

# 广西分析测试协会团体标准

## （征求意见稿）编制说明

### 一、工作简况

#### （一）任务来源

南宁市科学研究与技术开发计划下达的重点研发项目《沃柑的农药残留高通量侦测技术与示范》（合同编号：20212148），本标准为其考核指标之一，《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》。

#### （二）主要工作过程

##### 1、标准的下达及标准起草小组的成立

本标准由广西分析测试协会提出、归口并宣贯。由南宁海关技术中心组织成立标准起草小组，制定标准编写方案，明确任务职责，确定工作技术路线，开展标准研制工作。起草单位：南宁海关技术中心。起草小组成员为：司露露、秦富、汪文龙、黄恺、赵永锋、刘军义。

##### 2、市场调研和收集资料

双胍辛胺是由日本 Dainippon Ink and Chemical 公司于 1986 年开发生产的一种具有触杀与预防性作用的广谱杀菌剂<sup>[1]</sup>，其中双胍三辛烷基苯磺酸盐（Iminoctadine tris(albesilate)）和双胍辛胺醋酸盐（Iminoctadine triacetate）是双胍辛胺的最常见的两种盐类杀菌剂，其有效成分和水解产物都是双胍辛胺（见图 1）。双胍辛胺及其盐剂对大多数由子囊菌和半知菌引起的真菌病害有良好的效果<sup>[2]</sup>，广泛应用于柑橘、苹果、番茄、生菜等水果蔬菜的病害防治和防腐保鲜<sup>[3-4]</sup>。尽管双胍辛胺属于低毒性农药，但对家蚕<sup>[5]</sup>等生物有较高毒性，若因

大量使用而释放至环境中可能对环境 and 人体产生不良影响<sup>[6]</sup>。因此，各国均制定了双胍辛胺的残留限量标准，其中欧盟规定双胍辛胺在进口柑橘水果中的残留量不能超过 0.05 mg/kg<sup>[7]</sup>，日本规定水中双胍辛胺醋酸盐不能超过 6 μg/L<sup>[8]</sup>。我国 GB 2763 同样规定了双胍三辛烷基苯磺酸盐（以双胍辛胺表示）在各种水果和蔬菜中的最大残留限量为 0.2~3 mg/kg，但却一直未有相关的检测标准发布。缺乏相关检测标准将难以对植物源性食品中双胍辛胺的残留量实施有效的监督管理和风险评价，也不利于柑橘等水果蔬菜的进出口贸易。因此，研究快速、准确测定水果蔬菜中双胍辛胺残留量的检测方法显得尤为重要。

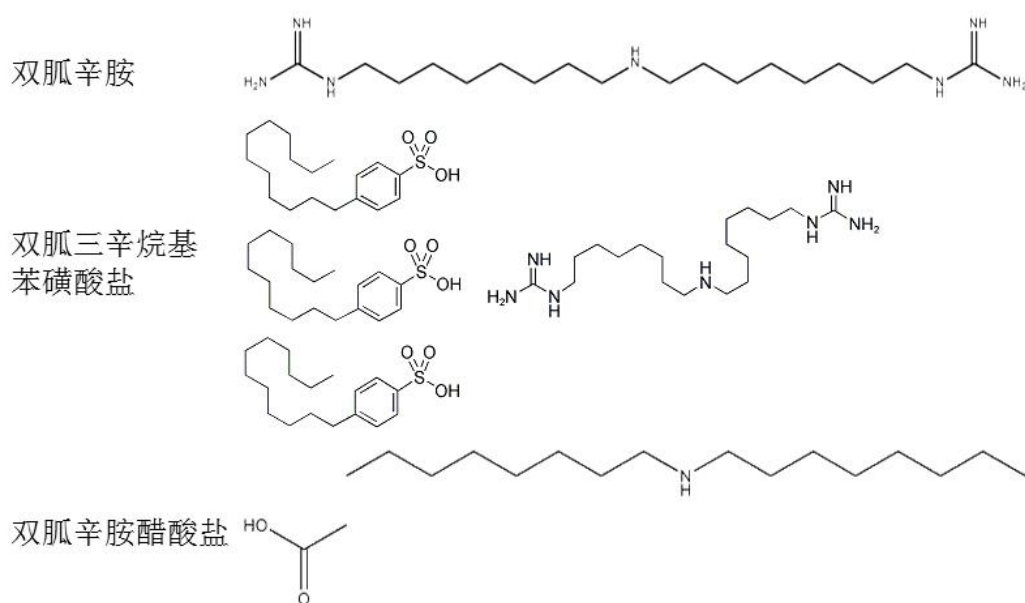


图 1 双胍辛胺及其盐类杀菌剂的分子结构

目前，国内外对双胍辛胺检测方法的研究报道较少，其中针对植物源性食品常采用液相色谱法，但是实验过程需要添加离子对试剂<sup>[9]</sup>或进行柱后衍生<sup>[10]</sup>，不仅操作繁琐、衍生效率难以控制，而且灵敏度较低，难以满足现行相关限量标准的要求。任海涛<sup>[11]</sup>和李云飞等<sup>[12]</sup>分别开发了液相色谱-串联质谱法和高分辨质谱法，但是这两种方法采集的母离子均为灵敏度和稳定性较差的单电荷加合离子 $[M+H]^+$ ，导致

方法的灵敏度低和重现性较差，难以满足植物源性食品中双胍辛胺的痕量检测和定量要求。为此，本标准经多次实验和验证，以沃柑、菠萝蜜、苹果、葡萄、生菜、黄瓜、西红柿、芦笋为样本，经过简单的提取和固相萃取柱净化后，采集双胍辛胺的双电荷加合离子 $[M+2H]^{2+}$ ，建立了灵敏度、准确度和精密度更好的液相色谱-串联质谱法，为双胍辛胺及其盐剂双胍三辛烷基苯磺酸盐和双胍辛胺醋酸盐在水果蔬菜等食品中的残留量进行监督检查以及相关标准的研制提供技术参考。

### 3、形成标准草案和征求意见稿

2021-2022 年标准起草组经过大量文献调研和基础实验，建立了固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中双胍辛胺的残留量的测定方法，并申请发明专利（ZL 2021 1 0700762.2）。

2023 年 2-3 月标准起草组向广西分析测试学会提出《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》团体标准的立项，经审查，获得立项。

2023 年 4-5 月，标准起草组组织标准起草单位的三家实验室进行方法验证，并收到了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作。

2023 年 6-9 月，在前期工作的基础之上，通过理清逻辑脉络，整合已有参考资料中有关检测方法，并结合前期实验的实验结果，按照简化、统一等原则编制完成团体标准《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（草案）和编制说明。

