

团体标准制定《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》（征求意见稿）编制说明

一、项目来源

根据《广西物品编码与标准化促进会关于下达 2024 年第十批团体标准制修订项目计划的通知》（桂标促〔2024〕034 号）精神，由广西壮族自治区标准技术研究院提出，广西壮族自治区标准技术研究院与广西壮族自治区产品质量检验研究院共同起草的《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》（项目立项编号 2024-0024）团体标准的制定任务。

二、项目背景及目的意义

（一）目的意义、必要性

广西地处我国华南地区，因其优越的区位、气候、自然资源条件，农业优势产业发展极具特色，是全国水果主产区。据《中国农村统计年鉴 2021》广西 2020 年柑橘园面积为 576.6 千公顷。广西 2020 年柑橘产量为 1382.1 万吨，2021 年柑橘产量为 1607.4 万吨，增长 116.3%。当今广西柑橘已经形成了北沙糖，南沃柑局面。

近年来，武鸣沃柑产业迅猛发展，2020 年底产果面积 40 万亩，产量 120 万吨，成为产值百亿元的水果大产业。沃柑种植时，经常喷施杀菌剂类农药防治柑桔溃疡病；沃柑采摘后也通过杀菌剂类农药浸泡等方式为水果保鲜，延长存储周期。

GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中柑果有 44 种杀菌剂类农药残留项目最大残留限量要求，其中 36 种杀菌剂类农药残留项目在 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中有相应的指定检测标准方法。而二氰蒽醌等 8 种杀菌剂类农药残留项目虽有限量指标却无检测标准方法。经查询，亚

胺唑、毒菌酚等杀菌剂已发布有相关团体标准。为了保证食品安全，提高沃柑产品质量。迫切需要建立沃柑中二氰蒽醌农药残留检测新方法，发布相应的农药残留检测方法标准来指导和规范沃柑中杀菌剂类农药残留检测，防止农药残留超标的不合格产品流入市场，为全国消费者提供放心优质合格沃柑，指导广大沃柑种植企业及农户正确使用杀菌剂类农药，提高沃柑产品质量和商品经济价值，提高农民经济效益，推动广西沃柑加工产业健康发展，打造广西沃柑品牌具有积极的促进作用。并填补目前国内国家标准、行业标准、地方标准、团体标准无沃柑中二氰蒽醌农药残留标准检测方法的空白。

2 紧迫性

沃柑上市的季节天气闷热潮湿，细菌、病菌极易繁殖，部分果农保鲜技术掌握不充分，贮存方式不合理，导致沃柑大量损耗，质量等级下降，造成果农经济大量损失。为指导沃柑种植企业及农户正确采收沃柑，更好保障沃柑的新鲜度，提高沃柑产品质量和商品经济价值，提高农民经济效益，推动广西沃柑加工产业健康发展，打造广西沃柑品牌。广西发布实施地方标准 DB45/T 2272-2021《沃柑采收及保鲜贮运技术规程》和团体标准 T/GXAS 107-2020《沃柑采收及采后商品化处理技术规程》，两个标准推荐的保鲜溶液主要是 2, 4-D 钠盐、双胍三辛烷基苯磺酸盐、咪鲜胺等三种农药组成。

2021 年初“泡药沃柑”报道里提到的抑霉唑、咪鲜胺、24 滴、百可得等杀菌剂类农药，并不是禁药，按照标准和规定使用抑霉唑、咪鲜胺、2, 4 滴等杀菌剂类农药为水果保鲜，延长存储周期，是全世界通用的做法。但从报道来看，使用杀菌剂类的环节明显存在着诸多安全问题。为确保消费者品尝到物美质优的沃柑，防止上市的沃柑农残不超标，保障人民群众“舌尖上安全”，加强沃柑中农药残留检测已是紧迫性问题。

