

《水产品中多种药物残留量的测定 高效 液相色谱-串联质谱法》

编制说明

深圳市质量安全检验检测研究院

二〇二二年十月

目 录

1.任务来源	1
2 制订本标准的意义和目的	错误！未定义书签。
3.标准起草过程	1
4.国内有关法律、法规和标准情况的说明	2
5.标准的制（修）订原则	3
6.各项技术内容的依据	3
6.1 样品前处理方法优化	3
6.2 仪器条件优化	6
6.3 标准曲线	116
6.4 方法回收率和精密度	16
6.5 方法检出限确定	20
6.6 贝虾蟹三种基质方法验证	22
6.7 实验室间比对	32
7.团体标准（征求意见稿）反馈意见表	32
8.征求意见汇总处理情况	32
9.团体标准技术审查专家意见汇总处理情况	32
10.重大意见分歧的处理情况	32
11.标准实施建议	32
12.其他需要说明的事项	32

1. 任务来源

为更好发挥市场在标准化资源配置中的决定性作用，增加标准有效供给，积极发挥标准在城市治理体系和治理能力现代化建设中基础性、战略性作用，根据国务院《深化标准化工作改革方案》、国家标准化管理委员会和民政部《团体标准管理规定》等文件精神，深圳通过推进实施“标准+”战略，以严标准补齐城市发展短板、以高标准引领城市高质量发展，着力打造覆盖经济社会各领域的先进标准体系。2018年5月21日，深圳市政府制定并印发了《深圳市实施食品安全战略建立供深食品标准体系，打造市民满意的食品安全城市工作方案（2018—2020年）的通知》（深府〔2018〕41号），实施供深食品标准体系建设工程。供深食品标准体系以产品为导向建立供深食品标准，打造食品的深圳标准。近年来，深圳通过构建供深食材标准体系，打造高品质、物美价廉的城市食品品牌——“圳品”，保障市民“舌尖上的安全”。我院积极响应深圳市深圳标准促进会发布的关于供深食品标准征集的号召，从提升行业技术创新水平为出发点拟建立《水产品中多种药物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》。

本标准由深圳市深圳标准促进会提出并归口，由深圳市质量安全检验检测研究院起草编制。

2. 制订本标准的意义和目的

在水产养殖过程中为控制和预防鱼病的发生，会不可避免的使用多种药物。水产品养殖、运输、加工和销售的各个环节中，仍存在着不同程度的药物违法或残留超标现象。深圳市是典型的食品输入型城市，存在水产品安全输入性风险。水产品的质量安全涉及投入品生产、养殖、流通等环节，受残留、疫病、水环境等因素影响较大。个别水产养殖品种存在违规用药问题，部分渔用投入品潜在风险较大，流通暂养环节存在隐患。尽管农业部多次发布公告明令禁止使用各类药物，但是在养殖、运输、加工和销售各个环节中仍均存在不同程度的违法使用禁用药物和限用药物残留超标的现象。人们长期食用添加禁用药物和限用药物残留超标的水产品会严重危害身体健康，主要表现在：毒性作用、变态反应、耐药性和“三致”作用等。因此，需要不断地提高水产品中药物残留检测的技术水平，为社会和政府加强水产品中药物残留的管理和控制提供技术支撑。

本标准拟建立动物性水产品（鱼类、贝类、虾类、蟹类等）中多种药物（抗生素类、性激素类、雌激素作用类、催眠镇静类、兴奋剂类等）残留量同时检测的方法，经处理净化去除杂质后，高效液相色谱串联质谱定量检测。供深水产品品种丰富，现有检测方法需要使用多个方法进行多次前处理，且不能覆盖以上水产品的残留量检测。在实际检测过程中，水产品基质与兽类、禽类等动物性产品的样品基质组分差异较大，基质影响的表现也不同。针对水产品的药物残留研究方法较少。在水产养殖过程中同时使用多类药物的现象较为普遍，但同时检测上述多类药物在水产品中的残留方法未见报道，且现有的检测方法多前处理操作繁琐、耗时较长、试剂及材料消耗多、效率较低。因此，建立快速高效的适用于水产品中多类药物同时检测的标准很有必要。

此标准可针对动物性水产品的基质特点，经一次前处理方法，满足多类药物残留量同时检测，可实现大量样品同时进行前处理，节约大量的人力物力成本。此方法操作简便快速，能够实现快速、高效、准确的定性定量，尤其适合大批量样品同时检测，可为政府的监督执法提供更加快速准确的数据支持，提高水产品风险监测效率，保障供深水产品质量安全。

3. 标准起草过程

本标准自 2021 年 6 月通过了标准立项，并成立了标准项目编制组。项目组在拟订标准编制工作计划后，充分收集、认真研究了国内外相关标准及资料，分析对比了国内外标准技术内容方面的差异及原因，在遵循先进性、科学性、实用性的原则下，建立了水产品中多种药物残留量的测定团体标准。本标准对检测方法进行了检出限、回收率、精密度等参数验证，2021 年 12 月完成了不同水产品基质中的检测分析。2022 年 4 月完成了实验室内不同仪器上的实验验证。2022 年 10 月进一步对标准草案进行研讨修改。2022 年 12 月形成团体标准征求意见稿，交由深圳标准促进会开展社会公开意见征集，……。

（待定）

4. 国内有关法律、法规和标准情况的说明

本标准中检测项目的选择主要参考了《供深食品评价细则》中供深食品检测指标中的二类监测指标项和三类鼓励检测指标项。如：SZS.TC.EC-2021-053《供深食品评价细则 罗非鱼》、SZS.TC.EC-2021-355《供深食品评价细则 养殖虾》、SZS.TC.EC-2021-159《供深食品评价细则 青口》、SZS.TC.EC-2021-157《供深食品评价细则 青蟹》等规范文件。

目前，国标、行标、农业部公告等规定的抗生素类、杀虫类、兴奋剂类、催眠镇静类、硝基化合物类、孕激素类、性激素类和具雌激素作用类残留量检测的标准主要有：

GB/T 21981-2008 动物源食品中激素多残留检测方法 液相色谱-质谱-质谱法

SN/T 2677-2010 进出口动物源性食品中雄性激素类药物残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 3039-2011 出口动物源性食品中安眠酮残留量的测定 高效液相色谱法

SN/T 3235-2012 《出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法 液相色谱-质谱质谱法》

GB 29682-2013 食品安全国家标准水产品中青霉素类药物多残留的测定 高效液相色谱法

GB 29706-2013 动物性食品中氨苯砒残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

SN/T 4744-2017 进出口食用动物性激素残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 4817-2017 进出口食用动物中克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

SZTT / SATA 03-2017 《动物源性食品中多种兽药（8种 β -类受体激动剂、18种磺胺类药物、14种喹诺酮类药物）残留检测的制样和液相色谱—串联质谱法》

GB 31660.1-2019 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

GB 31660.2-2019食品安全国家标准 水产品中辛基酚、壬基酚、双酚A、己烯雌酚、雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法

T/SZS 606-2020 水产品中兽药多残留的高通量筛查检测（糖皮质激素类11种、解热镇痛类16种、磺胺类21种、精神控制类8种、苯并咪唑类16种、禁用药物类1种、氟喹诺酮类16种、大环内酯类9种、四环素类4种、抗球虫药类9种、抗病毒类2种、酰胺醇类抗生素3种）液相色谱-质谱/质谱法

GB 31656.4-2021 食品安全国家标准 水产品中氯丙嗪残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

GB 31656.5-2021 食品安全国家标准 水产品中安眠酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

GB 31656.12-2021食品安全国家标准 水产品中青霉素类药物多残留的测定 液相色谱-串联质谱法

现有的标准检测方法无法满足同时检测抗生素类、杀虫类、兴奋剂类、催眠镇静类、硝基化合物类、孕激素类、性激素类和具雌激素作用类药物的残留量，不能一次包含供深水产品所需进行的药物残留量检测，需要使用多个方法进行多次前处理，操作繁琐、耗时较长、试剂及材料消耗多、效率较低。

5. 标准的制（修）订原则

本标准遵循“科学性、实用性、统一性、适用性”的原则，严格按GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求进行编写。本标准注重科学性和可操作性的结合，利于推广应用。

（1）本标准分析过程及主要参数参考国内外相关标准分析方法，确保方法之间衔接和一致性。本着内容准确，数据真实，言简意赅，方案可操作性强的原则制定本标准。

（2）本标准满足相关标准的工作要求，确保方法的准确可靠，满足方法各项特性指标的要求。

6. 各项技术内容的依据

6.1 样品前处理方法优化

为提高药物的提取回收率，本方法选取三种提取试剂进行优化。

分别为乙酸乙酯、乙腈和1%甲酸乙腈，经过样品前处理后，选取其中18种药物结果作图，三种不同提取液的提取效率如图1所示，结果显示综合几类药物回收率，乙腈提取效果最佳。乙酸乙酯对兴奋剂类、青霉素类和雄性激素类提取效率都较低，尤其对兴奋剂类和青霉素类效果更低，1%甲酸乙腈对兴奋剂类提取效率高，但对大环内酯类、青霉素类和雌激素类提取效率都较低。综上所述，本方法选择乙腈作为提取试剂。

