

中国出入境检验检疫协会团体标准

《茶叶中丁醚脲及降解产物残留量的测定 液相色谱—串联
质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

标准起草组

二〇二四年三月

《茶叶中丁醚脒及降解产物残留量的测定 液相色谱—串联质谱法》编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源、起草单位、起草人

本标准的制定任务来源于中国出入境检验检疫协会下达团体标准制定与修订项目批复文件，本标准由中国出入境检验检疫协会综合质量服务标准化技术委员会（CIQA/TC12）归口，任务下达计划号为中检协标〔2023〕5号，标准名称为：《茶叶中丁醚脒及降解产物残留量的测定 液相色谱—串联质谱法》任务而研究制定。

项目负责单位：中检溯源华南技术服务（深圳）有限公司。

项目参加单位：中检溯源华南技术服务（深圳）有限公司、中国检验认证集团湖南有限公司、中检溯源江苏技术服务有限公司、中国检验认证集团广西有限公司；中检集团中原农产品检测（河南）有限公司、湖北省阿克瑞德检验检测有限公司、福建中检华日食品安全检测有限公司。

起草人：陈坤、彭磊、陈丹华、王美玲、郭予昕、郁腾、汤姣、方胜、苏建峰、梁任佳、宋琪、张娟、黄多、徐淑海文、刘向荣、刘伟、杨五、徐婉琪。

1.2 简要起草过程

制订本标准主要依据《中华人民共和国标准化法》，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 20001.4-2015 《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》等标准或规范。制标小组为做好标准的制定工作，广泛收集国内外有关的检测技术资料、检测标准、限量指标，以及相关的法律、法规，召开了有关座谈会，听取各方建议。在研制过程中，遵循科学性、实用性和前瞻性等原则，尊重客观规律，融合科学理论和标准化方法。考虑到我国食品卫生标准分析方法应逐步与国际接轨，以及分析方法应有较强的可操作性的要求，确定了标准制定的关键环节，对本项目作了以下主要制订：（1）确定了检测项目为丁醚脒及降解产物丁醚脒-甲酰胺、丁醚脒-脒（2）限定了检测方法为高效液相色谱-串联质谱法；在遵循先进性、科学性、实用性的原则下，建立了茶叶中丁醚脒及降解产物残留量的测定 液相色谱—串联质谱法。

本方法适用于茶叶中丁醚脒及降解产物残留量的测定。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。

二、 目的意义

茶叶是中国重要的农产品之一，茶叶富含茶多酚、氨基酸、维生素、生物碱和多种微量元素，也是世界公认的天然健康饮料，是我国人民日常消费的主要饮品。当前我国茶叶产业发展迅速，消费者对于茶叶质量安全提出了更高要求。茶叶生产企业大部分以外地毛茶为原料进行精加工或者分装，如果茶叶原料在生产种植过程中，因使用农药不当或施用农药后安全间隔时间不够就进行采摘，容易造成茶叶产品农药残留量超标。丁醚脲是一种新型高效的硫脲类选择性杀虫、杀螨剂，具有较低毒性，主要通过影响昆虫呼吸作用、干扰能量转换和转化为具有更高毒性的降解产物，达到杀虫目的，被广泛用于茶树上，对蚜虫、叶蝉、粉虱、蛾和螨类具有很好的杀灭效果。但丁醚脲易发生光解、水解以及生物降解，也可在植物体内发生降解，形成丁醚脲-酰胺体、丁醚脲-脲等降解产物。研究结果表明丁醚脲的降解产物，比丁醚脲原药本身具有更高的毒性。这些分解产物还对肺、肝脏等靶器官的；毒性具有积累作用。随着丁醚脲的广泛使用，必然会对环境及食物造成污染，威胁人类健康。为此中国 GB 2763-2021 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和 GB 2763.1-2022 《食品安全国家标准 食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》规定了丁醚脲在茶叶中最大残留限量为 5mg/kg。与欧盟标准相比，中国规定的茶叶中丁醚脲的残留限量较高，同时未说明应包括丁醚脲降解产物包含在内，造成丁醚脲残留检测结果偏低或检测不出，给茶叶中丁醚脲农药残留的控制带来很大影响，也达不到出口茶叶丁醚脲残留限量检测要求。因此，建立茶叶中丁醚脲及其降解产物残留量的检测方法具有重要意义。同时由于检测机构良莠不齐，无标准依据出具的数据其准确度与灵敏度均无法保证满足目前限量要求，无法发现茶叶质量安全隐患。因此亟需建立茶叶中丁醚脲及降解产物残留量的检测方法标准，为国内企业与其他检测机构提供参考，填补国内茶叶农残检测技术的空白。