2023 年 10-11 月标准起草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该检测方法多

次讨论、研究，最终形成团体标准《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（征求意见稿）。

**（三）起草单位和起草人及其所做的工作**

本标准起草单位南宁海关技术中心。主要起草人为：司露露、秦富、汪文龙、黄恺、赵永锋、刘军义。

姓名	性别	职称	从事专业	工作单位	负责工作情况
司露露	女	副高级工程师	食品安全	南宁海关技术中心	总负责、方法开发和标准编制
秦富	男	中级工程师	食品检测	南宁海关技术中心	方法开发和标准编制
汪文龙	男	正高级工程师	食品检验	南宁海关技术中心	标准方法开发
黄恺	男	助理工程	食品检验	南宁海关技术中心	标准方法开发
赵永峰	女	正高级工程师	理化检测	南宁海关技术中心	标准制定指导
刘军义	男	正高级研究员	食品安全	南宁海关技术中心	标准制定指导

**二、标准编制原则和主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据，解决的主要问题**

**（一）标准编制原则**

**1、科学实用性**

本文件是在充分收集相关资料和文献，分析双胍辛胺及其盐剂双胍三辛烷基苯磺酸盐和双胍辛胺醋酸盐的测定方法当前现状，调研双胍辛胺的测定方法情况，经调查，未有相关检测标准发布，结合多年经验而总结起草的。其方法的检出限和测定范围满足相关限量标准和监测工作的要求，有利于行业的长远发展，具有较强的实用性和可操作性。

**2、协调性**

本文件编写过程中注意了与双胍辛胺测定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。

### 3、规范性

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。

### 4、前瞻性

本文件在兼顾当前双胍辛胺测定方法现实情况的同时，还考虑到了双胍辛胺测定方法快速发展的趋势和需要，在标准中体现了个别特性、前瞻性和先进性条款，作为分析检测的指导。

## （二）标准主要内容及论据

团体标准《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》主要包括范围、规范性引用文件、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品制备、分析步骤、结果计算与表示、精密度、定量限和回收率。以下是对这些内容中技术指标的优化和论据。

### 1、提取净化条件优化

由于双胍辛胺极性较强、易溶于水，使用甲醇、乙腈等有机试剂为提取液时，效果较差，因此选择使用水相进行提取，并加入二氯甲烷萃取弱极性物质从而获得较好的净化和分层效果。又因为双胍辛胺呈碱性，容易与羧基相结合，因此选择经羧基修饰的混合型弱阳离子交换柱 WCX 进行萃取净化可获得较好的回收率。

采用标准溶液过柱法对萃取条件进行优化。首先，分别使用 0.01% (v/v) 氨水、纯水和 0.1% (v/v)、0.2% (v/v)、0.4% (v/v)、0.8% (v/v)、1.6% (v/v) 甲酸水配制标准溶液，过 WCX 柱，接收流出液上机测定。结果

0.01% (v/v)氨水和纯水组检出低信号，而各甲酸水组均未检出，表明酸性条件有利于双胍辛胺在 WCX 柱上的保留，而酸性强度（pH: 3.0~6.5）对其保留效果影响不大。因此，样品提取后不需要调节 pH 即可进行固相萃取净化，但考虑到不是所有的水果和蔬菜样品用水提取后都呈酸性，因此选择 1% (v/v)甲酸水作为提取液。然后，分别使用 0.1% (v/v)氨水乙腈、乙腈和 1% (v/v)、2% (v/v)、5% (v/v)、10% (v/v)、15% (v/v)甲酸乙腈洗脱上述 WCX 柱，收集洗脱液并氮吹复溶后上机测定，结果各组回收率依次为 0%、0%、9.2%、63.9%、76.2%、83.4%、84.2%，可见双胍辛胺的回收率随着甲酸含量的增加逐渐增加，增加至 10% (v/v)后回收率基本达到最优。因此选择 10% (v/v)甲酸乙腈溶液作为洗脱液。

## 2、实验器具的选择

方法开发阶段，我们在试验中意外发现，双胍辛胺盐类杀菌剂与玻璃表面有相互吸附作用，导致在重复进样过程中响应值会随着时间推移大幅度降低，为了确保标准方法的稳定性和重现性，在样品前处理过程中必须使用聚丙烯（PP）材料的器具，比如配制标准溶液的容量瓶、试剂瓶、离心管、进样瓶等。

比较了不同过滤器对双胍辛胺的影响，发现亲水 PTFE 针式滤器和再生纤维素滤器均会明显吸附双胍辛胺，而疏水性 PTFE 针式滤器有较少吸附，但对定量结果无影响。

## 3、质谱条件优化

分别采集双胍辛胺的 $[M+H]^+$ 和 $[M+2H]^{2+}$ 加合离子进行质谱参数优化，结果双胍辛胺的最佳母离子为带双电荷的 178.8 ( $m/z$ )离子，而单电荷母离子 356.6 ( $m/z$ )响应较差并且及其不稳定。可能是由于双胍辛

胺的化学结构两端均含有 C=N 双键，在离子化过程中容易获得 2 个 H<sup>+</sup> 形成双电荷离子加合模式 [M+2H]<sup>2+</sup>。母离子在碰撞室碎裂后形成特征碎片离子即子离子，其中离子响应丰度较好的有 69.0 (*m/z*)、100.0 (*m/z*)、157.7 (*m/z*) 和 187.0 (*m/z*)（如图 2 所示），经实际样品检测验证最终选择响应较好、干扰峰较少的 100.0 (*m/z*) 和 187.0 (*m/z*) 为子离子，该离子参数与 Kinoshita<sup>[13]</sup> 等人测定水中的双胍辛胺时选择的离子参数基本一致。