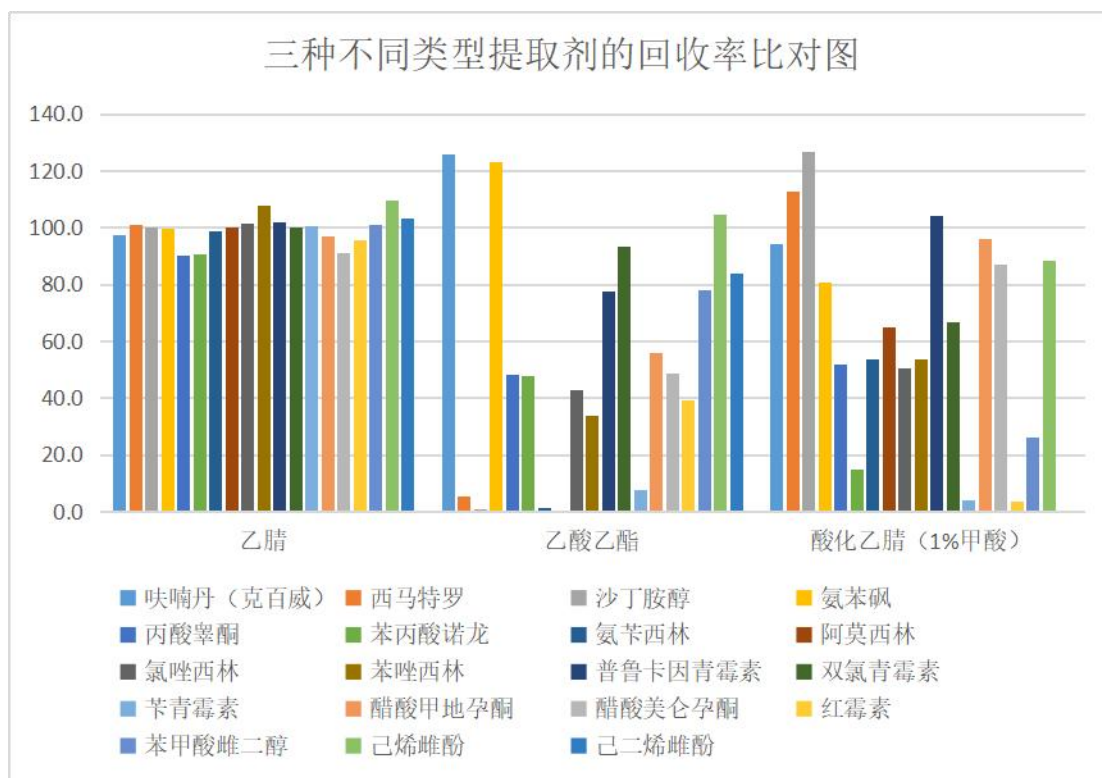
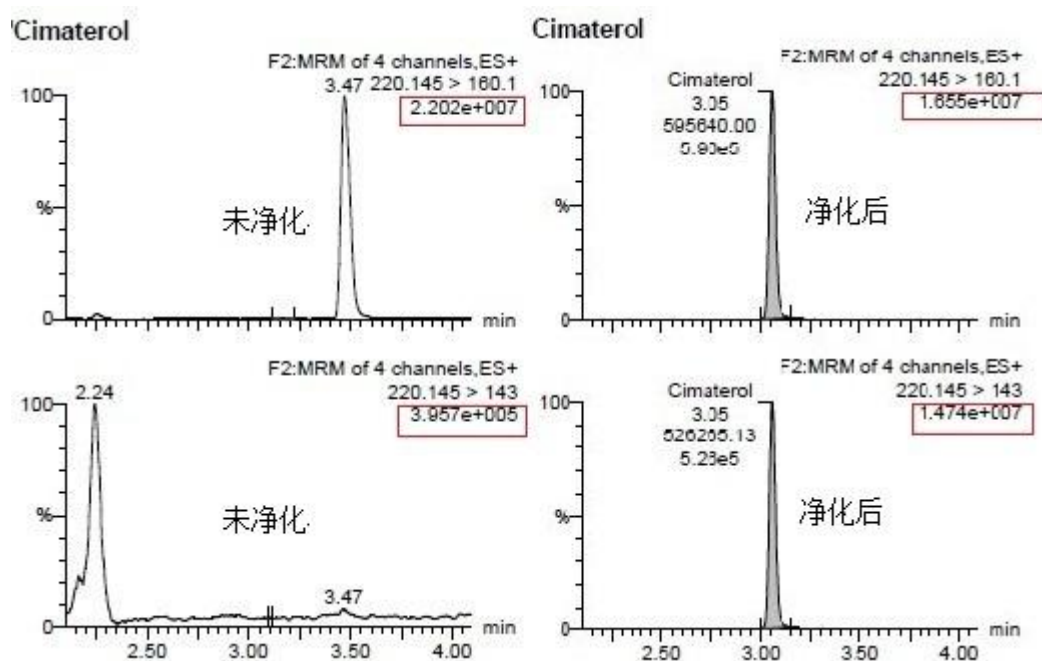
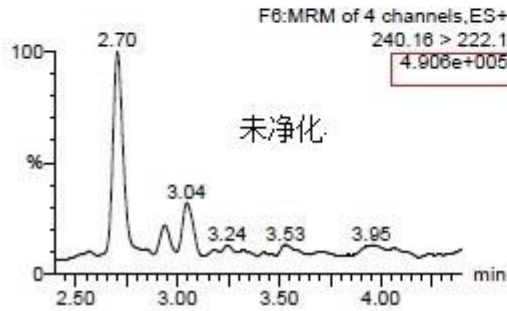
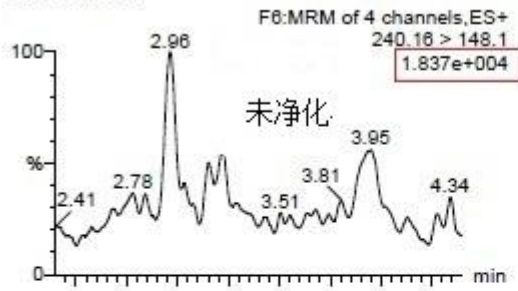


图 1 三种不同类型提取液提取效果

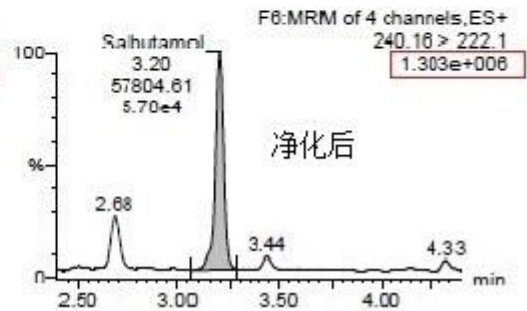
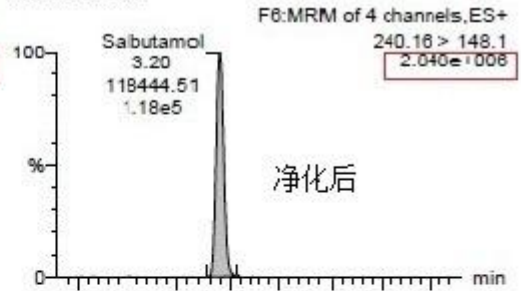
本方法采用 QuEChERS 前处理方法，QuEChERS 净化粉中含有 50 mg C18，100 mg PSA 和 500 mg 硫酸镁，C18 可去除基质中油脂类物质，PSA 可去除色素和脂肪酸等杂质干扰。经过净化粉剂净化的样品仪器响应更高，基质干扰小。图 2 比较了其中 4 个物质未净化与净化后的色谱图。



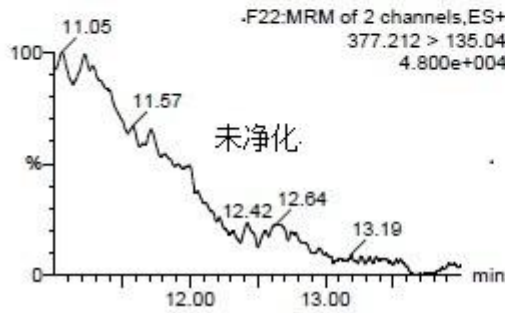
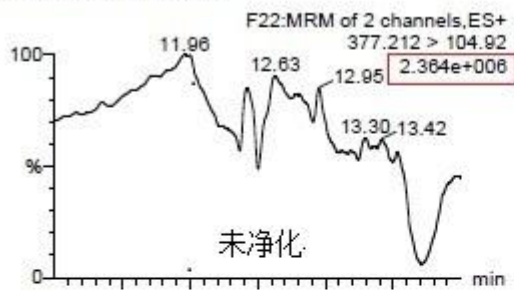
Salbutamol



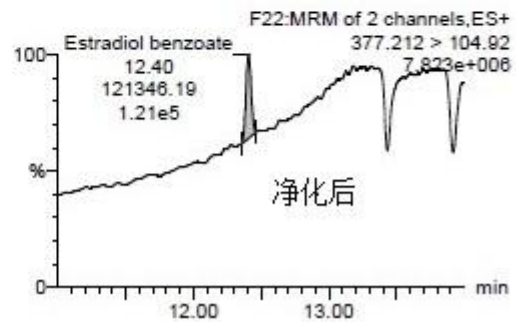
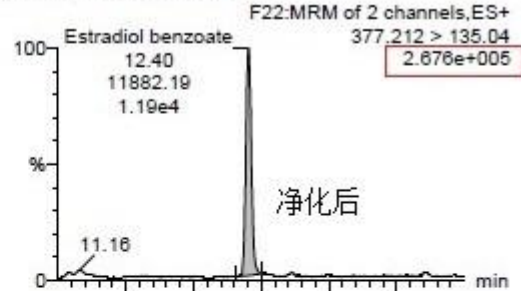
Salbutamol