三、与我国、我区有关法律法规和其他标准情况的关系

新制标准与相关法律、法规及相关标准协调一致，没有冲突。丁醚脲及降解产物的相关检测方法标准见表 1。

第一，新制团体标准的检测项目更全面。新制团体标准不仅对茶叶中丁醚脲原药残留量进行测定，还对茶叶中丁醚脲降解产物丁醚脲-甲酰胺、丁醚脲-脲的残留量进行测定。而相关的其他检测标准 BJS 202006、GB 23200.13-2016 均只检测食品中的丁醚脲原药残留量。

第二新制团体标准采用优化的 QuEChERS 前处理净化方法，相对于其他国家标准或行业标准采用的固相萃取的前处理净化方法，QuEChERS 方法具有快速、方便、高效、经济和安

全等特点。

表 1 丁醚脲及降解产物的相关检测标准

序号	标准号及标准名称	检测项目	适用范围	检出限
1	BJs 202006 水果、蔬菜中丁醚脲的测定 液相色谱-质谱法	丁醚脲	水果、蔬菜	0.003 mg/kg
2	GB 23200.13-2016 食品安全国家标准 茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量 的测定 液相色谱-质谱法	丁醚脲	绿茶、红茶、普洱茶、 乌龙茶	0.28 μ g/kg

三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

一些发达国家和地区制定了严格的茶叶中丁醚脲残留限量标准。欧盟、美国等规定不得检出，欧盟于2002年颁布了第2076/2002号法规，明令禁止使用和销售丁醚脲。日本、澳大利亚等国家规定茶叶中丁醚脲及其2种降解产物的最大残留限量总值为20 mg/kg。

四、标准的制（修）订原则

本标准是按照《中国出入境检验检疫协会标准管理办法》的要求进行编制的，遵循科学、公平、公正、透明和协商一致的原则对新标准进行编制。本标准注重科学性和可操作性的结合，利于推广应用。

五、主要技术内容确定的依据

本标准的适用范围：茶叶。本标准使用液相色谱-串联质谱进行检测方法开发。使用仪器型号为 Agilent 公司的 1290-6460 质谱联用仪（HPLC-MS/MS）。

本标准方法学考察包括检测限（LOD）和定量限（LOQ）。其中 LOD 拟设定为信噪比为 3 时的样品添加浓度，LOQ 拟设定为信噪比为 10 时且回收率结果和相对标准偏差符合要求的样品添加浓度。

本标准设低、中、高 3 个添加浓度进行回收率测定，按照 LOQ、3LOQ、10 LOQ 进行添加，因此三个添加浓度定为 0.01 mg/kg、0.03 mg/kg 及 0.10 mg/kg。定量限以上添加浓度的回收率范围应该在 60 % ~ 120 % 之间，根据 GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测规定的筛选分析方法精密度的性能要求，结果的批内变异系数不超过 15 %。标准曲线则使用标准品稀释的系列工作溶液经测定后标准曲线，设置至少 5 个点进行测定。

