



中华人民共和国国家标准

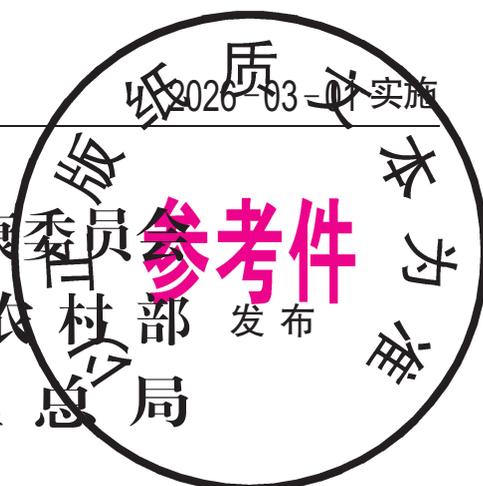
GB 23200.122—2026

食品安全国家标准 植物源性食品中草甘膦等4种农药及 其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

National food safety standard—
Determination of four pesticides including glyphosate and their metabolites
residues in foods of plant origin—
Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method

2026-02-12 发布

中华人民共和国国家卫生健康委员会
中华人民共和国农业农村部
国家市场监督管理总局



前 言

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》的规定起草。

本文件系国内首次发布。



食品安全国家标准

植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物(见附录 A)残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。

本文件适用于植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 2763—2026 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样用水提取,提取液经固相萃取柱净化,液相色谱-质谱联用仪检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 二氯甲烷(CH_2Cl_2 ,CAS 号:75-09-2)。

4.1.2 碳酸氢铵(NH_4HCO_3 ,CAS 号:1066-33-7)。

4.1.3 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,CAS 号:1336-21-6)。

4.1.4 乙酸(CH_3COOH ,CAS 号:64-19-7)。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸水溶液(0.1 mol/L):吸取 0.57 mL 乙酸,用水定容至 100 mL,混匀。

4.2.2 乙酸水溶液(0.1 mmol/L):吸取 1 mL 乙酸水溶液(4.2.1),用水定容至 1 000 mL,混匀。

4.2.3 氨水溶液(0.05%):吸取 0.5 mL 氨水,用水定容至 1 000 mL,混匀。

4.2.4 碳酸氢铵-氨水溶液(200 mmol/L):称取 15.81 g 碳酸氢铵,用氨水溶液(4.2.3)定容至 1 000 mL,混匀。

4.3 标准品

4 种农药及其代谢物标准品,见附录 A,纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取约 10 mg(精确至 0.1 mg)各农药标准品,在容量瓶(4.5.1)中用水定容至 10 mL,混匀,避光 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下条件保存于储液瓶(4.5.2),有效期 1 年。

4.4.2 混合标准中间溶液(50 mg/L):吸取 500 μL 的农药标准储备溶液(4.4.1)于容量瓶(4.5.1)中,用水定容至 10 mL,混匀,避光 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下条件保存于储液瓶(4.5.2),有效期 6 个月。

4.4.3 混合标准工作溶液(5 mg/L):吸取 1 mL 的混合标准中间溶液(4.4.2)于容量瓶(4.5.1)中,用水定容至 10 mL,混匀,避光 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下条件保存于储液瓶(4.5.2),有效期 1 个月。

4.5 材料

- 4.5.1 容量瓶:10 mL 和 25 mL,聚乙烯或聚丙烯材质。
- 4.5.2 储液瓶:聚乙烯或聚丙烯材质。
- 4.5.3 固相萃取柱:填料为二乙烯苯-*N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物,60 mg,容积 3 mL,或相当者。
- 4.5.4 离心管:聚乙烯或聚丙烯材质。
- 4.5.5 微孔滤膜(水相):0.22 μm ,或相当者。
- 4.5.6 进样瓶:聚乙烯或聚丙烯材质。

5 仪器

- 5.1 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪:配有电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。
- 5.3 离心机:转速不低于 7 000 r/min。
- 5.4 组织捣碎机。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 振荡器:转速不低于 200 r/min。

6 试样制备

6.1 试样制备

样品测定部位按照 GB 2763—2026 附录 A 的规定执行,取样量按照相关标准或规定执行。

蔬菜、水果、食用菌和糖料切碎后充分混匀,用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆,放入聚乙烯瓶或袋中。

干制蔬菜、水果和食用菌粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

谷类粉碎后使其全部可通过 425 μm 的标准网筛或等效标准网筛,放入聚乙烯瓶或袋中。

油料和坚果粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

茶叶和调味料(香辛料)粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

植物油类混匀,放入聚乙烯瓶中。

6.2 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放。于-18 $^{\circ}\text{C}$ 及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 蔬菜、水果、食用菌和糖料