基于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中只有双胍三辛烷基苯磺酸盐、春雷霉素、二氰蒽醌、噻唑锌、溴菌腈、亚胺唑、毒菌酚和氟吡菌酰胺等 8 种杀菌剂类农药残留限量指标而无检测标准方法，为此，建立沃柑中双胍三辛烷基苯磺酸盐、春雷霉素、二氰蒽醌、噻唑锌、溴菌腈、亚胺唑、毒菌酚、氟吡菌酰胺等农药残留检测新方法，发布相应的农药残留检测方法的标准。指导和规范沃柑中杀菌剂类农药残留检测，防止农药残留超标的不合格产品流入市场，为全国消费者提供放心优质合格沃柑。配合广西地方标准 DB 45/T 2272—2021《沃柑采收及保鲜贮运技术规程》和团体标准 T/GXAS 107—2020《沃柑采收及采后商品化处理技术规程》等标准实施。狠抓沃柑标准化、规范化生产，全力打造“武鸣沃柑”的百亿产业，打响“中国沃柑看武鸣”品牌。

3、市场化需求

作为全国沃柑主要种植产区，近年来武鸣沃柑产业迅猛发展，出口品牌效应持续加强，走俏国际市场。陆续出口到菲律宾、马来西亚、印度尼西亚等东盟国家及加拿大等北美国家。主动开拓国外销售渠道，掌握柑橘的最新检验检疫要求，制定相应的沃柑农药残留检测标准，加强检测，防止不合格产品流入市场，提供放心优质合格沃柑供应国际市场。

为此，旨在解决沃柑中双胍三辛烷基苯磺酸盐、春雷霉素、二氰蒽醌、噻唑锌、溴菌腈、亚胺唑、毒菌酚、氟吡菌酰胺等农药残留尚无检测方法标准的问题，广西博测检测技术服务有限公司成立沃柑杀菌剂类农药残留检测研究课题小组，并于 2021 年 6 月联合南宁市武鸣区经济作物技术服务中心向南宁市科学技术局申请重点研发项目《沃柑中杀菌剂类农药残留关键检测技术的研究》，于 2021 年底获批。

《沃柑中杀菌剂类农药残留关键检测技术的研究》获批后，课题

小组克服新冠疫情等客观条件对课题研究的影响，同时克服课题研究的化合物性质各异的影响，不断进行提取净化试验，研发了《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》检测方法，方法采用甲酸水溶液提取，经 HLB 净化后，分别经 SCX 固相萃取柱和 WCX 固相萃取柱净化，液相色谱-质谱联用法同时检测二氰蒽醌，定性精确，定量准确，快速高效，可提高监管部门与检验机构的工作效率。弥补了沃柑中二氰蒽醌检测方法的空缺，顺应社会需求，具有先进性、科学性、实用性。

三、项目编制过程

（一）成立标准编制工作组

《沃柑中杀菌剂类农药残留关键检测技术的研究》课题的任务之一是制定相关的团体标准。2021 年 12 月获批后，课题组及相关参与单位组成《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》工作组，就团体标准开展调研、试验、比对、编制等相关工作。由广西博测检测技术服务有限公司牵头组织成立了标准编制工作组，制定了标准编写方案，明确任务职责，确定工作技术路线，开展标准研制工作，具体由广西壮族自治区产品质量检验研究院、广西益谱检测技术有限公司、广西绿保环境监测有限公司、农业农村部亚热带果品蔬菜质量监督检验检测中心、广西壮族自治区分析测试研究中心、百色市检验检测中心、广西众晨生物科技有限公司、广西东盟食品检验检测中心、广西壮族自治区林业科学研究院、南宁市武鸣区经济作物技术服务中心、横州市综合检验检测中心、广西工商学校、崇左市江州区农业农村局、钦州市钦北区农业技术推广站、鹿寨县农业技术推广中心等单位相关人员配合。

（二）收集整理文献资料

标准编制工作组收集了国内有关沃柑或植物中二氰蒽醌残留量的

测定的相关技术文献资料。主要有：

GB 2763 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

（三）研讨确定标准主体内容

标准编制工作组在对收集的资料进行整理研究之后，标准编制工作组召开了标准编制会议，对标准的整体框架结构进行了研究，并对标准的关键性内容进行了初步探讨。经过研究，标准的主体内容确定为液相色谱-质谱联用法测定沃柑中二氰蒽醌残留量的检测原理、试剂和材料、主要仪器设备、样本采集与处理、检测方法、结果计算。