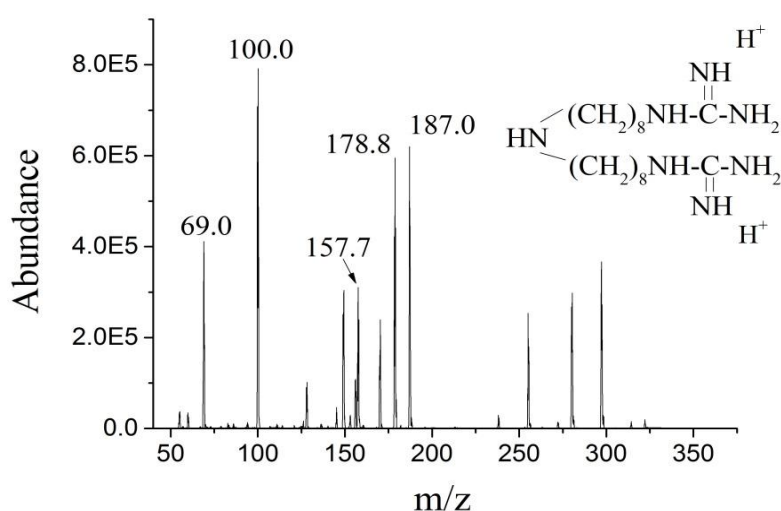


图 2 双胍辛胺质谱图

#### 4、色谱条件优化

因为双胍辛胺极性较强，所以首先选择 BEH Hilic 色谱柱对其进行分离，结果双胍辛胺的色谱峰有较严重的拖尾，并难以通过调整洗脱程序解决拖尾现象。然后选择 C<sub>18</sub> 色谱柱进行分离试验，结果双胍辛胺的色谱峰起初也存在拖尾现象，但通过优化流动相洗脱程序后可以获得尖锐、对称的色谱峰形，所以选择 C<sub>18</sub> 色谱柱。另外，在使用较大浓度标准溶液进行质谱参数优化后，由于双胍辛胺容易吸附在质谱系统的管路、喷针、离子源等部件上而造成污染，引起保留时间变动、

不规则拖尾等色谱现象，从而影响色谱条件的优化。通过多次连续进样或对管路、喷针、锥孔等进行冲洗后可以消除该影响。

在流动相选择方面，采用控制变量法，先固定水相为 0.1% (v/v) 甲酸水，比较甲醇（图 3A）、乙腈（图 3C）、甲醇乙腈（2:1）（图 3B）溶液作为有机流动相时双胍辛胺标准溶液的出峰效果，发现甲醇乙腈（2:1）的峰形、峰宽和丰度均优于纯甲醇和纯乙腈。其原因可能是双胍辛胺在甲醇中的溶解性较乙腈好，甲醇的洗脱效果和离子化效果更优，而加入部分乙腈可适当降低压力，也能进一步改善流动相的粘度和强度，使得分离效果和选择性更好，所以选择甲醇乙腈（2:1）为有机流动相。固定有机流动相后，比较 0.1% (v/v) 甲酸水（图 3D）和 10 mmol/L 甲酸铵+ 0.1% (v/v) 甲酸水（图 3E）作为水相流动相的区别，发现有了甲酸铵促进电离、调节 pH 后，出峰面积更大，效果更优。在流动相 A: 0.1% (v/v) 甲酸甲醇乙腈（2:1）溶液；流动相 B: 10 mmol/L 甲酸铵+ 0.1% (v/v) 甲酸的水溶液的情况下，进一步优化梯度洗脱程序，获得较好的双胍辛胺选择离子色谱峰，如图 4 所示。