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于离心管(4.5.4)中,加入 15 mL 水,涡旋混匀后静置 30 min,200 r/min 振荡提取 30 min,5 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液转移至 25 mL 容量瓶(4.5.1)中,残渣再加入 7 mL 水,重复提取 1 次,合并上清液,用水定容混匀。吸取 2 mL 上述定容液,转移至固相萃取柱(4.5.3),负压下使定容液逐滴流出,接收流出液于离心管(4.5.4)。吸取流出液经微孔滤膜(4.5.5)过滤,装入进样瓶(4.5.6),待测定。

注:对于干制蔬菜、水果和食用菌,称取 0.5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管(4.5.4)中,加入 4.5 mL 水涡旋混匀,静置 30 min 后按上述方式处理。

7.2 谷物、油料和坚果

称取 2 g 试样(精确至 0.01 g)于离心管(4.5.4)中,加入 20 mL 乙酸水溶液(4.2.2),涡旋混匀后静置 30 min,200 r/min 振荡提取 30 min,5 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。取 6 mL 上清液于离心管(4.5.4)中,加入 30 mL 二氯甲烷,涡旋混匀 1 min,5 000 r/min 离心 5 min。吸取 2 mL 上层水相(大豆和杏仁等油脂含量高的基质可再用二氯甲烷重复多次至水相澄清),转移至固相萃取柱(4.5.3),负压下使提

取液逐滴流出,接收流出液于离心管(4.5.4)。吸取流出液经微孔滤膜(4.5.5)过滤,装入进样瓶(4.5.6),待测定。

7.3 茶叶和调味料(香辛料)

称取2 g试样(精确至0.01 g)于离心管(4.5.4)中,加入20 mL水,涡旋混匀后静置30 min,200 r/min振荡提取30 min,7 000 r/min离心5 min,吸取2 mL上清液,转移至固相萃取柱(4.5.3),负压下使提取液逐滴流出,接收流出液于离心管(4.5.4)。吸取流出液经微孔滤膜(4.5.5)过滤,装入进样瓶(4.5.6),待测定。

7.4 植物油

称取1 g试样(精确至0.01 g)于离心管(4.5.4)中,加入10 mL水,涡旋混匀后静置30 min,200 r/min振荡提取30 min,5 000 r/min离心5 min,定量吸取2 mL下层水相,转移至固相萃取柱(4.5.3),负压下使提取液逐滴流出,接收流出液于离心管(4.5.4)。吸取流出液经微孔滤膜(4.5.5)过滤,装入进样瓶(4.5.6),待测定。

7.5 测定

7.5.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱:季铵化聚乙烯醇阴离子分析柱,150 mm×4.0 mm(内径),5 μm(粒径),或相当者。
- 流动相:A相为水,B相为碳酸氢铵-氨水溶液(4.2.4)。流动相梯度条件见表1。
- 流速:0.6 mL/min。
- 柱温:40℃。
- 进样量:10 μL。

表1 流动相及其梯度条件(V_A+V_B)

时间 min	V_A %	V_B %
0	90	10
0.5	90	10
1	60	40
4	20	80
5	17.5	82.5
6	5	95
12	5	95
12.1	90	10
15	90	10

7.5.2 质谱参考条件

- 离子源类型:电喷雾离子源。
- 扫描方式:负离子扫描。
- 电喷雾电压:−4 000 V。
- 多反应监测:每种农药分别选择至少2个离子对。所有需要检测的离子按照出峰顺序,分时段分别检测。每种农药的保留时间、母离子、子离子、离子对质谱参数,见附录B。

7.5.3 基质匹配标准工作曲线

选择与被测样品性质相同或相似的空白样品按照7.1~7.4部分进行前处理,得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准工作溶液,用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L和0.5 mg/L的基质匹配标准工作溶液,根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点,供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子的质量色谱图峰面积为纵坐标、相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标,绘制基质匹配标准工作曲线。

7.5.4 定性及定量

7.5.4.1 保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较,相对误差应在±2.5%

之内。

7.5.4.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且目标化合物选择的子离子均出现,而且同一检测批次,对同一化合物,样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比,其允许偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在目标农药。

表 2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分号

离子丰度比	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

本方法的标准物质 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图见附录 C。

7.5.4.3 定量

外标法定量。

7.6 试样溶液的测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中,保留时间和离子丰度比定性,测得定量用子离子的质量色谱图峰面积,待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内,超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