（四）调研及形成草案、征求意见稿

2023 年 7 月，在前期工作的基础之上，通过理清逻辑脉络，整合已有的参考资料中有关液相色谱-质谱联用法测定沃柑中二氰蒽醌残留量的要求，并结合液相色谱-质谱联用法测定沃柑中二氰蒽醌残留量实际要求的基础上，按照简化、统一等原则编制完成团体标准《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》（草案）。

2023 年 10 月，标准编制工作组对前期的研究和数据进行了整理并结合前期技术咨询会、征求意见会、技术审查会的内容针对液相色谱-质谱联用法测定沃柑中二氰蒽醌残留量进行多次讨论、研究，最终形成团体标准《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》（征求意见稿）和编制说明。

四、标准制定原则

（一）实用性原则

本文件是在充分收集相关资料和文献，分析二氰蒽醌残留量的检测方法当前现状，调研二氰蒽醌残留量的检测方法情况，在现有较少的二氰蒽醌残留量的检测方法的基础上，结合课题组转化、提取、净化、比对等系列实验数据总结起草的。符合当前沃柑中二氰蒽醌残留

量的检测方法的方向与需求，有利于行业的长远发展，具有较强的实用性和可操作性。

（二）协调性原则

本文件编写过程中注意了与沃柑中二氰蒽醌残留量的检测方法相关法律法规的协调问题，在内容上与现行法律法规、标准协调一致。

（三）规范性原则

本文件严格按照 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》的要求和规定编写本标准的内容，保证标准的编写质量。

（四）前瞻性原则

本文件通过液相色谱-质谱联用法测定沃柑中二氰蒽醌残留量，验证分析生产中沃柑样品，建立《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》方法，弥补了沃柑中二氰蒽醌测方法的空缺，顺应社会需求，具有先进性、科学性、实用性。

五、标准主要章节内容及确定依据

（一）主要内容

团体标准《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》主要内容包括术语和定义、要求、原理、试剂和材料、主要仪器设备、试样制备、分析步骤、结果计算。

（二）方法确定依据

1、基体效应试验

采用两组样品：其中一组是待测分析物的纯标品溶液，其进样测定的峰面积记为A，另一组按照（四）1、2进行前处理得到空白基质溶液，将待测分析物加入此溶液进样测定的峰面积记为B。基体效应试验结果见表4。

表 4 基体效应试验结果

	纯标品溶 液的峰面 积记为 A	空白基质 的峰面积 记为 B	春雷霉素基质 效应因子 (MF) =B/A*100
春雷霉素	1725383	1594457	92.4

表 4 结果表明：春雷霉素基质效应因子 (MF) 92.4%，双胍辛胺基质效应因子 (MF) 70.0%，均为离子抑制效应，春雷霉素基质效应因子的变动未超过 15%，双胍辛胺基质效应因子变动超过 15%，为消除基质效应采用空白基质配制标准溶液曲线。

2、流动相选择试验

在实验过程中，双胍辛胺在 0.1% 甲酸+乙腈流动相中，出现两个峰，见图 3。两个峰在系列标准曲线中都成线性，0.1% 甲酸+0.1% 甲醇流动相也出现类似的情况。增加流动相的酸度，可抑制此类现象。

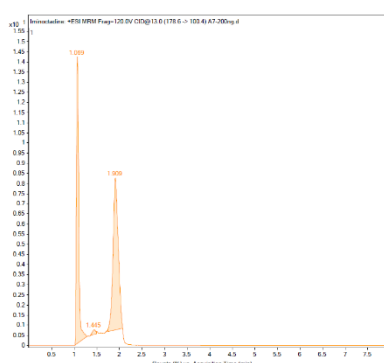


图3 双胍辛胺0.1%甲酸+乙腈流动相谱图

为此，进行了流动相优化选择试验，采用在不同的流动相检测 200ng/mL 二氰蒽醌混合标准溶液，考察二氰蒽醌在不同的流动相下的峰面积、峰高及峰型，结果见表 5。

表 5 二氰蒽醌在不同流动相峰面积、峰高数据

流动相 1	流动相 2	流动相 3	流动相 4	流动相 5
-------	-------	-------	-------	-------

		0.4 % 甲酸- 5mmol 甲酸 铵+0.4 % 甲 酸甲醇	0.2 % 甲 酸-5mmol 甲 酸 铵 +0.2 % 甲 酸甲醇	0.4 % 甲 酸+0.4 % 甲酸甲醇	0.1 % 甲 酸+0.1 % 甲醇	0.1 % 甲 酸+乙腈
春 雷 霉 素	峰面积	54995	51057	48940	56968	14460
	峰高	12500	10000	15000	12500	8000