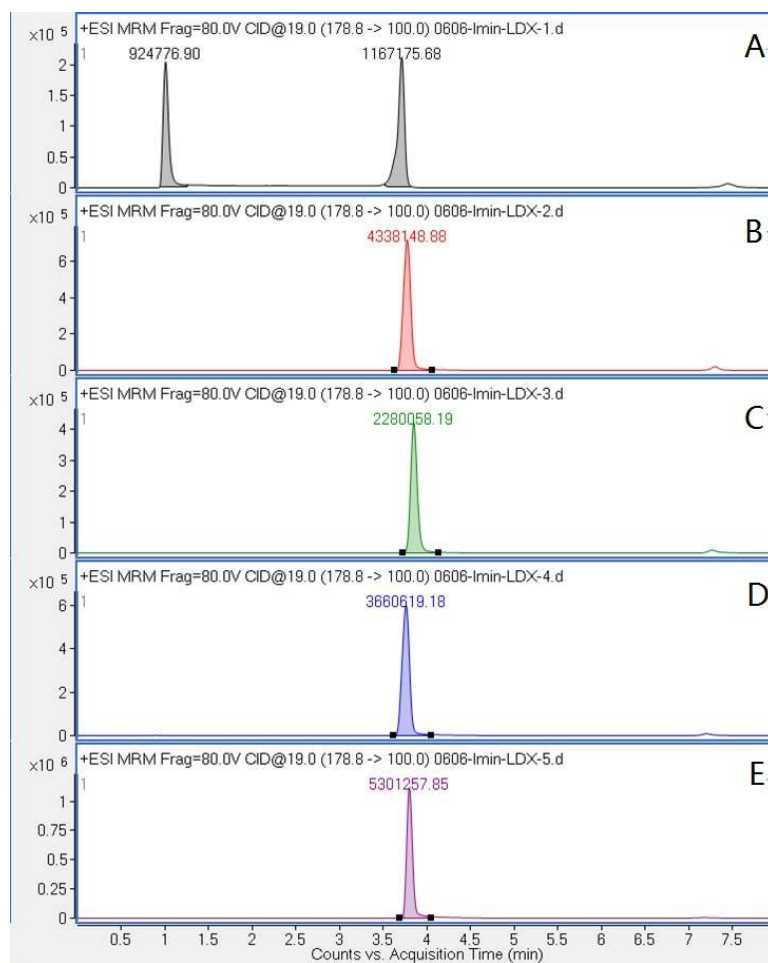


图3 不同流动相时 0.1 mg/L 的定量离子图

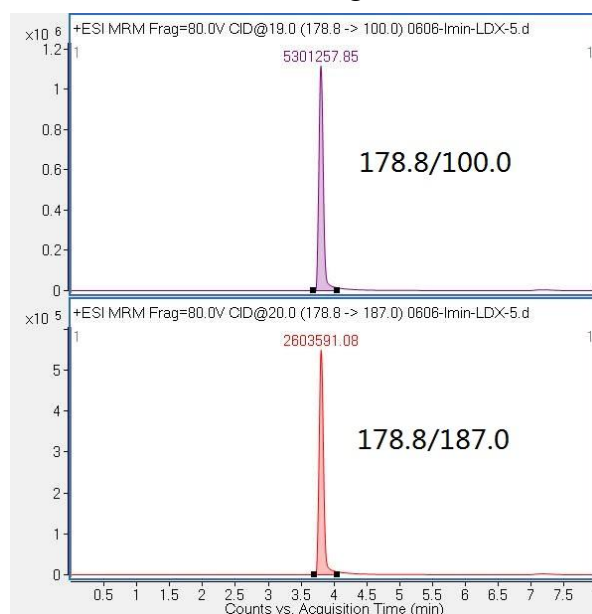


图4 双胍辛胺的离子色谱图

## 5、基质效应和定量方法

基质效应 (matrix effect) 是指在仪器检测过程中样品基质中的共流

出组分影响目标化合物的离子化,导致目标化合物的检测信号减弱或增强的现象。参照秦富等<sup>[14]</sup>的方法对双胍辛胺在沃柑、菠萝蜜、生菜和黄瓜等试样中的基质效应进行评价,结果双胍辛胺在这4种水果蔬菜中的基质效应均小于5%。该结果表明经过WCX固相萃取净化处理后的样品基质较干净,基质效应很小,对定量结果影响不大。但是采用溶剂曲线定量时,各浓度水平加标实验的绝对回收率均小于50%,原因可能是在前处理过程中双胍辛胺被植物成分和实验材料等吸附干扰而造成损失。文献方法<sup>[11-12]</sup>通过添加盐酸胍来与双胍辛胺进行竞争以减少植物成分对双胍辛胺的吸附,从而提高方法回收率。本研究对是否添加盐酸胍进行了实验比较,结果添加盐酸胍不仅没有促进作用反而降低了双胍辛胺的回收率。经分析比较发现使用盐酸胍的这些方法均选择了700 mg<sup>[10]</sup>或1000 mg<sup>[11]</sup>大容量的固相萃取柱,而本研究选择的是60 mg的小容量柱子。在柱容量较小的情况下,由于盐酸胍与双胍辛胺在与WCX柱进行离子交换过程中发生竞争关系,从而导致双胍辛胺的保留和回收率降低。因此本研究不适合添加盐酸胍处理来提高回收率,但是可以通过同位素内标法或空白基质加标法来校正回收率。在缺乏同位素内标的情况下,本研究选择采用空白基质加标曲线定量法来校正双胍辛胺的回收率。

## 6、检出限和定量限

双胍辛胺采用双电荷离子化模式在液相色谱-串联质谱仪上灵敏度很高,其仪器检出限( $S/N \geq 3$ )可低至0.0005 mg/L。但是在实际方法试验中,由于双胍辛胺容易被植物成分、实验耗材和进样系统等吸附

干扰，低浓度时方法回收率较低，导致在实际样品中无法检测到这么低的浓度。另外，由于双胍辛胺对进样系统的污染会导致空白样品出现本底信号，因而双胍辛胺的方法定量限不仅信噪比要符合定量（ $S/N \geq 10$ ）的要求，而且其响应值要远高于本底信号值。本研究通过在仪器检出限的基础上逐渐增加样品的加标浓度进行分析比较，同时对不同浓度的双胍辛胺进样后造成的系统本底信号进行评估，最终确定双胍辛胺的定量限为 0.020 mg/kg。对沃柑、菠萝蜜、苹果、葡萄、生菜、黄瓜、西红柿、芦笋等阴性样品进行定量限的加标试验，结果均满足以上两个要求，如图 5，每种基质的定量限浓度的定量离子对合定性离子对的信噪比均大于 10。同时，该定量限远低于 GB 2763 规定的最大残留限量（0.2~3.0 mg/kg），也低于欧盟对柑橘采取的最严格限量要求（0.05 mg/kg）<sup>[7]</sup>，满足结果判定要求。

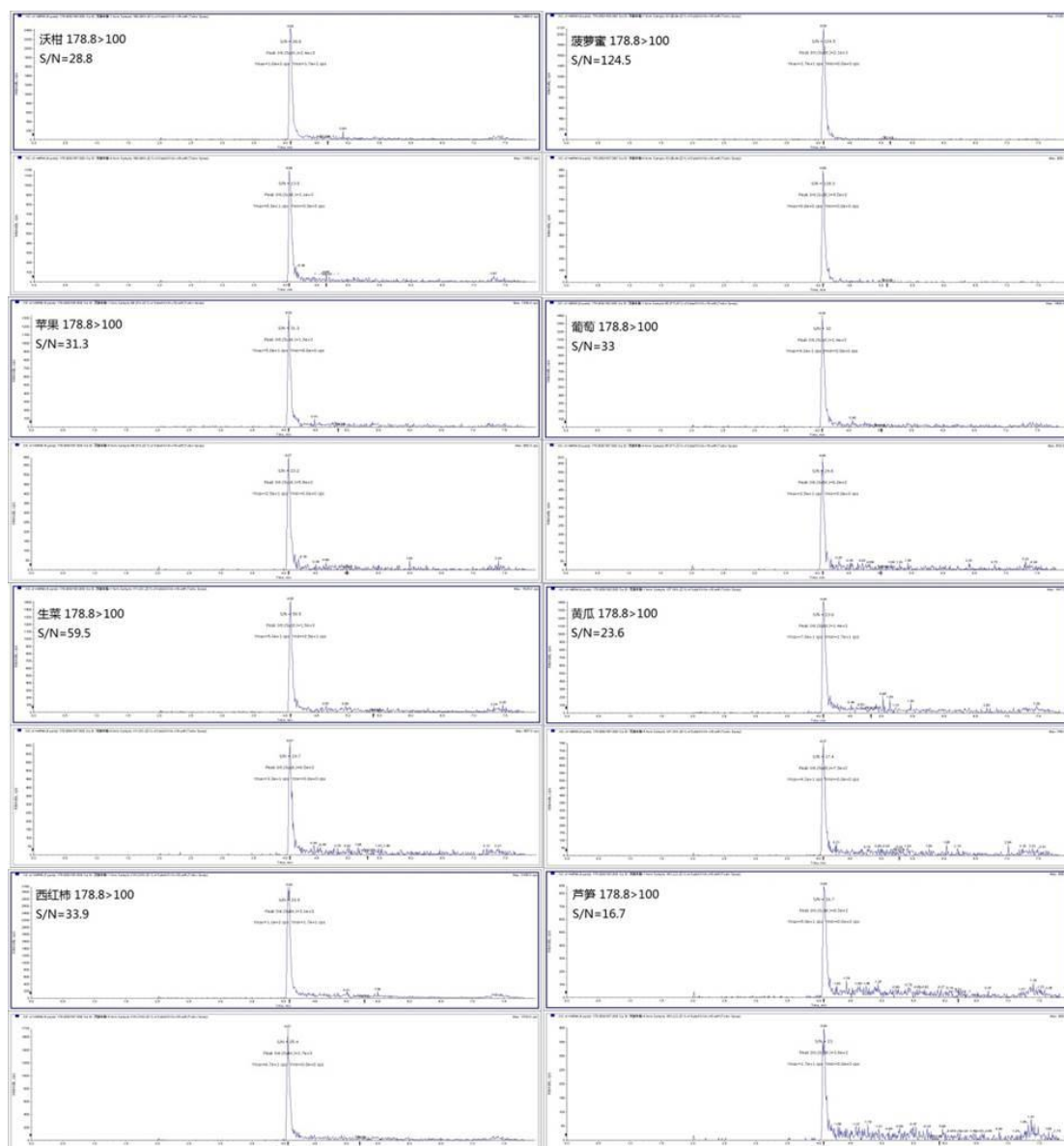


图 5 8 种样品基质加标定量限浓度的信噪比

## 7、线性、回收率和精密度

分别以沃柑、菠萝蜜、苹果、葡萄、生菜、黄瓜、西红柿、芦笋为样品基质，添加 0、0.01、0.02、0.04、0.08、0.16、0.32 mg/kg 双胍辛胺标准品进行试验，用于线性相关性分析和定量分析。按照 0.02、0.04 和 0.20 mg/kg 添加双胍辛胺标准品，每个浓度设置 6 个平行进行加标试验，用于回收率和精密度分析。结果如图 6 和表 1 所示，以峰面积(y)对质量浓度(x, mg/kg)做线性标准曲线，各样品基质添加双胍