Estradiol benzoate



Estradiol benzoate



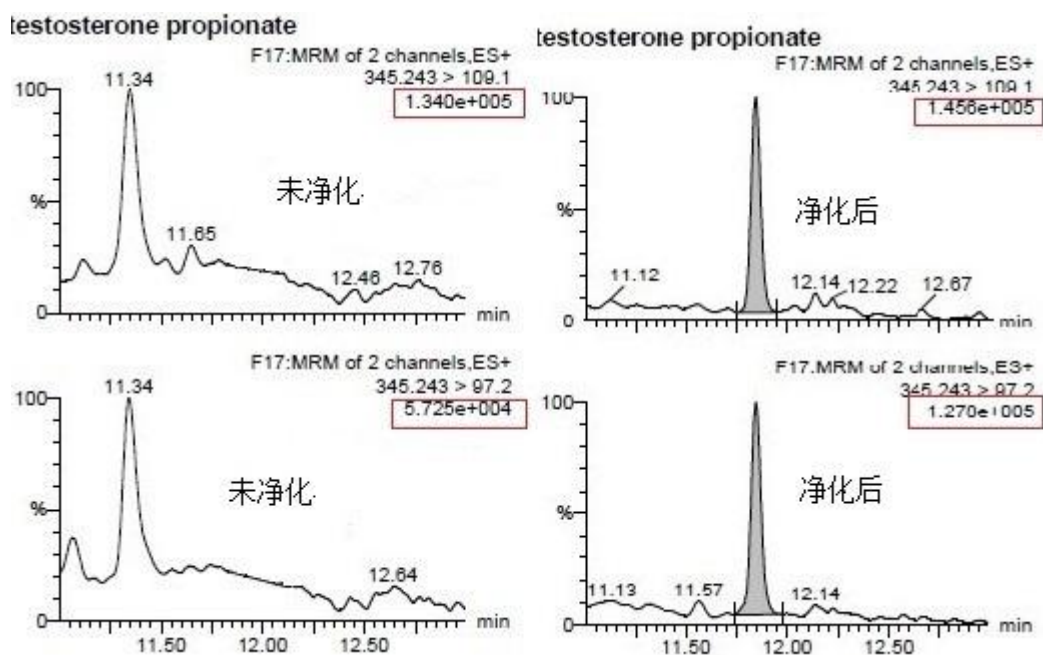


图2 未净化与净化后的色谱图比较

6.2 仪器条件优化

本方法液相色谱条件分两个，正离子模式和负离子模式。各个药物所采用的离子模式见表3。各个药物的离子色谱图见图3。各个药物中雌激素（己烯雌酚、己二烯雌酚、己烷雌酚）和具雌激素作用类的药物（ α -玉米赤霉醇、 β -玉米赤霉醇）为一个色谱条件，采用负离子模式，流动相为水和甲醇；其他药物采用正离子模式，流动相为5 mmol/L 乙酸铵溶液和甲醇。两个方法的具体流动相梯度如表2所示。

表2 液相色谱洗脱程序

正离子模式洗脱条件			负离子模式洗脱条件		
时间 (min)	A1 (%)	B (%)	时间	A2 (%)	B (%)
0	95	5	0	90	10
0.5	95	5	1.5	90	10
12	2	98	2.5	60	40
14	2	98	6	5	95
16	95	5	8	5	95
-	-	-	8.1	90	10
-	-	-	10	90	10

注：A1：5 mmol/L 乙酸铵溶液；A2：水；B：甲醇；

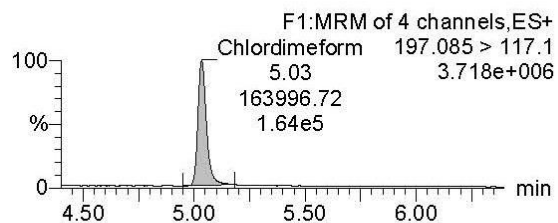
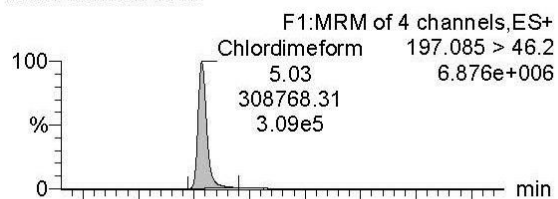
为提高各目标物质谱响应强度，取 100 $\mu\text{g/L}$ 各个药物单标溶液以针泵注射方式优化各分析物的母离子，定量/定性离子对，锥孔电压和碰撞能量，本方法优化参数所使用仪器为 Waters Xevo TQ-XS 三重四级杆质谱仪，优化参数结果如表 3 所示：

表3 多种药物主要质谱参数

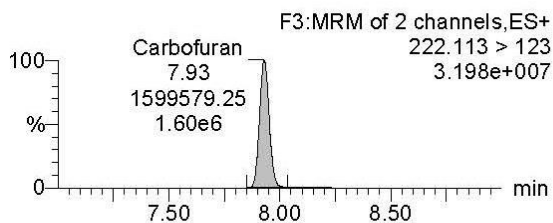
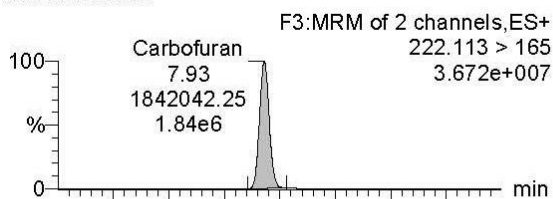
药物名称	英文名称	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)	扫描模式
阿莫西林	Amoxicillin	366.11>349	366.11>114	30	8/20	ESI+
氨苄西林	Ampicillin	350.12>192	350.12>106	30	12/18	ESI+
苄青霉素	Benzylpenicillin/ Penicillin G	335.10>160	335.10>176	25	15/12	ESI+
双氯青霉素	Dicloxacillin	470.03>160	470.03>311	40	20/22	ESI+
氯唑西林	Cloxacillin	436.07>277.1	436.07>160	27	15/15	ESI+
苯唑西林	Oxacillin	402.11>160	402.11>243.1	50	12/15	ESI+
普鲁卡因青霉素	Procaine benzylpenicillin	237.1>100.2	237.1>120	30	28/25	ESI+
红霉素	Erythromycin	734.46>158.06	734.46>576.5	46	30/20	ESI+
氨苯砞	Dapsone	249.07>156	249.07>108.1	40	15/20	ESI+
杀虫脒	Chlordimeform	197.08>46.2	197.08>117.1	10	18/29	ESI+
呋喃丹	Carbofuran	222.11>165	222.11>123	5	10/20	ESI+
西马特罗	Cimaterol	220.15>160.1	220.15>143	25	15/24	ESI+
沙丁胺醇	Salbutamol	240.16>148.1	240.16>222.1	35	20/12	ESI+
克伦特罗	Clenbuterol	277.09>203	277.09>259	30	12/8	ESI+
地西洋	Diazepam	285.20>193	285.20>154	25	20/30	ESI+
氯丙嗪	Chlorpromazine	319.10>86.1	319.10>58.1	20	30/30	ESI+
安眠酮	Methaqualone	251.12>132	251.12>91	30	28/35	ESI+
硝呋烯腙	Nitrovin	361.09>222.2	361.09>180.2	30	15/20	ESI+
去甲雄三烯醇酮	Trenbolone	271.17>253	271.17>199	35	18/23	ESI+
甲基睾酮	Methyl testosterone	303.23>109.1	303.23>97.2	20	25/30	ESI+
丙酸睾酮	Testosterone propionate	345.24>109.1	345.24>97.2	20	25/35	ESI+
苯丙酸诺龙	Nandrolone phenylpropionate	407.25>105.4	407.25>257.6	30	28/15	ESI+

药物名称	英文名称	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)	扫描模式
醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	385.24>325.21	385.24>267.2	46	14/16	ESI+
醋酸美仑孕酮	Melengestrol acetate	397.2>279	397.2>337.3	46	20/16	ESI+
苯甲酸雌二醇	Estradiol benzoate	377.21>135.04	377.21>104.92	30	16/22	ESI+
己烯雌酚	Diethylstilbestrol	267.2 > 237	267.2 > 251	40	28/25	ESI-
己二烯雌酚	Dienestrol	265.1 > 249	265.1 > 92.9	40	28/25	ESI-
己烷雌酚	Hexestrol	269.2 > 119	269.2 > 134	35	40/16	ESI-
α 玉米赤霉醇	α -zearalanol	321 > 277	321 > 303	40	20/23	ESI-
β 玉米赤霉醇	β -zearalanol	321 > 277	321 > 303	40	20/23	ESI-
克伦特罗-D9	Clenbuterol-D9	286.14>204	-	30	6	ESI+
沙丁胺醇-D3	Salbutamol-D3	243.17>151.1	-	25	16	ESI+
西马特罗-D7	Cimaterol-D7	227.19>161.10	-	16	16	ESI+
氯丙嗪-D6	Chlorpromazine-D6	325.1>91.8	-	25	21	ESI+
美仑孕酮-D3	Melengestrol-D3	358.5>282	-	36	23	ESI+
醋酸甲地孕酮-D3	Megestrol acetate-D3	388.3>270.6	-	32	18	ESI+
己烯雌酚-D8	Diethylstilbestrol-D8	275.2 > 259	-	40	25	ESI-
己二烯雌酚-D2	Dienestrol-D2	267.1 > 92.9	-	40	25	ESI-
己烷雌酚-D4	Hexestrol-D4	273> 136		45	25	ESI-

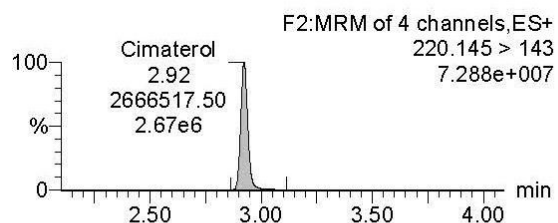
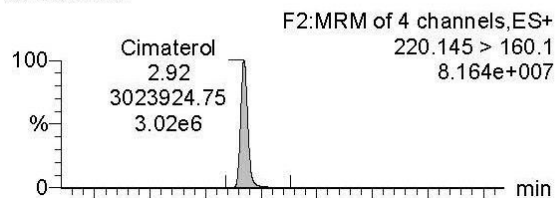
Chlordimeform