表 5 结果表明：春雷霉素最大峰面积在 0.1 %甲酸+0.1 %甲醇流动相体系中出现，双胍辛胺最大峰面积出现在 0.4 %甲酸-5mmol 甲酸铵+0.4 %甲酸甲醇流动相体系,而且春雷霉素峰面积与 0.1 %甲酸+0.1 %甲醇流动相体系的峰面积相差不大。综上数据，本文使用 0.4 %甲酸-5mmol 甲酸铵+0.4 %甲酸甲醇作流动相。

2.3 提取溶液选择试验

称取10 g沃柑空白基体试样（精确至0.01 g）于50 mL离心管中，加入1 mL的2 000 ng/mL二氰蒽醌混合标准溶液，分别以水、0.2 %甲酸溶液、0.5 %甲酸溶液、0.2 %乙酸溶液作提取溶液，按（四）1.2前处理定容，检测并计算二氰蒽醌含量回收率。考察提取溶液选择试验，试验结果见表6。

表 6 提取溶液选择试验结果

提取溶液	理论浓度 (ng/mL)	春雷霉素		双胍辛胺	
		浓 度	回收率（%）	浓度(ng/mL)	回收率（%）
水	120	49.5541	41.30	90.05	75.04
0.2 %甲酸溶液		111.9761	93.31	112.20	93.5
0.5 %甲酸溶液		125.1261	104.27	104.94	87.45
0.2 %乙酸溶液		93.8326	78.19	103.84	86.54

表6 数据表明，采用0.2 %甲酸溶液，二氰蒽醌都有好的回收率93%，方法采用0.2 %甲酸溶液作为提取溶液。

2.4 净化柱洗脱溶液及量选择试验

2.4.1 WCX、SCX、MCX与HLB组合试验：

称取10 g空白基体中加入在1000 ng的二氰蒽醌混合标准溶液，按(四)1提取。按下列组合净化后检测二氰蒽醌，考查加不下列组合春雷霉素净化的回收率，试验结果见表7：

表 7 净化柱的选择试验结果

组合试验	理论浓度 (ng/mL)	春雷霉素	
		实 测 浓 度 (ng/mL)	回收率 (%)
HLB 柱与 SCX 柱组合	120	103.91	86.59
HLB 柱与 MCX 柱组合		14.549	12.12
MCX 柱		3.162	2.64
SCX 强阳离子交换柱		8.86	7.38
WCX 柱+SCX 柱组合		21.08	17.57
WCX 弱阳离子交换柱		/	/
HLB 柱与 WCX 组合		/	/

表7结果表明：不使用HLB净化柱，单纯使用SCX强阳离子交换柱或MCX混合阳离子交换柱，或者使用WCX固相+SCX强阳离子交换柱净化组合净化，春雷霉素回收率极差。而提取液先过HLB净化柱，再通过SCX强阳离子交换柱净化，春雷霉素回收率高。单独使用MCX柱或HLB柱与MCX柱组合，春雷霉素回收率低。SCX强阳离子交换柱仅对春雷霉素有吸附作用，反之，WCX弱阳离子交换柱仅对双胍辛胺有吸附作用。先经HLB净化，再WCX弱阳离子交换柱净化，双胍辛胺检测更稳定。本方法采用先HLB柱净化，后再分别通过SCX强阳离子交换柱、WCX弱阳离子交换柱净化。