5.1 样品提取和净化条件优化

考察了乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯和二氯甲烷等有机溶剂对目标化合物提取效率的影响。结果表明，相对于其他溶剂，采用乙腈作为提取剂，因其渗透性强、溶解性良好，不仅可获得较高的提取回收率，而且提取液中茶多酚、咖啡碱、色素等共萃物较少，有利于后续的进一步净化。试验中比较了加水浸泡与不加水浸泡对于干茶叶中丁醚脲及其降解产物提取的影响。结果表明，加水浸泡反而降低干茶叶样品中丁醚脲及其降解产物的提取率。一方面是丁醚脲含有硫脲基在见光及水环境中易降解，另一方面，加水浸泡后，提取液色素明显加重，一些极性物质会被提取出来，干扰更严重。茶叶中富含大量生物碱、色素和多酚类物质，基质干扰严重，一般需采用固相萃取柱或凝胶渗透色谱净化，再经过浓缩、复溶等过程，不仅前处理时间较长，步骤繁琐，而且由于丁醚脲的不稳定性，还会导致丁醚脲的分解，使得回收率偏低。因此简单、快速的前处理净化方法有助于减少或避免丁醚脲的分解，准确地获得样品中丁醚脲及其降解产物的实际残留量。采用 QuEChERS 净化法，PSA 吸附剂用于去除茶叶提取液中的脂肪酸、酚类等杂质，GCB 吸附除茶叶提取液中色素成分。无水硫酸镁去除提取液中的水分，提高回收率。该方法简单、快速、前处理用时短。由于丁醚脲见光容易降解，因此试验过程中要注意避光，采用的塑料离心管需用铝箔纸包裹。

5.2 基质效应

液相色谱-质谱进行检测时，由于基质成分和目标化合物在离子化时存在相互竞争，常常会增强或抑制待测物的离子化作用，从而影响分析结果的准确性。本方法分别以乙腈和空白茶叶样品基质配制混合标准工作溶液，以峰面积比为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制标准曲线（图 1），比较两者的斜率以确定基质效应的强弱。试验结果发现，不同茶叶样品中丁醚脲和丁醚脲-脲均存在一定的基质抑制效应。因此采用空白样品基质溶液配制标准工作溶液进行定量分析，以消除基质效应的影响。

图 1 乙腈和空白茶叶样品基质配制混合标准工作溶液的曲线图，如下：

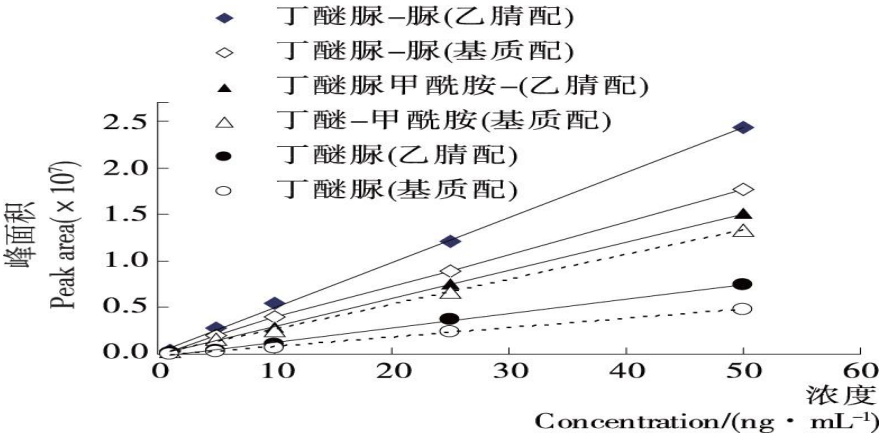


图 1 乙腈和空白茶叶样品基质配制混合标准工作溶液

5.3 检出限、定量限、线性范围等的依据

采用空白基质配制系列不同浓度的混合标准溶液（丁醚脲：1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L；丁醚脲-脲、丁醚脲-甲酰胺：0.5 μg/L、2.5 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、25 μg/L）进行测定，以各组分定量离子的峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标绘制工作曲线，得到线性回归方程，各化合物在响应的浓度范围内呈良好的线性关系。以 3 倍信噪比（S/N）响应时所对应的质量浓度作为检出限（LOD）。以 10 倍信噪比对应的质量浓度作为定量限（LOQ），经样品添加试验确定丁醚脲、丁醚脲—甲酰胺和丁醚脲—脲的检出限分别为 0.005 mg/kg、0.002 mg/kg、0.002 mg/kg，定量限分别为 0.010 mg/kg、0.005 mg/kg、0.005 mg/kg。