7.7 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.8 空白试验

除不加试样外,采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)或公式(2)计算。

$$\omega = \frac{\rho_1 \times A \times V}{A_s \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

$$\omega = \frac{\rho_2 \times V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω —— 试样中被测物残留量的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_1 —— 基质匹配标准工作溶液中被测物的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_2 —— 从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

A —— 试样溶液中被测物的质量色谱图峰面积;

A_s —— 基质匹配标准工作溶液中被测物的质量色谱图峰面积;

V —— 提取液体积的数值(蔬菜、水果、食用菌和糖料为定容体积的数值),单位为毫升(mL);

m —— 试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。当含量超 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下,获得的 2 次独立测试结果的绝对差值不得超过重复性限(r),见附录 D。

在再现性条件下,获得的 2 次独立测试结果的绝对差值不得超过再现性限(R),见附录 D。

10 其他

本文件方法对各种化合物的定量限为 0.05 mg/kg (见附录 A)。

附录 A

(资料性)

4 种农药及代谢物中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限

4 种农药及代谢物的中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限,见表 A. 1。

表 A. 1 4 种农药及其代谢物中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限

序号	农药中文名称	农药英文名称	分子式	CAS 号	方法定量限,mg/kg
1	草甘膦	glyphosate	$C_3H_8NO_5P$	1071-83-6	0.05
2	氨基磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	CH_6NO_3P	1066-51-9	0.05
3	N-乙酰氨基磷酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	$C_3H_8NO_4P$	57637-97-5	0.05
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	$C_5H_{10}NO_6P$	129660-96-4	0.05
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	$C_4H_{10}NO_5P$	24569-83-3	0.05
6	亚磷酸	phosphonic acid	H_3PO_3	13598-36-2	0.05
7	草铵膦	glufosinate-ammonium	$C_5H_{15}N_2O_4P$	77182-82-2	0.05
8	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinicopropionic acid (MPPA)	$C_4H_9O_4P$	15090-23-0	0.05
9	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	$C_7H_{14}NO_5P$	73634-73-8	0.05
10	乙烯利	ethephon	$C_2H_6ClO_3P$	16672-87-0	0.05

附录 B

(资料性)

4 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

4 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数,见表 B.1。

表 B.1 4 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	离子对 I m/z	碰撞能 eV	离子对 II m/z	碰撞能 eV
1	草甘膦	glyphosate	4.28	168/63	-33	168/79	-53
2	氨基甲膦酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	3.19	110/79	-37	110/63	-23
3	N-乙酰氨基甲膦酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	4.37	152/63	-40	152/110	-20
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	5.63	210/63	-40	210/150	-17
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	4.25	182/79	-33	182/63	-35
6	亚磷酸	phosphonic acid	4.55	81/79	-20	81/63	-39
7	草铵膦	glufosinate-ammonium	3.32	180/63	-59	180/85	-26
8	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinicopropionic acid (MPPA)	4.64	151/63	-47	151/133	-17
9	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	4.53	222/63	-61	222/136	-29
10	乙烯利	ethephon	4.41	143/107	-13	143/79	-20

附录 C

(资料性)