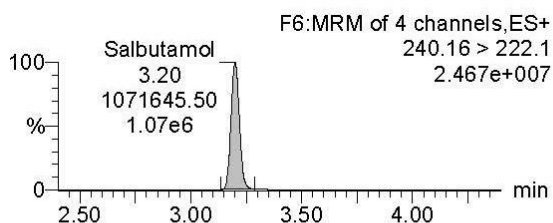
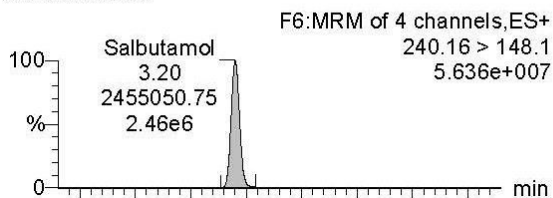
Carbofuran



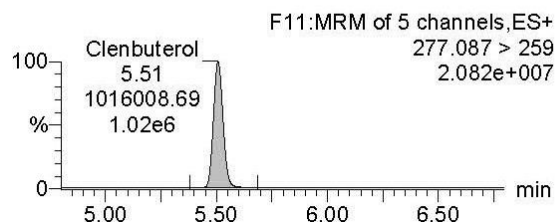
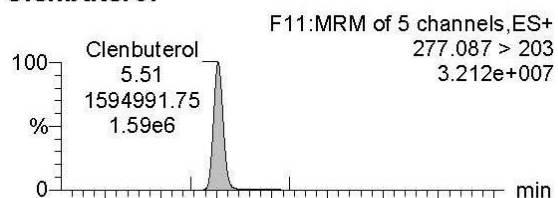
Cimaterol



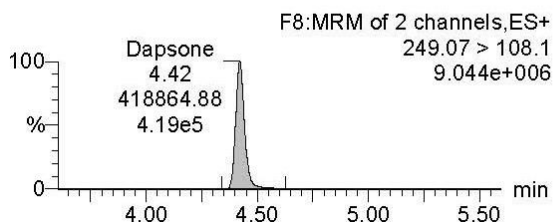
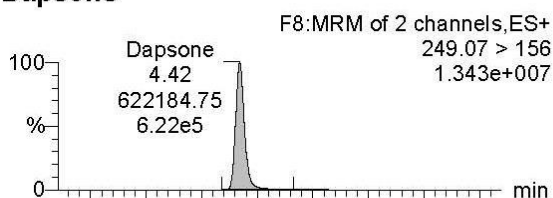
Salbutamol



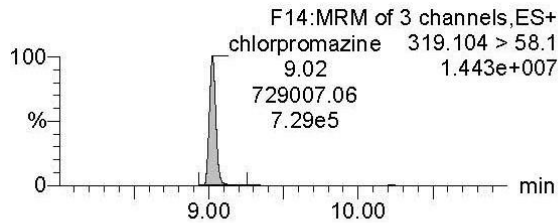
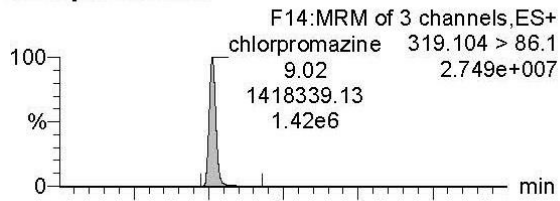
Clenbuterol



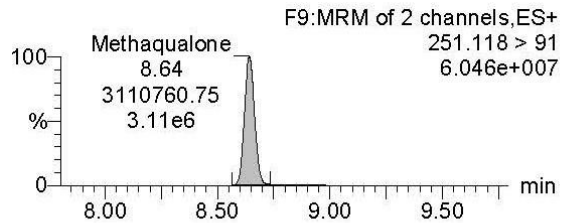
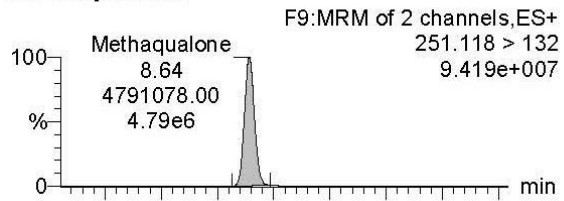
Dapsone



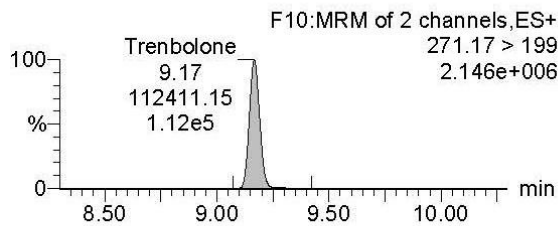
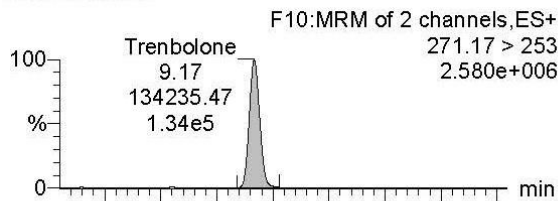
chlorpromazine



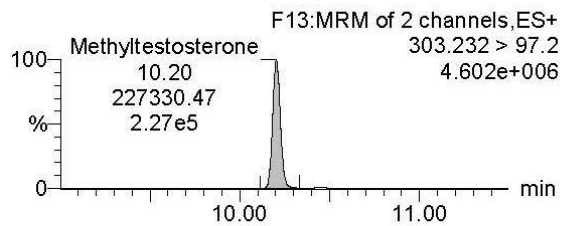
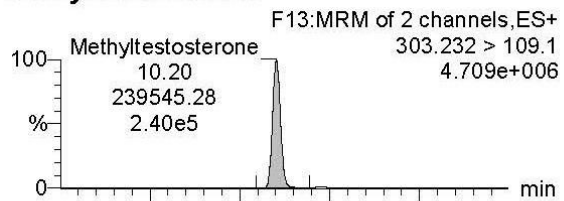
Methaqualone



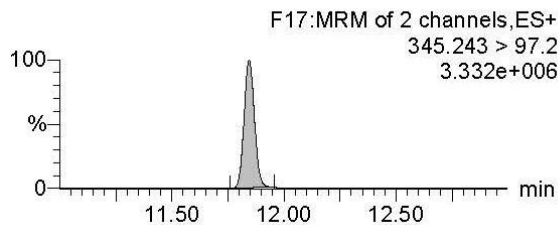
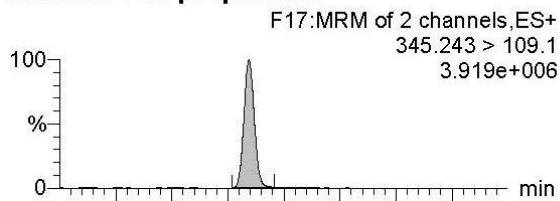
Trenbolone



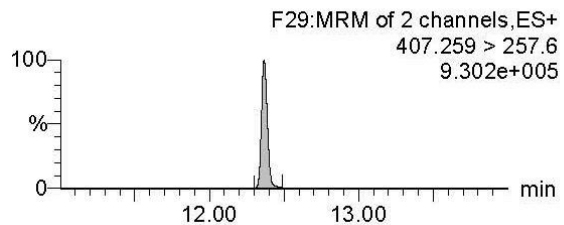
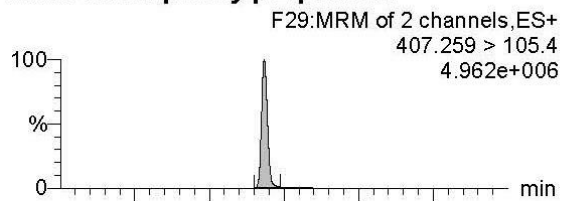
Methyltestosterone



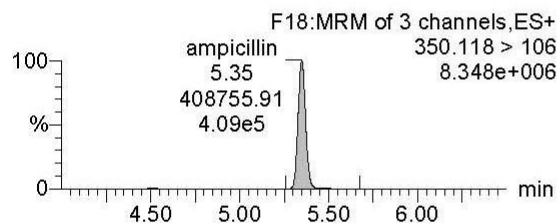
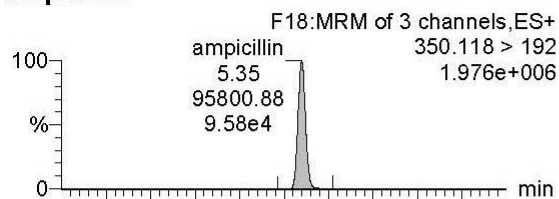
testosterone propionate



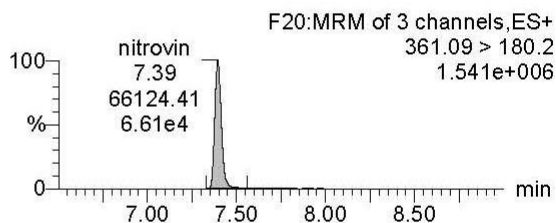
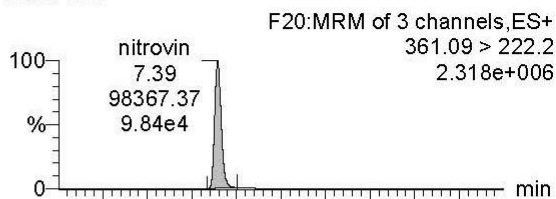
nandrolone phenylpropionate