辛胺浓度在 0.01~0.32 mg/kg 范围内的线性相关性均良好，相关系数（ $r$ ）均大于 0.995；在 8 种水果蔬菜样品中各个水平浓度加标的回收率范围为 87.5%~109.8%，平均回收率范围为 92.9%~104.3%，相对标准偏差（RSD）为 1.8%~2.0%（ $n=6$ ）。结果表明各样品基质不同浓度的加标回收率和精密度均满足国家标准 GB/T 27404-2008<sup>[15]</sup>和欧盟指令 SANTE/12682/2019<sup>[16]</sup>的要求，说明整个方法的重现性和稳定性良好。

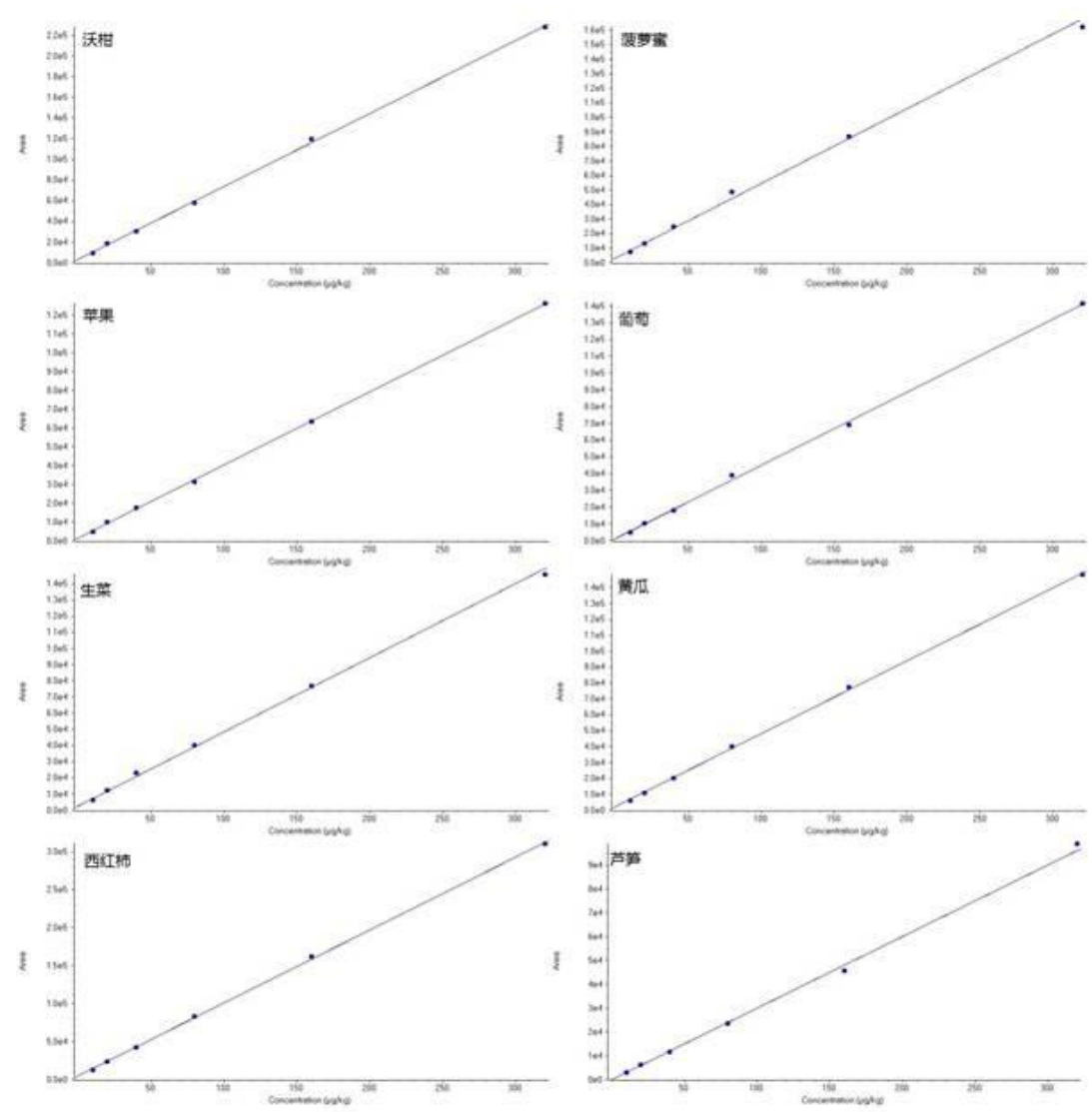


图 6 8 种样品基质的标准曲线图

表 1 不同加标水平双胍辛胺的回收率范围和相对标准偏差

样品名称	相关系数 $r$	加标水平	回收率范围/%	平均回收率	RSD/%
------	----------	------	---------	-------	-------

		/(mg/kg)		/%	
沃柑	0.9997	0.020	90.0~96.0	92.9	2.0
		0.040	99.7~102.3	101.6	1.8
		0.20	100.5~106.8	103.7	1.8
菠萝蜜	0.9983	0.020	87.5~103.6	94.7	2.0
		0.040	92.9~106.4	99.5	1.9
		0.20	97.7~105.0	102.5	1.8
<u>苹果</u>	0.9999	0.020	99.0~104.9	101.0	<u>1.9</u>
		0.040	99.0~109.8	104.3	<u>1.8</u>
		0.20	98.3~104.9	102.1	1.8
<u>葡萄</u>	0.9995	0.020	97.1~102.5	99.4	<u>1.9</u>
		0.040	99.1~103.6	101.7	<u>1.8</u>
		0.20	91.0~98.9	95.9	2.0
生菜	0.9985	0.020	92.0~96.9	94.0	2.0
		0.040	92.1~96.7	94.6	2.0
		0.20	100.2~101.8	100.9	1.9
黄瓜	0.9998	0.020	93.0~100.1	97.8	1.9
		0.040	98.9~104.7	102.7	1.9
		0.20	91.6~98.1	94.4	1.8
<u>西红柿</u>	0.9999	0.020	98.9~104.4	100.8	<u>2.0</u>
		0.040	99.3~104.4	102.1	<u>1.9</u>
		0.20	99.4~105.7	102.6	1.8
<u>芦笋</u>	0.9991	0.020	100.2~105.5	103.4	<u>1.8</u>
		0.040	101.2~106.7	103.5	<u>1.8</u>
		0.20	99.5~104.2	101.6	<u>1.8</u>