5.4 方法的精密度考察

在空白普洱、红茶、绿茶、白茶、单枞样品中，按照 LOQ、3LOQ、10 LOQ 进行添加 3 个不同浓度水平的混合标准溶液进行添加回收试验，每个添加水平平行测定 6 次，计算结果。各基质添加的回收率、批内差结果见表 2-表 6，结果表明：本方法普洱、红茶、绿茶、白茶、单枞在 0.01 mg/kg、0.03 mg/kg、0.10 mg/kg 添加浓度水平下，丁醚脲、丁醚脲-脲、丁醚脲-甲酰胺平均回收率范围在 60 % ~ 120 % 之间，批内变异系数 RSD ≤ 15 %。

表 2 普洱中丁醚脲及降解产物的添加回收率实验结果

检测药物	添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
丁醚脲	0.01	75.3	85.2	82.0	69.1	79.0	84.5	79.2	7.8
	0.03	82.0	73.0	96.0	71.4	75.1	95.0	74.5	7.0
	0.10	79.3	80.4	91.6	80.9	95.6	76.4	81.0	2.8
丁醚脲-脲	0.005	75.3	85.2	82.0	69.1	79.0	84.5	82.1	13.4
	0.02	82.0	73.0	96.0	71.4	75.1	95.0	90.2	3.2
	0.05	79.3	80.4	91.6	80.9	95.6	76.4	96.6	1.8
丁醚脲-甲酰胺	0.005	75.3	85.2	82.0	69.1	79.0	84.5	84.0	9.1
	0.02	82.0	73.0	96.0	71.4	75.1	95.0	87.9	3.6
	0.05	79.3	80.4	91.6	80.9	95.6	76.4	83.0	1.3

表 3 绿茶中丁醚脲及降解产物的添加回收率实验结果

检测药物	添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
丁醚脲	0.01	62.8	68.5	65.5	71.3	69.9	74.0	68.6	5.9

	0.03	75.9	72.9	78.9	70.3	89.4	82.0	78.2	8.8
	0.10	86.6	88.9	82.0	87.8	81.1	91.1	86.2	4.5
丁醚脲-脲	0.005	69.0	77.9	69.0	71.9	67.1	64.5	69.9	6.6
	0.02	80.5	81.0	81.4	83.9	84.3	81.9	82.1	1.9
	0.05	89.2	87.2	89.4	88.4	90.9	91.4	89.4	1.8
丁醚脲-甲酰胺	0.005	68.0	70.8	65.3	63.8	67.5	73.0	68.1	5.0
	0.02	73.8	71.0	81.4	64.4	88.6	71.9	75.2	11.4
	0.05	84.1	80.5	86.7	81.2	78.5	87.6	83.1	4.4

表 4 红茶中丁醚脲及降解产物的添加回收率实验结果

检测药物	添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
丁醚脲	0.01	63.5	69.2	65.0	61.0	62.9	62.6	64.0	4.4
	0.03	72.5	59.9	69.4	71.4	76.5	66.3	69.3	8.2
	0.10	77.9	75.9	72.5	73.1	72.5	72.1	74.0	3.2
丁醚脲-脲	0.005	62.8	71.2	73.7	64.3	67.5	74.3	69.0	7.0
	0.02	83.2	76.4	66.0	74.3	64.2	80.4	74.1	10.3
	0.05	95.4	93.7	84.4	82.1	93.9	89.5	89.8	6.1
丁醚脲-甲酰胺	0.005	70.1	66.7	62.6	60.9	75.4	64.8	66.8	7.9
	0.02	68.4	75.6	67.6	74.5	87.2	83.5	76.1	10.4
	0.05	81.7	76.3	85.5	88.2	79.5	76.0	81.2	6.0