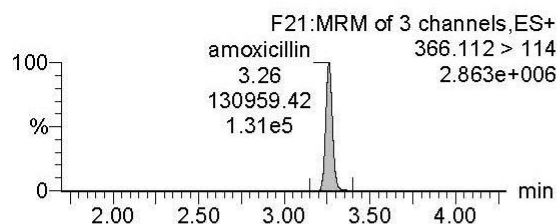
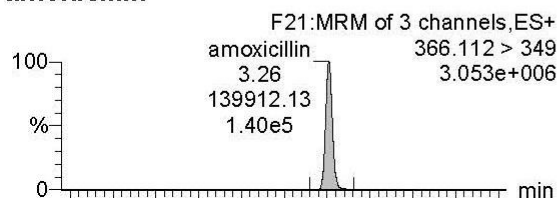
ampicillin



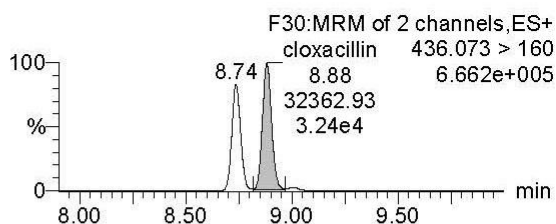
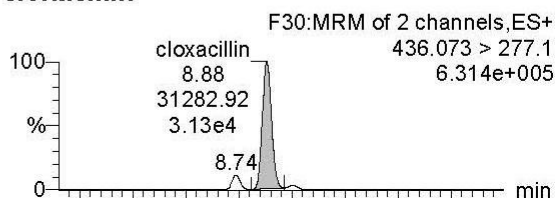
nitrovin



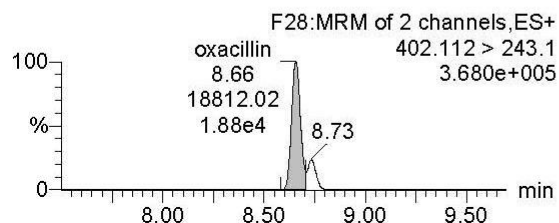
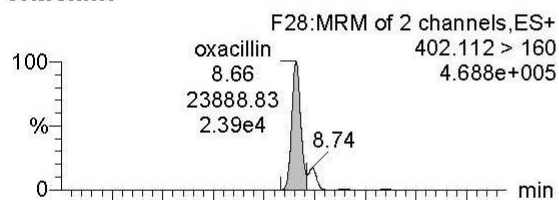
amoxicillin



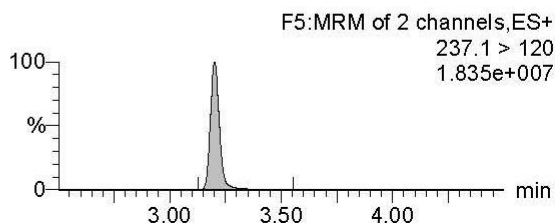
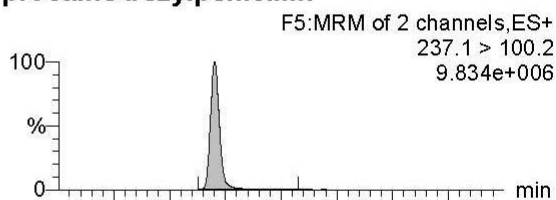
cloxacillin



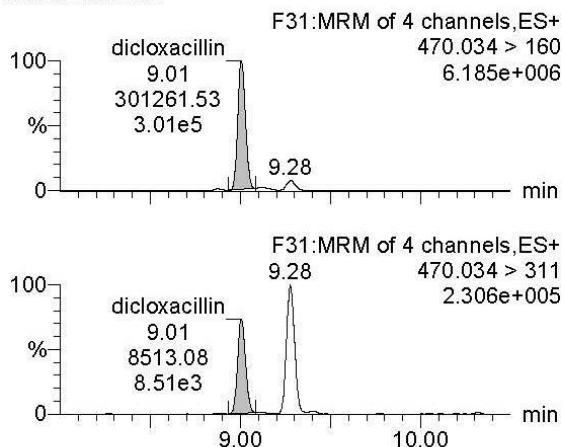
oxacillin



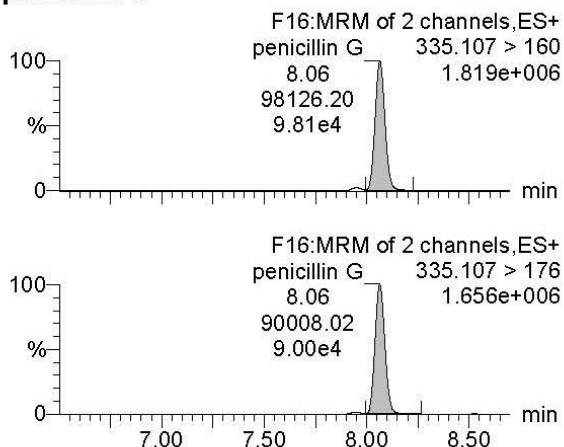
procaine benzylpenicillin



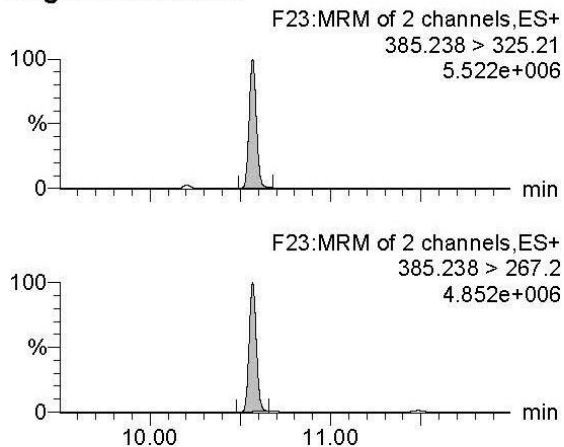
dicloxacillin



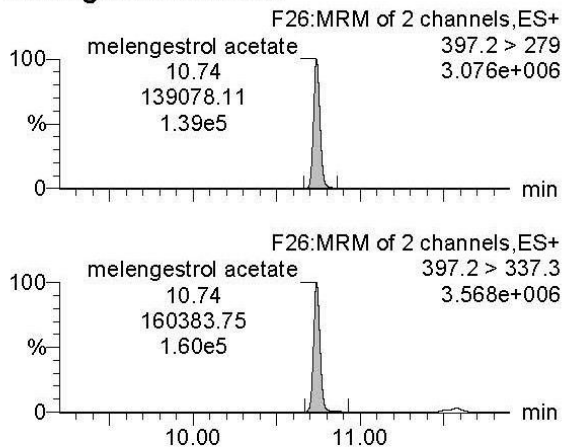
penicillin G



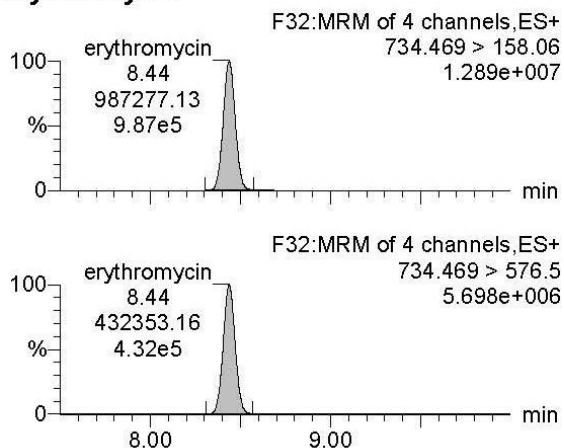
megestrol acetate



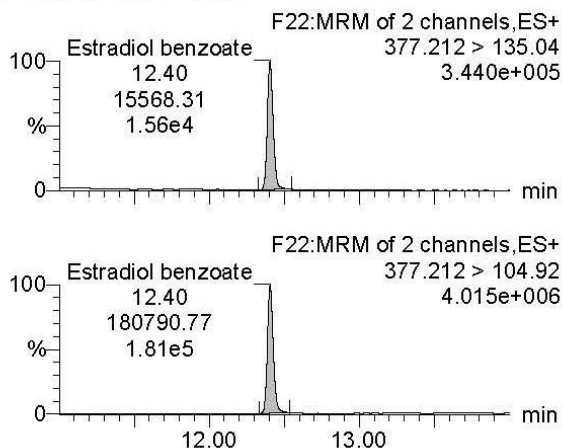
melengestrol acetate



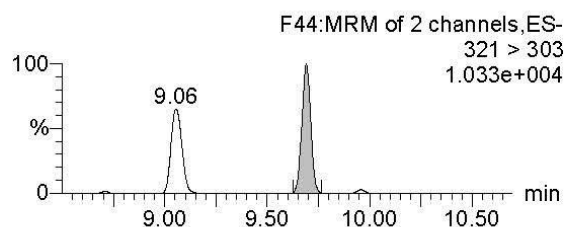
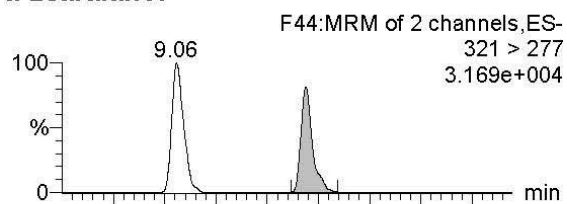
erythromycin



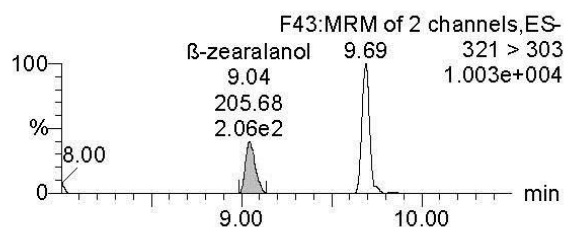
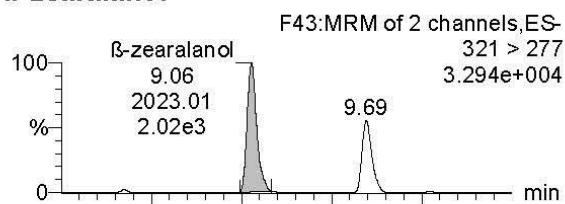
Estradiol benzoate