4 种农药及其代谢物多反应监测(MRM)质量色谱图

韭菜基质中 4 种农药及其代谢物多反应监测(MRM)质量色谱图(0.01 mg/L), 见图 C.1。

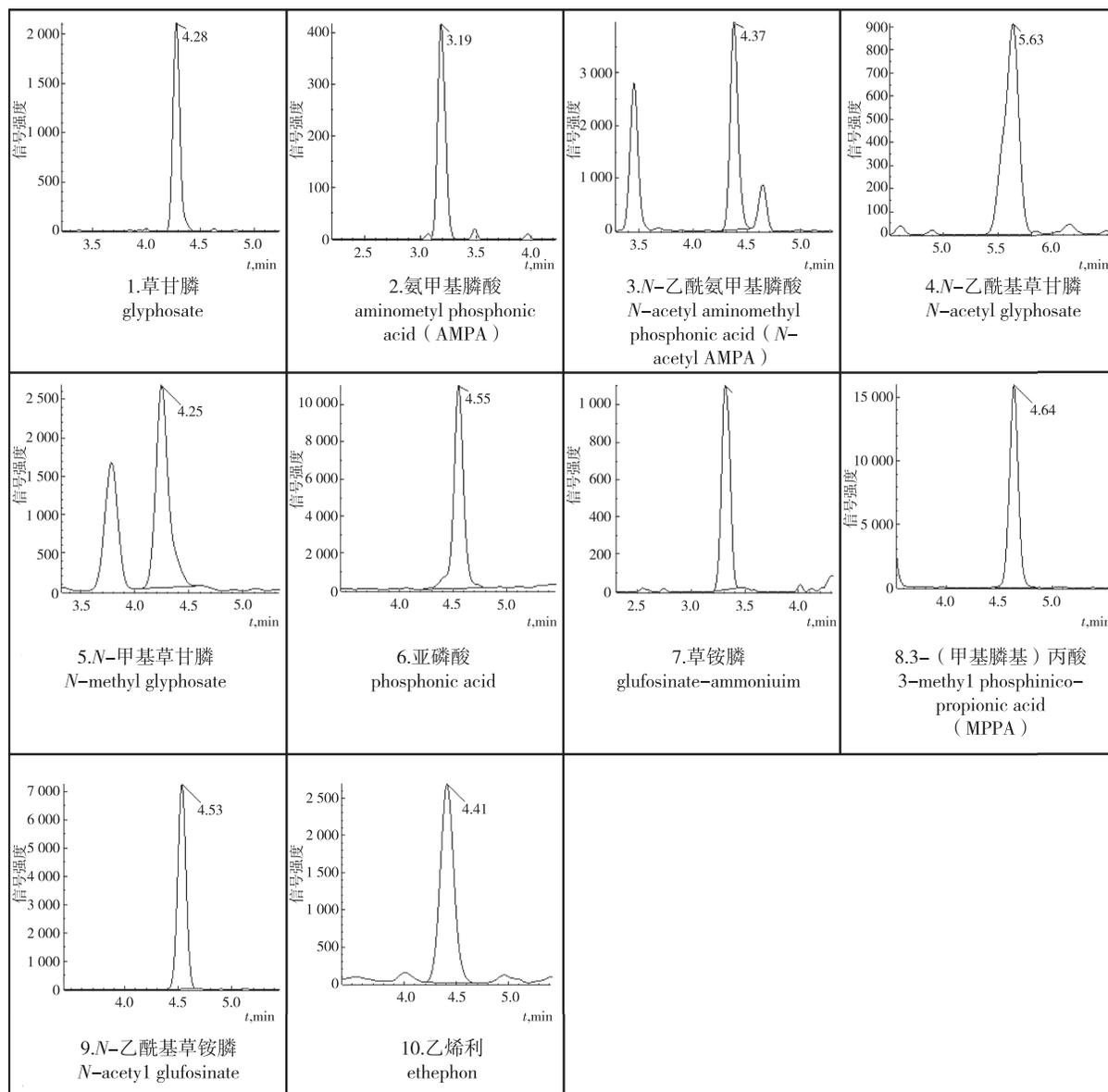


图 C.1 韭菜基质中 4 种农药及其代谢物多反应监测(MRM)质量色谱图(0.01 mg/L)