三、主要验证情况分析

标准起草组选取了广泛应用双胍辛胺的水果代表沃柑、苹果和蔬菜代表黄瓜、生菜、芦笋作为加标样品，委托三家权威检测机构进行方法验证。三家实验室分别是南宁市食品药品检验所（单位 1）、广西-东盟食品检验检测中心（单位 2）和广西农科院农产品质量安全与检测技术研究所（单位 3）。对《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》的方法验证结果见附件 1，汇总分析结果见表 2。

表 2 不同基质中双胍辛胺的加标试验结果

样品	沃柑（单位 1、2）/苹果（单位 3）	黄瓜（单位 1）/生菜（单位 2）/ 芦笋（单位 3）
----	---------------------	--------------------------------

加标水平 (mg/kg)		0.02	0.04	0.20	0.02	0.04	0.20
单位 1	平均 Rec/%	99.0	87.8	96.5	89.6	85.5	99.6
	RSD/%	3.4	2.6	2.7	1.9	2.7	2.8
单位 2	平均 Rec/%	102.7	94.1	100.1	102.0	99.1	102.5
	RSD/%	1.9	4.2	3.0	2.7	1.8	1.4
单位 3	平均 Rec/%	89.4	100.2	103.1	83.8	93.5	98.8
	RSD/%	3.2	3.1	2.0	3.9	3.2	2.8

两家实验室分别对定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限进行加标试验，每个浓度设置 6 个平行。从附件 1 的定量限加标谱图可以看出，每一种基质定量离子对信噪比均远远大于 10，说明此标准方法定量限设在 0.02 mg/kg 是满足条件的。从表 2 的验证情况可知，对水果蔬菜的加标试验结果显示，平均回收率范围为 83.8%~103.1%，相对标准偏差范围为 1.4%~4.2%。结果表明本标准方法验证结果均满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》标准中对方法回收率和精密度的相关规定。

#### 四、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

此标准《水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》采用的检验方法为甲酸水提取和固相萃取柱净化，液相色谱-串联质谱仪进样分析，起草单位已将此检验方法申报发明专利并授权，专利名称《固相萃取-液相色谱-串联质谱联用测定植物源性食品中双胍辛胺残留量的方法》，专利号：ZL 2021 1 0700762.2。

#### 五、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况

未采用国际标准和国外先进标准。目前没有涉及双胍辛胺检测方

法的国际标准，只有日本方法 JAP-131 《双胍辛胺检测方法》，检测对象为谷类、豆类、水果、蔬菜、种子类和茶叶，采用的仪器为带有荧光检测器的高效液相色谱。该方法前处理繁琐且耗时长，所用试剂耗材较多。相对来说，本标准定量准确，前处理快速简单，弥补了现有标准体系对此项目的缺失。

## **六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准的内容与现行的法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准无冲突，标准的编写符合 GB/T 1.1-2020 的要求。目前，未查询到水果蔬菜中双胍辛胺残留量的检测标准。

## **七、贯彻标准的要求和措施建议**

在最新的《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》GB 2763-2021 和补充规定 GB 2763.1-2022 中双胍三辛烷基苯磺酸盐（残留物为双胍辛胺）均未指定检测标准，经查阅，现行的国家标准、行业标准、地方标准等均没有双胍辛胺残留量的检测标准，而双胍辛胺及其盐剂在水果蔬菜的病害防治和防腐保鲜中应用广泛，特别在广西沃柑的保鲜剂中尤为常见。因此，为了使该标准的制定能尽快服务于蔬菜水果市场，有效地监控双胍辛胺的残留情况，推动相关产业高质量发展，在本标准发布后，建议尽快面向标准的各有关方面开展标准宣贯工作。



## 参考文献:

- [1] Masui, M. Jpn Pestic Inform, 1986, 49: 7-9.
- [2] Bo R P, Son H J, Park J H, et al. The Plant Pathology Journal, 2021, 37(1): 79-85.
- [3] 马亚琴, 贾蒙, 周心智. 食品与发酵工业, 2019, 45 (22): 290-297
- [4] Zhu J, Zhang L, Ma D, et al. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2019, 158: 121-127
- [5] Arakawa T, Ito K, Kidokoro K, et al. Ann Entomol Soc Am, 2013, 106 (1): 122-127
- [6] Lee J B, You A S, Oh J A, et al. Korean J Pestic Sci, 2018, 22 (2): 122-130
- [7] (EU) No 2015/1910
- [8] Kawamoto T, Yano M, Makihata N. Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2006, 22 (4): 489-490.
- [9] 石守江, 樊东波, 葛宣宁. 浙江农业科学, 2012 (03): 392-394
- [10] 吴珉, 李振, 胡秀卿, 等. 农药, 2006, 45 (11): 775-777
- [11] 任海涛. 中国专利, CN 103983723 A. 2014-08-13
- [12] 李云飞, 杨玲春, 殷红, 等. 食品科技, 2018, 43 (12): 336-340
- [13] Kinoshita T, Kosugi Y, Suzuki T, et al. Journal of Japan Society on Water Environment, 2015, 38 (2): 49-55
- [14] 秦富, 邓全道, 李湧, 等. 色谱, 2017, 35 (11): 1129-1136
- [15] GB/T 27404-2008, 全国认证认可标准化技术委员会. 实验室质量控制规范食品理化检测[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2008-10-01.
- [16] Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed: SANTE/12682/2019[S]. THE EUROPEAN COMMISSION, 2020.