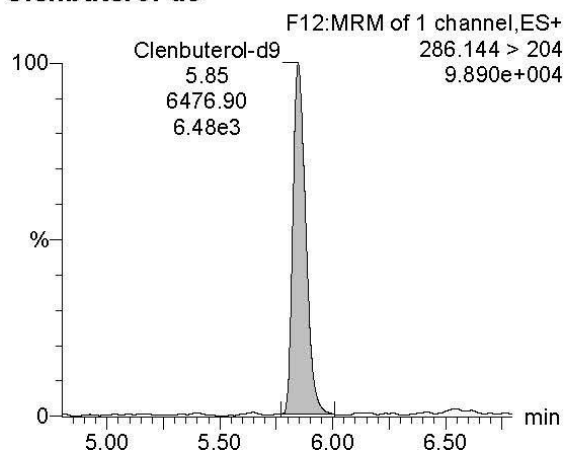
a-zearalanol



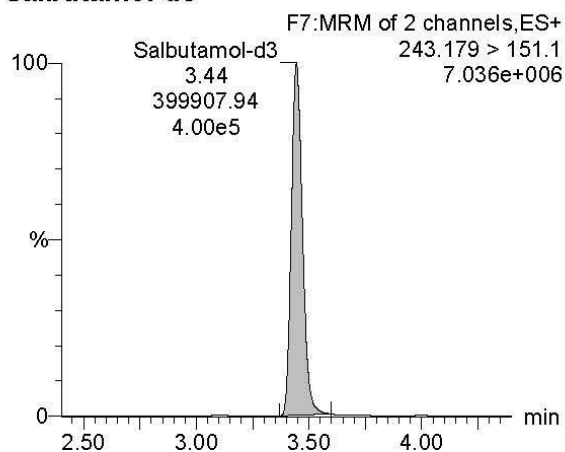
β-zearalanol



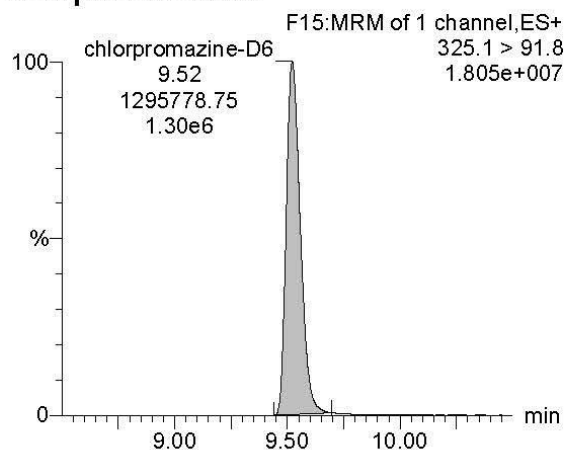
Clenbuterol-d9



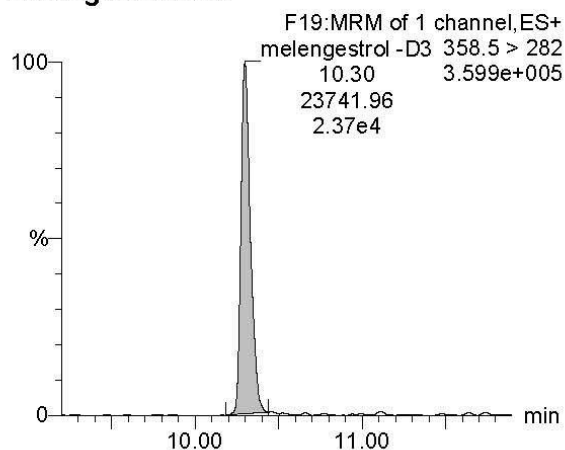
Salbutamol-d3



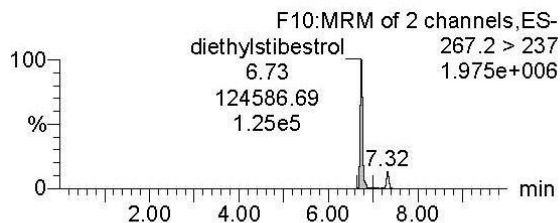
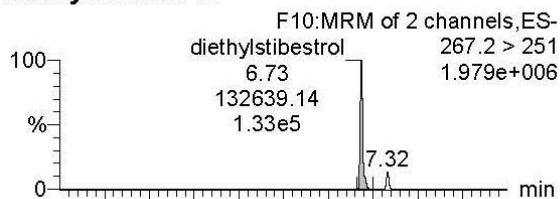
chlorpromazine-D6



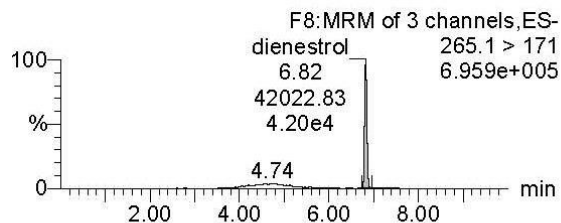
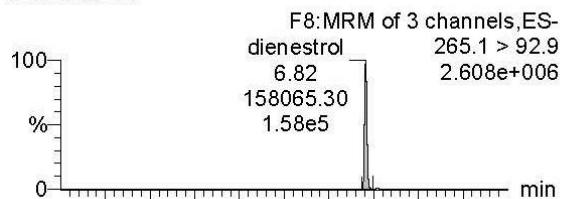
melengestrol -D3



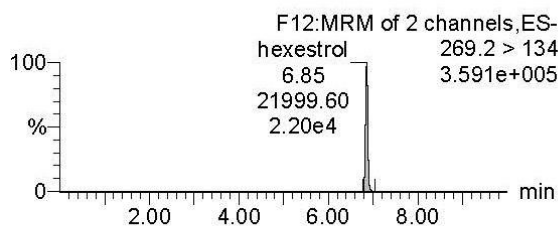
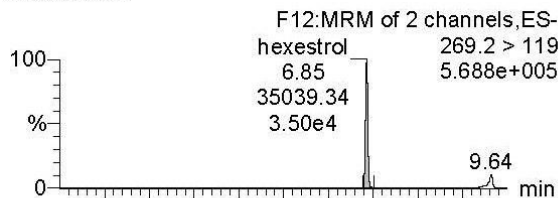
diethylstilbestrol



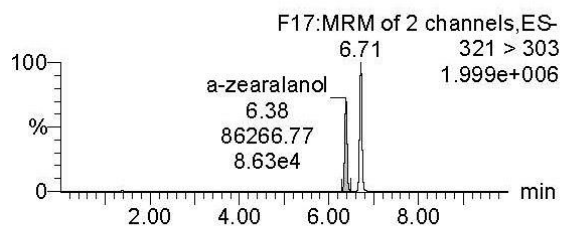
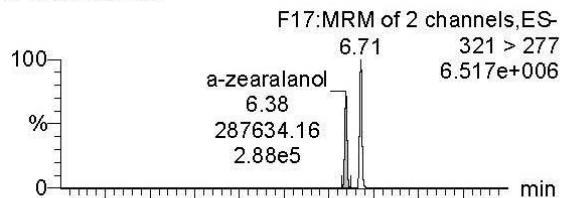
dienestrol



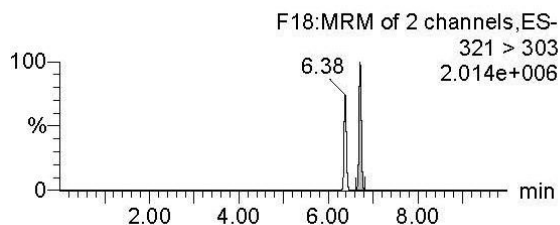
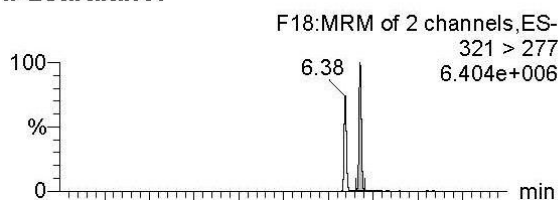
hexestrol



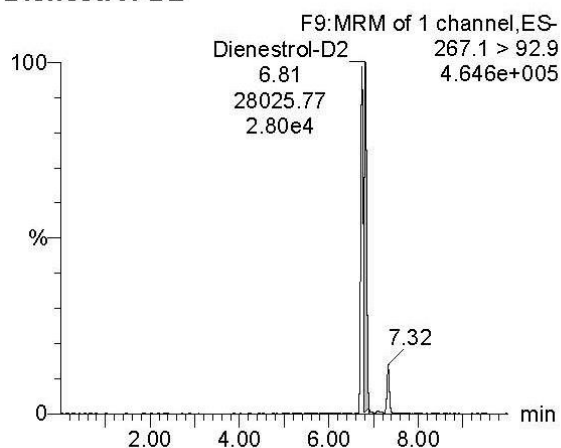
a-zearalanol



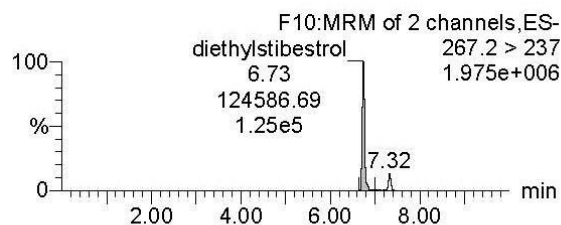
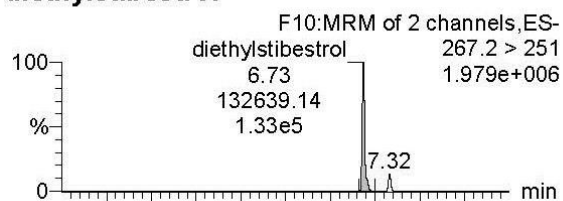
β-zearalanol