绿茶基质中 4 种农药及其代谢物多反应监测(MRM)质量色谱图(0.005 mg/L), 见图 C. 2。

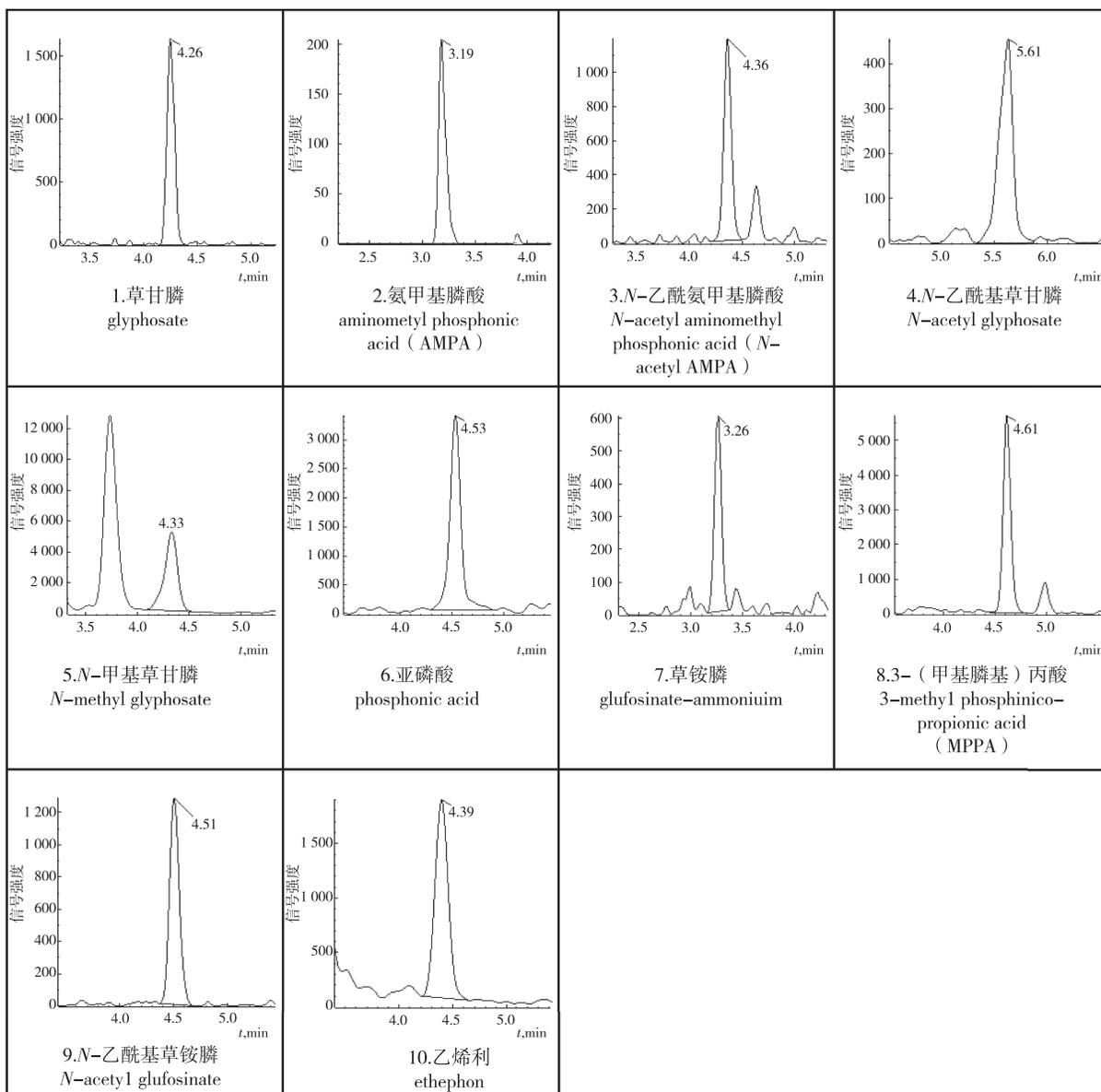


图 C. 2 绿茶基质中 4 种农药及其代谢物多反应监测(MRM)质量色谱图(0.005 mg/L)

附录 D

(资料性)

精密度的表示和计算

重复性限(r)要求见表 D.1,再现性限(R)要求见表 D.2。

表 D.1 重复性限(r)

序号	中文名称	英文名称	重复性限(r)		
			0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	1 mg/kg
1	草甘膦	glyphosate	0.0184	0.037	0.28
2	氨基甲磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.021 2	0.038	0.29
3	<i>N</i> -乙酰氨基甲磷酸	<i>N</i> -acetyl aminomethyl phosphonic acid (<i>N</i> -acetyl AMPA)	0.017 8	0.035	0.28
4	<i>N</i> -乙酰基草甘膦	<i>N</i> -acetyl glyphosate	0.017 9	0.033	0.28
5	<i>N</i> -甲基草甘膦	<i>N</i> -methyl glyphosate	0.014 4	0.031	0.26
6	亚磷酸	phosphonic acid	0.016 7	0.027	0.23
7	草铵膦	glufosinate-ammonium	0.018 4	0.033	0.26
8	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinopropionic acid (MPPA)	0.015 8	0.027	0.27
9	<i>N</i> -乙酰基草铵膦	<i>N</i> -acetyl glufosinate	0.020 4	0.034	0.25
10	乙烯利	ethephon	0.017 5	0.033	0.26

表 D.2 再现性限(R)

序号	中文名称	英文名称	再现性限(R)		
			0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	1 mg/kg
1	草甘膦	glyphosate	0.026 4	0.044	0.41
2	氨基甲磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.024 7	0.049	0.38
3	<i>N</i> -乙酰氨基甲磷酸	<i>N</i> -acetyl aminomethyl phosphonic acid (<i>N</i> -acetyl AMPA)	0.0255	0.049	0.37
4	<i>N</i> -乙酰基草甘膦	<i>N</i> -acetyl glyphosate	0.024	0.045	0.40
5	<i>N</i> -甲基草甘膦	<i>N</i> -methyl glyphosate	0.022 7	0.045	0.36
6	亚磷酸	phosphonic acid	0.024 0	0.039	0.41
7	草铵膦	glufosinate-ammonium	0.028 1	0.048	0.39
8	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinopropionic acid (MPPA)	0.020 0	0.036	0.43
9	<i>N</i> -乙酰基草铵膦	<i>N</i> -acetyl glufosinate	0.022 0	0.037	0.40
10	乙烯利	ethephon	0.021 2	0.040	0.40