附件 1 三家检测机构的方法验证结果

单位 1:

附件 2

水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

方法验证结果

试验样品：沃柑、黄瓜

检测项目：双胍三辛烷基苯磺酸盐（以双胍辛胺计）

验证指标：1 加标回收率 2 精密度（以相对标准偏差表示）

验证方法：见“方法验证指导书”

验证结果：见附表 1（结果保留 3 位有效数字）

附表 1 不同基质中双胍辛胺的加标试验结果

样品	沃柑			黄瓜		
加标水平 (mg/kg)	0.02	0.04	0.20	0.02	0.04	0.20
结果 1 (mg/kg)	0.0208	0.0345	0.195	0.0181	0.0343	0.192
结果 2 (mg/kg)	0.0199	0.0355	0.185	0.0178	0.0353	0.197
结果 3 (mg/kg)	0.0202	0.0367	0.200	0.0179	0.0346	0.196
结果 4 (mg/kg)	0.0198	0.0354	0.195	0.0182	0.0348	0.201
结果 5 (mg/kg)	0.0190	0.0344	0.188	0.0182	0.0332	0.208
结果 6 (mg/kg)	0.0191	0.0343	0.195	0.0173	0.0330	0.202
平均回收率 (%)	99.0	87.8	96.5	89.6	85.5	99.6
RSD (%)	3.4	2.6	2.7	1.9	2.7	2.8

验证人：

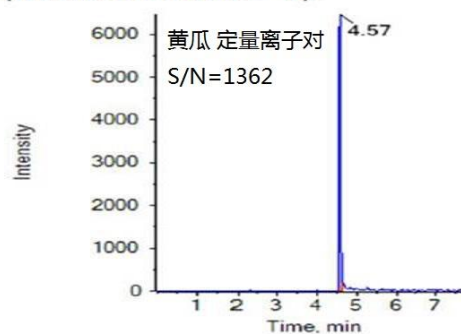
审核人：

验证单位（盖章）：

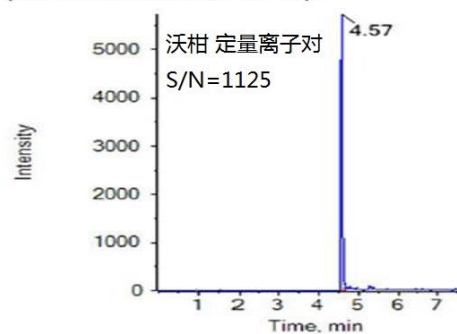
日期：



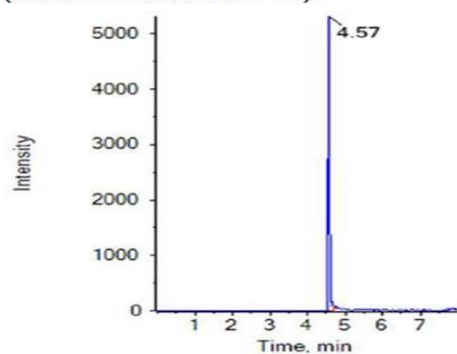
cucumber-R1-1:  
178.8 / 100.0  
(iminooctadine-1)



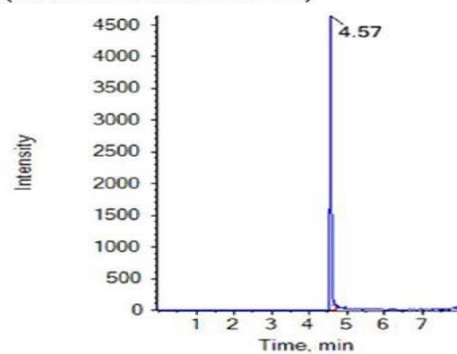
orange-R1-1:  
178.8 / 100.0  
(iminooctadine-1)



178.8 / 187.0  
(iminooctadine-2)



178.8 / 187.0  
(iminooctadine-2)



单位 2:

附件 2

水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

方法验证结果

试验样品：沃柑、生菜

检测项目：双胍三辛烷基苯磺酸盐（以双胍辛胺计）

验证指标：1 加标回收率 2 精密度（以相对标准偏差表示）

验证方法：见“方法验证指导书”

验证结果：见附表 1（结果保留 3 位有效数字）

附表 1 不同基质中双胍辛胺的加标试验结果

样品	沃柑			生菜		
加标水平 (mg/kg)	0.02	0.04	0.20	0.02	0.04	0.20
结果 1 (mg/kg)	0.0200	0.0391	0.194	0.0199	0.0409	0.200
结果 2 (mg/kg)	0.0208	0.0383	0.202	0.0202	0.0393	0.207
结果 3 (mg/kg)	0.0204	0.0361	0.211	0.0200	0.0392	0.205
结果 4 (mg/kg)	0.0210	0.0356	0.201	0.0214	0.0395	0.204
结果 5 (mg/kg)	0.0207	0.0372	0.198	0.0207	0.0390	0.208
结果 6 (mg/kg)	0.0202	0.0394	0.196	0.0203	0.0400	0.207
平均回收率 (%)	102.7	94.1	100.1	102.0	99.1	102.5
RSD (%)	1.9	4.2	3.0	2.7	1.8	1.4

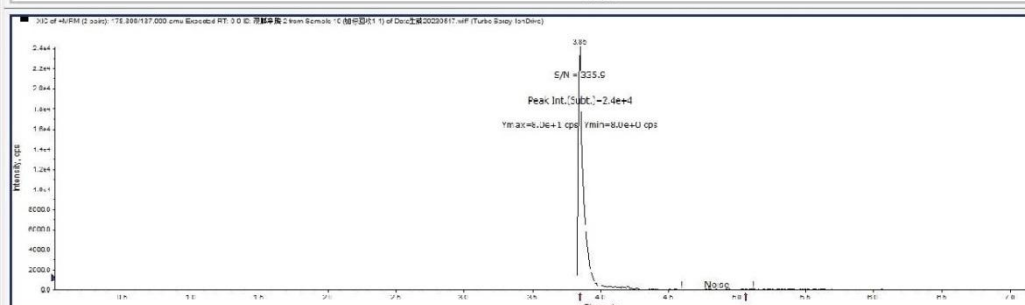
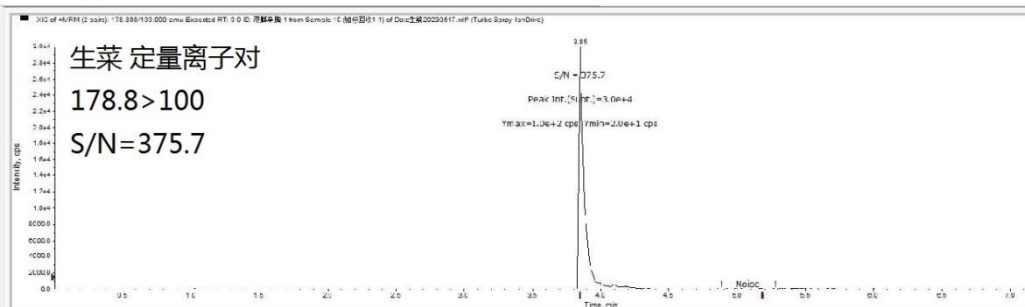
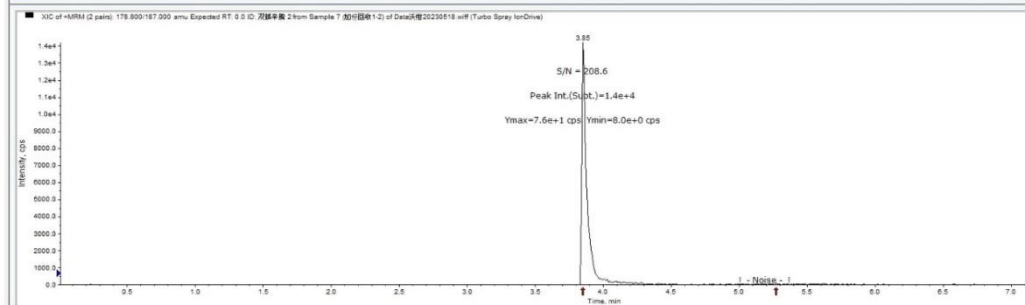
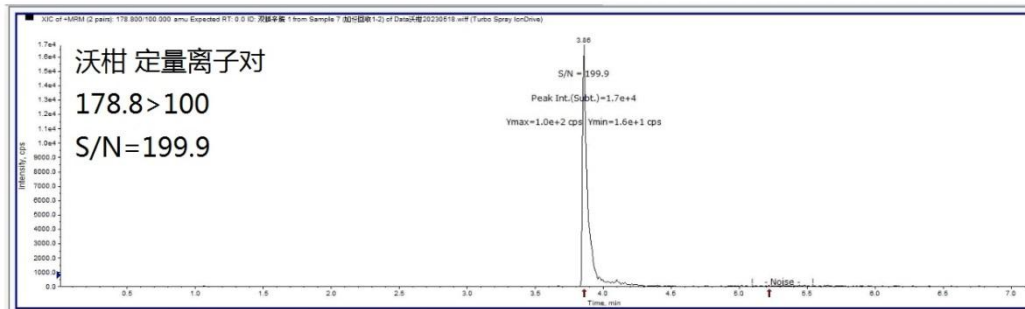
验证人：