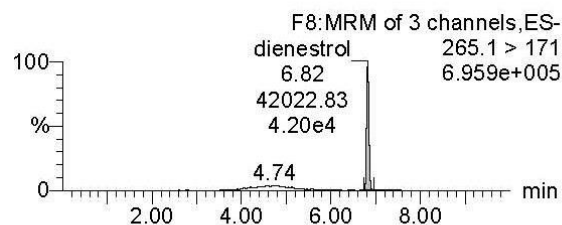
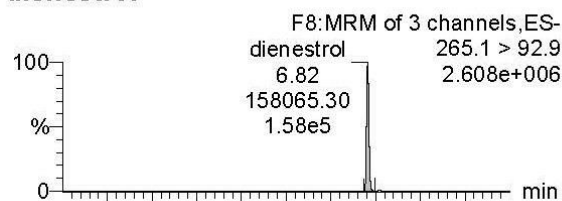
Dienestrol-D2



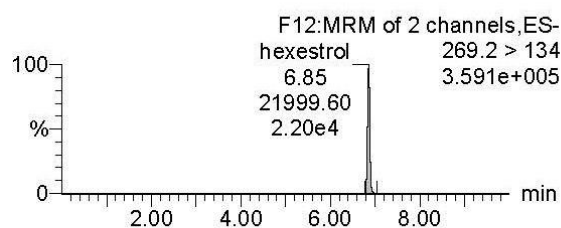
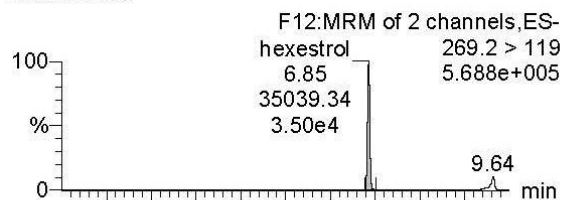
diethylstilbestrol



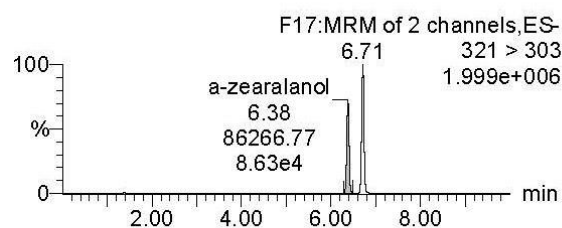
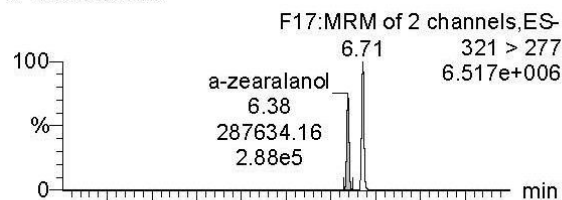
dienestrol



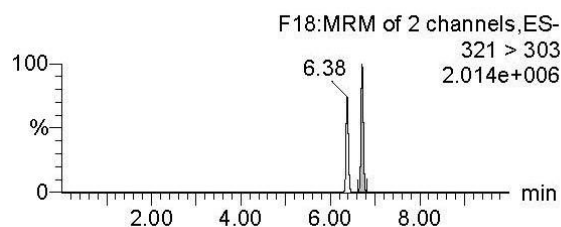
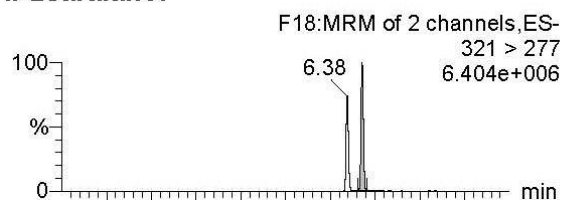
hexestrol



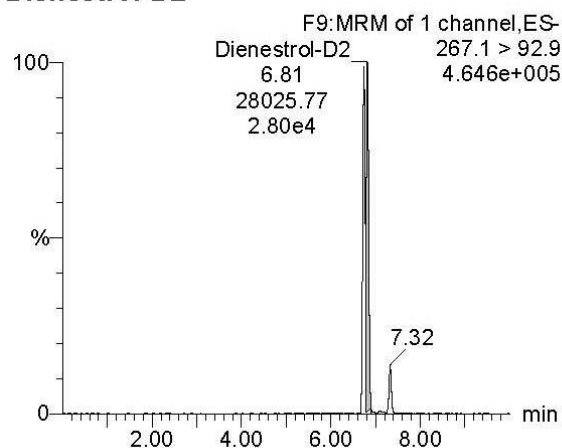
a-zearalanol



β-zearalanol



Dienestrol-D2



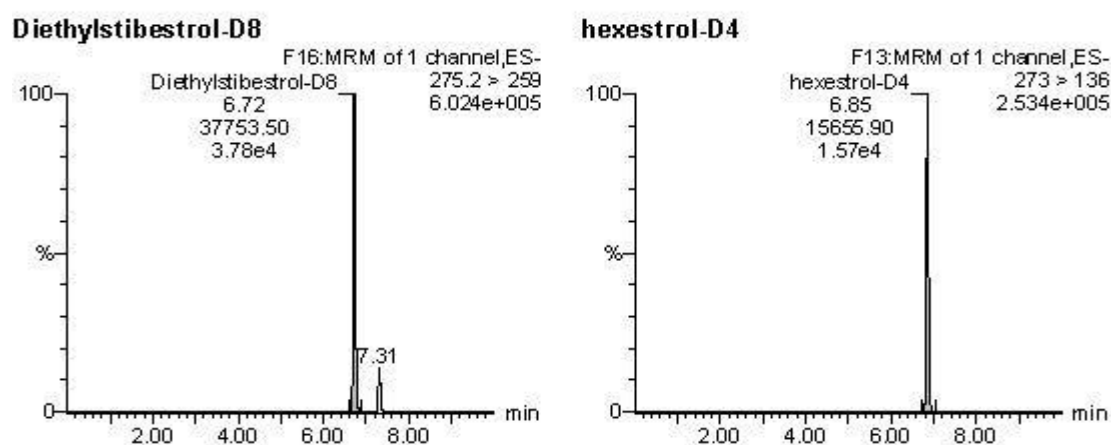


图3 样品质量色谱图

6.3 标准曲线

按方法条件设置仪器参数，将空白样品加标，按照方法进行前处理。

制得一系列质量浓度的标准样品（0.500 $\mu\text{g/kg}$ ，1.00 $\mu\text{g/kg}$ ，2.00 $\mu\text{g/kg}$ ，5.00 $\mu\text{g/kg}$ ，10.0 $\mu\text{g/kg}$ ，20.0 $\mu\text{g/kg}$ ），经前处理，制得终浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液，待仪器稳定后，将处理后得到的样液进行上机测定，绘制标准曲线。

配制一系列浓度的磺胺类标准样品溶液（1.00 $\mu\text{g/L}$ ，5.00 $\mu\text{g/L}$ ，10.0 $\mu\text{g/L}$ ，50.0 $\mu\text{g/L}$ ，100 $\mu\text{g/L}$ ），待仪器稳定后，进行上机测定，绘制标准曲线，磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺二甲异噁唑、磺胺噻唑、磺胺二甲异嘧啶、磺胺吡啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺甲噻二唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺苯吡唑、磺胺苯酰、磺胺氯吡嗪相关系数分别为 $r=0.99994$ ， $r=0.9994$ ， $r=0.99990$ ， $r=0.9995$ ， $r=0.9998$ ， $r=0.9998$ ， $r=0.9996$ ， $r=0.9998$ ， $r=0.9994$ ， $r=0.99997$ ， $r=0.9997$ ， $r=0.998$ ， $r=0.9998$ ， $r=0.9994$ ， $r=0.99991$ ， $r=0.9991$ ， $r=0.9991$ ， $r=0.9993$ ， $r=0.998$ ；

6.4 方法回收率和精密度

以空白鱼肉样为基质，进行加标回收试验，加标浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 、2.00 $\mu\text{g/kg}$ 、4.00 $\mu\text{g/kg}$ 、10.00 $\mu\text{g/kg}$ 。将上述加标样品和空白样品按方法进行前处理，上机测试。分别计算不同浓度样品的平均值、平均回收率和相对标准偏差，实验结果记录表见表 4-表 7。

表 4：鱼基质中浓度 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/ %
1	杀虫脒（克死螨）	0.865	0.785	0.773	0.805	0.886	0.851	0.828	82.8	5.6
2	呋喃丹（克百威）	1.00	1.02	1.06	1.03	0.992	1.02	1.02	102.1	2.3
3	西马特罗	1.02	1.02	1.06	1.06	1.01	1.05	1.04	103.7	2.2
4	沙丁胺醇	0.921	0.975	0.953	0.91	1.01	0.939	0.952	95.2	4.0
5	克伦特罗	0.933	0.969	0.935	0.89	0.971	0.944	0.940	94.0	3.2
6	氨苯砜	1.01	1.06	1.15	1.12	1.08	1.07	1.08	107.9	4.4
7	氯丙嗪	0.859	0.924	0.933	0.866	0.954	0.942	0.913	91.3	4.4
8	安眠酮	1.01	1.05	1.09	1.07	1.03	1.08	1.05	105.4	2.8
9	去甲雄三烯醇酮	0.953	1.04	1.06	0.975	0.988	1.04	1.01	100.8	4.1

