨基酸等，花椒中含有大量的油脂、麻味物质、生物碱等，这些物质的存在会对草铵膦、草甘膦及其代谢物的测定造成很大干扰。

本次团体标准制定所涉及的检测方法，构建了一种无需衍生化、采用分散固相萃取（d-SPE）结合液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）的方法，用于检测茶叶和花椒中草铵膦及其代谢

物 NAG 和 MPPA、草甘膦及其代谢物 AMPA 的残留量，方法前处理简单，无需衍生化，对检测人员和环境友好，可作为大批量检测茶叶和花椒中草铵膦和草甘膦及其代谢物残留的方法，完全满足 GB 2763-2021 中对草铵膦 GLU 及其代谢物 NAG 和 MPPA、草甘膦 GLY 及其代谢物 AMPA 的残留量检测要求。

目前无相关强制性标准。

九、贯彻标准的措施建议

本系列标准一经发布，将及时组织从事农产品检测检验工作的机构和人员进行标准培训，并通过编制标准实施指南、制作宣传单页、召开现场交流会等多种形式交流和推广标准实施经验。

十、涉及专利的有关说明

本标准无涉及的专利。

十一、预期社会效益

本标准建立一种非衍生化的茶叶和花椒中草铵膦及其代谢物（N-乙酰草铵膦（NAG）、3-甲基磷酸亚基丙酸（MPPA））、草甘膦及其代谢物（氨甲基膦酸（AMPA））残留量的检测方法标准，将提高茶叶和花椒中上述农药残留检测效率，服务于茶叶和花椒中上述农药监管，建立相关农产品中草铵膦、草甘膦等强极性灭生性除草剂及其代谢物的残留检测方法，应对监测要求，为我国农业绿色、高质量、可持续发展提供必要的检测方法技术支撑。