表 5 单枞中丁醚脲及降解产物的添加回收率实验结果

检测药物	添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
丁醚脲	0.01	64.4	72.3	64.0	63.6	69.4	65.3	66.5	5.3
	0.03	76.5	80.1	83.7	87.9	96.6	79.7	84.1	8.6
	0.10	84.0	86.0	85.5	91.4	89.2	83.4	86.6	3.6
丁醚脲-脲	0.005	83.7	91.7	81.7	91.0	92.6	85.8	87.8	5.3
	0.02	89.3	89.0	93.8	91.1	85.6	92.0	90.2	3.2
	0.05	96.8	94.8	99.0	97.0	94.2	97.5	96.6	1.8
丁醚脲-甲酰胺	0.005	81.5	85.0	77.3	70.6	79.7	87.7	80.3	7.5
	0.02	73.1	84.1	85.4	78.4	75.7	74.1	78.4	6.6
	0.05	89.8	97.5	87.4	89.5	91.8	84.7	90.1	4.8

表 6 白茶中丁醚脲及降解产物的添加回收率实验结果

检测药物	添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
丁醚脲	0.01	62.8	66.5	63.8	70.2	64.5	71.8	66.6	5.5
	0.03	83.8	79.5	76.6	84.7	72.2	90.0	81.1	7.8
	0.10	83.3	85.7	79.3	78.0	78.5	85.3	81.7	4.3
丁醚脲-脲	0.005	84.1	80.2	86.0	78.2	85.3	89.2	83.8	4.8
	0.02	89.7	94.0	72.5	80.3	92.8	86.6	86.0	9.6
	0.05	98.8	92.6	88.4	89.8	85.1	88.5	90.5	5.2
丁醚脲-甲酰胺	0.005	81.5	85.0	77.3	70.6	79.7	87.7	80.3	7.5
	0.02	73.1	84.1	85.4	78.4	75.7	74.1	78.4	6.6

	0.05	89.8	97.5	87.4	89.5	91.8	84.7	90.1	4.8
--	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

六、方法验证

有 6 家实验室为我们进行方法验证，分别为：福建中检华日食品安全检测有限公司；中国检验认证集团广西有限公司；中国检验认证集团湖南有限公司；湖北省阿克瑞德检验检测有限公司；中检集团中原农食产品检测（河南）有限公司；中检溯源江苏技术服务有限公司。各实验室验证结论基本一致，实验室间再现性好，均符合中国出入境检验检疫协会团体标准、GB/T 27404-2008 等相关标准规范的要求。具体结果如下：

福建中检华日食品安全检测有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 3.90 % ~ 10.11 %。

中国检验认证集团广西有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 2.53 % ~ 12.23 %。

中国检验认证集团湖南有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 5.00 % ~ 11.69 %。

湖北省阿克瑞德检验检测有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 2.64 % ~ 11.34 %。

中检集团中原农食产品检测（河南）有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 2.52 % ~ 9.25 %。

中检溯源江苏技术服务有限公司：普洱茶、红茶、绿茶、白茶、单枞阴性样品加标进行测定，变异系数为 3.16 % ~ 12.75 %。

七、检测方法的应用

实际样品的检测，应用本方法对 457 个茶叶样品进行检测，有 78 个样品同时检出有丁醚脲-甲酰胺和丁醚脲-脲，含量分别为 0.008 mg/kg ~ 1.690 mg/kg，0.013 mg/kg ~ 1.320 mg/kg，其中 3 个样品检出有丁醚脲，含量为 0.011 mg/kg ~ 0.054 mg/kg。结果表明丁醚脲在茶叶的残留检测主要以降解产物的形式存在。

八、是否填补标准空白

是。

九、采用国际标准程度

至本标准编制之日，尚未发与其相关的国际标准。

十、与有关的现行法律、法规的关系

本标准与现行的标准没有重复，也符合现行的法律、法规的要求及规定。

十一、技术要求不低于强制性国家标准相关要求的说明

至本标准编制之日，尚未发与其相关的强制性国家标准。

十二、技术要求高于推荐性标准相关要求的说明

至本标准编制之日，尚未发与其相关的推荐性国家标准、行业标准。

十三、其他应予以说明的事项

无。