2.4.2 SCX 强阳离子交换柱洗脱溶液氨水浓度选择试验

分别取1.00 mL二氰蒽醌标准溶液（100 ng）过活化后SCX强阳离子交换柱，淋洗后，分别用8 mL甲醇-氨水溶液（98+2）、甲醇-氨水溶

液（95+5）、甲醇-氨水溶液（90+10）洗脱，按方法氮吹干定容，考察SCX强阳离子交换柱洗脱溶液不同氨水浓度回收率，试验结果见表8

表8 洗脱溶液氨水浓度的选择试验结果

洗脱溶液氨水浓度	理 论 浓 度 (ng/mL)	春雷霉素实测浓度 (ng/mL)	回收率(%)
甲醇-氨水溶液(98+2)	100	85.1902	85.19
甲醇-氨水溶液(95+5)		102.19	102.19
甲 醇 - 氨 水 溶 液 (90+10)		103.80	103.80

表8 数据表明，随着甲醇-氨水溶液的氨水浓度增大，春雷霉素的回收率也增大，但甲醇-氨水溶液氨水浓度达到（95+5，体积比）后，春雷霉素的转化率增长的幅度不大，况且增大氨水浓度，后继氮吹的时间加长，方法采用SCX强阳离子交换柱洗脱溶液采用甲醇-氨水溶液（95+5）。

2.4.3 SCX 强阳离子交换柱洗脱溶液氨水体积选择试验

分别取1.00 mL二氰蒽醌标准溶液（100 ng）过活化后SCX强阳离子交换柱，淋洗后，分别用5 mL、10 mL、15 mL甲醇-氨水溶液（95+5）洗脱，按方法氮吹干定容，考察SCX强阳离子交换柱洗脱溶液不同氨水浓度回收率，试验结果见表9

表 9 洗脱溶液体积的选择试验结果

洗脱溶液体积	理论浓度(ng/mL)	春雷霉素实测浓度 (ng/mL)	回收率(%)
5 mL	100	25.409	25.409
10 mL		93.012	93.012
15 mL		93.80	93.80

表9数据表明，随着甲醇-氨水溶液（95+5）体积增大，春雷霉素的回收率也增大，但甲醇-氨水溶液（95+5）体积达到10 mL后，春雷霉素的转化率增长的幅度不大，况且增大氨水体积，后继氮吹的时间加

长，方法采用SCX强阳离子交换柱甲醇-氨水溶液（95+5）体积比为10 mL。

2.4.4WCX 弱阳离子交换柱洗脱溶液甲酸浓度选择试验

分别取1.00 mL二氰蒽醌标准溶液（100ng）过活化后WCX弱阳离子交换柱，淋洗后，分别用10 mL5% 甲酸乙腈、7.5% 甲酸乙腈、10% 甲酸乙腈、12.5% 甲酸乙腈洗脱，按方法氮吹干定容，考察WCX弱阳离子交换柱洗脱溶液不同甲酸浓度回收率，试验结果见表10

表 10 洗脱溶液甲酸浓度的选择试验结果

洗脱溶液甲酸浓度	理论浓度 (ng/mL)	双胍辛胺 实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)
5% 甲酸乙腈	100	78.68	78.68
7.5% 甲酸乙腈		90.28	90.28
10% 甲酸乙腈		95.16	95.16
12.5% 甲酸乙腈		96.15	96.12

表10 数据表明，随着甲酸乙腈的甲酸浓度增大，双胍辛胺的回收率也增大，但甲酸乙腈的甲酸浓度达到10%后，双胍辛胺的回收率增长的幅度不大。方法采用WCX弱阳离子交换柱洗脱溶液采用10% 甲酸乙腈。

2.4.5WCX 弱阳离子交换柱洗脱溶液甲酸乙腈体积选择试验

分别取1.00 mL二氰蒽醌标准溶液（100ng）过活化后WCX弱阳离子交换柱，淋洗后，分别用5 mL、10 mL、15 mL10% 甲酸乙腈洗脱，按方法氮吹干定容，考察WCX弱阳离子交换柱10% 甲酸乙腈不同体积回收率，试验结果见表11。

表 11 洗脱溶液体积的选择试验结果

洗脱溶液体积	理论浓度 (ng/mL)	双胍辛胺 实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)
5 mL	100	25.409	45.409
10 mL		95.16	95.16
15 mL		96.80	96.80