审核人：

验证单位（盖章）：

日期：





单位 3:

附件 2

水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

方法验证结果

试验样品：苹果、芦笋

检测项目：双胍三辛烷基苯磺酸盐（以双胍辛胺计）

验证指标：1 加标回收率 2 精密度（以相对标准偏差表示）

验证方法：见“方法验证指导书”

验证结果：见附表 1（结果保留 3 位有效数字）

附表 1 不同基质中双胍辛胺的加标试验结果

样品	苹果			芦笋		
加标水平 (mg/kg)	0.02	0.04	0.20	0.02	0.04	0.20
结果 1 (mg/kg)	0.0178	0.0381	0.202	0.0173	0.0375	0.188
结果 2 (mg/kg)	0.0183	0.0415	0.212	0.0174	0.0377	0.201
结果 3 (mg/kg)	0.0173	0.0409	0.209	0.0172	0.0381	0.204
结果 4 (mg/kg)	0.0176	0.0393	0.206	0.0166	0.0363	0.197
结果 5 (mg/kg)	0.0175	0.0408	0.208	0.0165	0.0391	0.197
结果 6 (mg/kg)	0.0188	0.0400	0.201	0.0157	0.0358	0.199
平均回收率 (%)	89.4	100.2	103.1	83.8	93.5	98.8
RSD (%)	3.25	3.13	1.96	3.89	3.18	2.76

验证人：李国新

审核人：王克明

验证单位（盖章）：

日期：2023-11-09

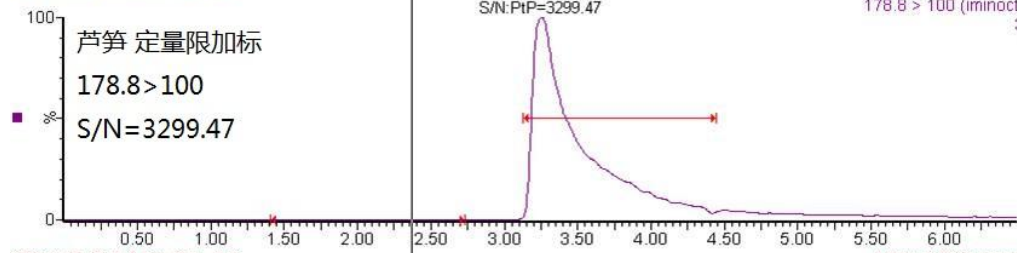


+20

04:09:51 09-Nov-2023

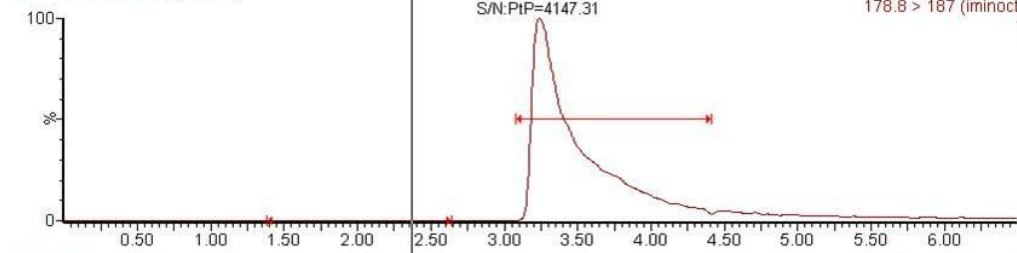
YZSY-LS-JZ+1-1 Sm (Mn, 4x2)

MRM of 2 Channels ES+  
178.8 > 100 (iminotadine)  
3.12e5



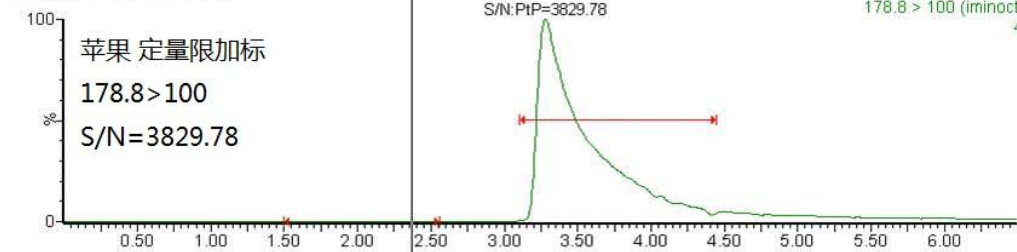
YZSY-LS-JZ+1-1 Sm (Mn, 4x2)

MRM of 2 Channels ES+  
178.8 > 187 (iminotadine)  
1.12e5



YZ-PG-JZ+1-1 Sm (Mn, 4x2)

MRM of 2 Channels ES+  
178.8 > 100 (iminotadine)  
4.10e5



YZ-PG-JZ+1-1 Sm (Mn, 4x2)

MRM of 2 Channels ES+  
178.8 > 187 (iminotadine)  
1.45e5