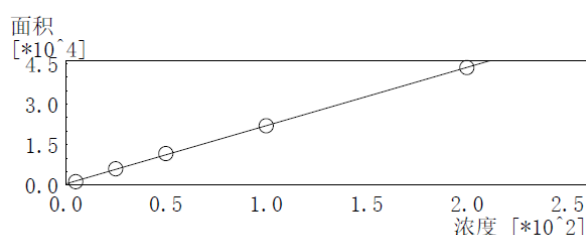
表11 数据表明，随着10% 甲酸乙腈体积增大，双胍辛胺的回收

率也增大，但10% 甲酸乙腈体积达到10 mL后，双胍辛胺的回收率增长的幅度不大，况且增大甲酸乙腈体积，后继氮吹的时间加长，方法采用WCX弱阳离子交换柱10% 甲酸乙腈体积为10 mL。

2.5 线性曲线

本方法中二氰蒽醌的标准工作曲线图见附图4-图5。

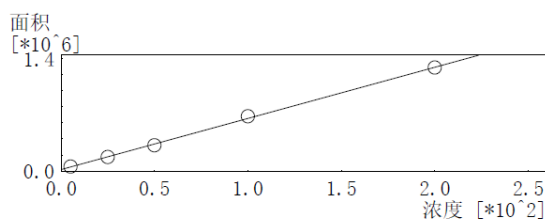
化合物名称 : 春雷霉素kozogami
 标准曲线公式 : $f(x)=215.006*x+566.651$
 相关系数(R)=0.9998544 拟合度(R²)=0.9997088
 平均 RF: 2.342685e+002 RF标准偏差: 1.654642e+001 RF相对标准偏差: 7.063013
 标准曲线的种类 : 直线
 零截距 : 未过原点
 加权 : 无
 定量算法 : 外标法



#	浓度(比率)	面积
1	5	1285
2	25	6082
3	50	11714
4	100	21923
5	200	43532

图 4 春雷霉素标准工作曲线图

化合物名称 : 双胍辛胺Iminoctadine
 标准曲线公式 : $f(x)=6355.96*x+20360.4$
 相关系数(R)=0.9994590 拟合度(R²)=0.9989184
 平均 RF: 7.624607e+003 RF标准偏差: 2.172502e+003 RF相对标准偏差: 28.493300
 标准曲线的种类 : 直线
 零截距 : 未过原点
 加权 : 无
 定量算法 : 外标法



#	浓度(比率)	面积
1	5	57398
2	25	176041
3	50	318781
4	100	680404
5	200	1284445

图5 双胍辛胺标准工作曲线图

从图4-图5可见，二氰蒽醌在0.005 mg/L~0.2 mg/L范围内具有良好的线性关系，相关系数(r)均 ≥ 0.9995 ，具有较高的准确性。

2.6 检出限试验

以3 倍信噪比为检出限，10 倍信噪比为定量限，春雷霉素的检出限为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，定量限为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；双胍辛胺的检出限为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，定量限为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

本方法对沃柑中二氰蒽醌的定量检测限均低于国家的限量标准，具有较高的灵敏性。

2.7 加标回收试验

称取 10 g 空白基体中加入在 500 ng（即 0.05 mg/kg ）、2000 ng（即 0.2 mg/kg ）、4000 ng（即 0.4 mg/kg ）、8000 ng（即 0.8 mg/kg ）的二氰蒽醌混合标准溶液，按 1.2 前处理后检测，考查加不同标准的回收率，结果见表 12

表 12 净化柱的选择试验结果

组合试验	理论浓度 (ng/mL)	春雷霉素		双胍辛胺	
		实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)
500 ng（即 0.05 mg/kg ）	30	20.36	67.88%	18.79	62.64%
2000 ng（即 0.2 mg/kg ）	120	83.44	69.53 %	88.34	73.62%
4000 ng（即 0.4 mg/kg ）	240	193.2	80.5%	202.46	84.36%
8000 ng（即 0.8 mg/kg ）	480	448.8	93.5%	402.96	83.95%

春雷霉素加标回收率在 67.88%~93.5%；双胍辛胺加标回收率在 62.64%~84.36%。不同浓度的加标回收率满足 GB/T 27404-2008《国家食品理化检测-实验室质量控制规范》的相关要求。

2.8 精密度试验

为验证方法的实用性，人为对沃柑产品添加含有二氰蒽醌成分的标准溶液，按1.2前处理检测，平行检测7次，考查本方法的精密度，试验结果见表13。

表 13 精密度试验结果

	春雷霉素	双胍辛胺
1 (ng/mL)	49.101	58.31
2 (ng/mL)	48.257	55.25
3 (ng/mL)	46.426	56.965
4 (ng/mL)	49.064	57.253
5 (ng/mL)	49.836	58.334
6 (ng/mL)	48.137	59.886
7 (ng/mL)	45.968	60.465
平均值 (ng/mL)	48.113	58.066
标准偏差	1.433	1.780
相对标准偏差%	2.98	3.06

结果表明：春雷霉素的相对标准偏差为2.98%、双胍辛胺的相对标准偏差为3.06%。方法重现性好，精密度高，各化合物的相对标准偏差满足GB/T 27404-2008《国家食品理化检测-实验室质量控制规范》的相关要求。

2.9 方法的准确度（机构间比对）

选取7个沃柑样品，按照试验方法进行测定，选择3家实验室3个品牌液相质谱联用仪进行比对测定，测定结果见表14。

表 14 沃柑中二氰蒽醌残留量测定机构间比对数据

样品名称	广西博测检测技术有限公司 安捷伦 1290-6410	广西壮族自治区产品质量检验研究院 岛津 LCMS-8050	广西众晟生物科技有限公司 PerkinElmer LCMS 210	相对标准偏差 (%)
------	-------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	------------

	春雷霉 素 (mg/kg)	双胍辛 胺 (mg/kg)	春雷霉 素 (mg/kg)	双胍辛 胺 (mg/kg)	春雷霉 素 (mg/kg)	双胍辛 胺 (mg/kg)	春雷霉 素	双胍辛 胺
沃柑试验 01	0.203	0.242	0.182	0.203	0.222	0.208	9.89	9.75
沃柑 2202	未检出	0.139	未检出	0.108	未检出	0.117	/	13.14
沃柑 2301	未检出	0.108	未检出	0.0912	未检出	0.0862	/	12.00
沃柑 2302	未检出	0.0677	未检出	0.0568	未检出	0.0601	/	9.08
沃柑 2303	未检出	0.0406	未检出	0.0408	未检出	0.0484	/	10.28
沃柑 2304	未检出	0.0329	未检出	0.0333	未检出	0.0392	/	9.96
沃柑 2305	未检出	0.0266	未检出	0.0231	未检出	0.0223	/	9.53

注：沃柑试验 01 为验证方法的实用性，人为对沃柑产品喷施含有二氰蒽醌成分的农药，并按照 GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》进行采样及制备样品。

结果表明：除试验01二氰蒽醌均检出，二氰蒽醌3家实验室3个品牌液相质谱联用仪相对标准偏差分别为9.89%和9.75%。所考查的沃柑中双胍辛烷基磺酸盐均检出，但远远低于国家的最大残留限量，三个机构的相对标准偏差在9.53%~13.14%之间。

六、国内外同类标准制修订情况及与法律法规、强制性标准关系

经查询，国内无二氰蒽醌及相关化合物的检测标准方法。

团队编制的《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法》是用甲酸水溶液提取，先经 HLB 净化后分别 SCX、WCX 固相萃取柱净化，液相色谱-质谱联用法同时提取同时检测二氰蒽醌，定性精确，定量准确，快速高效，可提高监管部门与检验机构的工作效率，本标准弥补了沃柑中二氰蒽醌检测方法的空缺，顺应社会需求，具有先进性、科学性、实用性。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准研制过程中无重大分歧意见。

八、自我承诺

本标准内容与各项指标不低于强制性标准要求。

团体标准《沃柑中二氰蒽醌残留量的测定
液相色谱-串联质谱联用法》标准编制
工作组

2024 年 10 月 29 日