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
10	甲基睾丸酮	1.01	0.995	1.10	1.01	0.967	1.05	1.02	102.1	4.4
11	丙酸睾酮	0.963	1.11	1.04	1.16	0.922	1.07	1.04	104.3	8.4
12	苯丙酸诺龙	0.959	1.16	0.959	1.07	0.953	1.04	1.02	102.3	8.0
13	氨苄西林	1.08	0.978	1.07	1.01	0.975	1.01	1.02	102.0	4.4
14	硝呋烯腙	0.877	1.03	0.958	1.02	0.801	1.05	0.955	95.5	10.2
16	氯唑西林	0.979	0.932	0.975	0.94	0.943	0.924	0.949	94.9	2.4
18	普鲁卡因青霉素	0.997	1.02	1.04	1.12	1.04	1.05	1.04	104.3	4.0
19	双氯青霉素	0.985	0.941	0.912	0.957	0.914	0.914	0.937	93.7	3.2
20	苄星青霉素	0.979	0.927	0.962	0.982	0.898	0.995	0.957	95.7	3.9
21	醋酸甲地孕酮	1.01	1.05	1.10	1.07	0.957	1.04	1.04	103.8	4.9
22	醋酸美仑孕酮	0.969	1.03	1.06	1.02	0.966	1.01	1.01	101.0	3.6
23	红霉素	1.10	1.10	1.13	1.10	1.03	1.10	1.09	109.4	3.1
24	苯甲酸雌二醇	0.916	1.13	1.05	0.958	1.04	1.09	1.03	103.1	7.8
25	己烯雌酚	0.837	0.882	0.842	0.765	0.828	0.886	0.840	84.0	5.2
26	双烯雌酚	0.860	0.845	0.865	0.770	0.860	0.962	0.801	86.0	7.1
27	己烷雌酚	0.948	0.806	0.886	0.710	0.723	0.735	0.898	80.1	12.2
28	α -玉米赤霉烯醇	0.877	1.05	1.05	1.08	1.11	0.728	0.981	98.1	15.0
29	β -玉米赤霉烯醇	0.836	1.04	0.933	1.06	0.929	0.730	0.921	92.1	13.5

表 5：鱼基质中浓度 2.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
15	阿莫西林	1.89	1.93	1.91	2.05	2.09	1.80	1.94	97.2	5.5
17	苯唑西林	2.39	1.83	2.04	2.30	2.20	1.72	2.08	103.9	12.7
19	双氯青霉素	1.96	1.97	1.98	2.01	1.88	2.04	1.97	98.6	2.7
23	红霉素	1.94	1.93	2.04	2.05	1.92	2.05	1.99	99.4	3.3
24	苯甲酸雌二醇	1.93	1.88	2.02	1.98	1.69	2.10	1.93	96.6	7.3

表 6：鱼基质中浓度 4.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	4.07	4.04	4.10	4.25	3.98	4.03	4.08	101.9	2.3
2	呋喃丹（克百威）	3.99	4.04	4.00	4.02	4.06	4.07	4.03	100.8	0.8
3	西马特罗	4.08	4.10	4.01	4.03	4.08	4.11	4.07	101.7	0.9
4	沙丁胺醇	3.89	3.87	3.85	3.83	3.86	3.90	3.87	96.6	0.6
5	克伦特罗	3.70	3.79	3.67	3.64	3.61	3.65	3.67	91.9	1.7
6	氨苯砜	3.96	3.87	3.95	3.91	4.02	3.94	3.94	98.5	1.2
7	氯丙嗪	3.97	3.67	3.86	3.83	3.80	3.82	3.83	95.6	2.5
8	安眠酮	3.95	3.99	4.09	4.03	4.10	4.00	4.03	100.7	1.5
9	去甲雄三烯醇酮	4.05	3.98	3.90	3.92	3.91	3.85	3.93	98.3	1.8
10	甲基睾丸酮	3.84	3.90	3.94	3.92	3.89	3.81	3.88	97.1	1.2
11	丙酸睾酮	3.79	3.57	3.46	3.37	3.54	3.66	3.57	89.2	4.1
12	苯丙酸诺龙	3.60	3.49	3.40	3.50	3.80	3.39	3.53	88.2	4.3
13	氨苄西林	3.91	3.78	3.96	3.84	3.93	3.84	3.88	97.0	1.7
14	硝呋烯腙	3.76	3.53	3.30	3.35	3.87	3.67	3.58	89.5	6.3
15	阿莫西林	3.86	3.98	3.85	3.82	3.80	3.70	3.83	95.8	2.3
16	氯唑西林	4.22	3.77	3.95	3.63	3.93	4.09	3.93	98.3	5.4
17	苯唑西林	4.39	4.57	4.23	3.76	4.05	4.01	4.17	104.2	7.0
18	普鲁卡因青霉素	4.06	4.04	4.00	4.00	4.04	3.99	4.02	100.5	0.7
19	双氯青霉素	4.16	4.01	3.95	4.03	4.27	4.27	4.11	102.9	3.3
20	苄星青霉素	4.11	4.15	4.02	4.04	4.21	4.16	4.12	102.9	1.8
21	醋酸甲地孕酮	3.94	3.90	3.91	3.94	3.96	3.87	3.92	98.0	0.9
22	醋酸美仑孕酮	3.83	3.79	3.89	3.84	3.84	3.85	3.84	96.0	0.8

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
23	红霉素	3.68	3.72	3.71	3.68	3.65	3.65	3.68	92.1	0.8
24	苯甲酸雌二醇	3.57	3.52	3.02	3.16	3.66	3.39	3.39	84.6	7.3
25	己烯雌酚	3.97	4.09	3.84	3.94	4.07	3.77	3.95	98.7	3.1
26	双烯雌酚	4.10	3.89	3.93	3.84	4.06	3.99	3.97	99.2	2.5
27	己烷雌酚	3.95	3.82	3.90	3.90	3.91	4.10	3.93	98.3	2.4
28	α -玉米赤霉烯醇	3.69	3.80	4.00	4.18	3.79	3.76	3.87	96.7	4.8
29	β -玉米赤霉烯醇	3.95	3.77	4.04	4.08	3.72	3.78	3.89	97.2	4.0

表 7：鱼基质中浓度 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	12.5	11.5	11.2	11.3	11.3	11.2	11.5	114.9	4.5
2	呋喃丹（克百威）	10.6	11.0	11.1	10.6	10.4	11.1	10.8	108.0	2.8
3	西马特罗	10.6	11.0	10.8	10.6	10.5	10.8	10.7	107.1	1.8
4	沙丁胺醇	9.39	9.54	9.32	9.45	9.56	9.65	9.48	94.8	1.3
5	克伦特罗	8.99	8.77	8.70	9.00	8.62	8.58	8.78	87.8	2.1
6	氨苯砜	10.7	10.9	11.0	10.6	10.3	11.0	10.7	107.4	2.6
7	氯丙嗪	9.63	9.71	9.30	9.54	9.33	9.88	9.56	95.6	2.3
8	安眠酮	10.9	10.8	11.2	10.8	10.4	11.2	10.9	109.1	2.7
9	去甲雄三烯醇酮	10.1	10.7	10.5	10.6	10.3	10.7	10.5	105.0	2.2
10	甲基睾丸酮	10.4	10.9	11.0	10.4	10.1	10.9	10.6	106.2	3.3
11	丙酸睾酮	10.4	11.2	10.9	9.90	9.26	11.2	10.5	104.9	7.5
12	苯丙酸诺龙	11.0	11.0	11.3	11.2	9.87	10.9	10.9	108.9	4.7
13	氨苄西林	10.1	10.2	10.5	9.77	10.0	10.4	10.1	101.5	2.5
14	硝呋烯腙	11.0	10.9	10.6	9.68	9.15	10.8	10.3	103.5	7.3
15	阿莫西林	9.59	9.82	9.85	9.41	9.56	9.51	9.62	96.2	1.8
16	氯唑西林	10.2	10.2	10.2	10.0	10.0	10.4	10.2	101.6	1.5
17	苯唑西林	9.90	10.2	10.8	10.5	10.1	10.5	10.3	103.3	3.2
18	普鲁卡因青霉素	11.0	11.0	11.0	10.6	10.5	11.0	10.9	108.6	2.1
19	双氯青霉素	9.64	10.4	10.5	10.1	10.1	10.6	10.2	102.0	3.4
20	苄星青霉素	10.1	10.1	10.2	10.2	9.94	10.3	10.1	101.3	1.1
21	醋酸甲地孕酮	10.3	11.1	11.0	10.5	10.3	11.2	10.7	107.1	3.9
22	醋酸美仑孕酮	10.3	10.7	10.6	10.2	10.1	10.6	10.4	104.1	2.6
23	红霉素	9.07	9.60	9.56	9.09	8.7	9.71	9.29	92.9	4.1
24	苯甲酸雌二醇	10.8	9.83	10.3	10.7	9.57	11.0	10.4	103.7	5.5
25	己烯雌酚	9.69	9.42	8.99	10.2	9.54	9.16	9.50	95.0	4.4
26	双烯雌酚	11.0	9.46	10.2	10.2	10.3	9.20	10.1	100.6	6.4
27	己烷雌酚	9.31	8.88	9.75	9.48	8.20	9.29	9.15	91.5	6.0
28	α -玉米赤霉烯醇	10.3	11.3	11.6	11.6	10.9	10.8	11.1	111.0	4.4
29	β -玉米赤霉烯醇	10.5	11.0	10.0	9.96	9.92	9.69	10.2	101.8	4.8

结果表明：

在鱼肉基质中，1.00 $\mu\text{g/kg}$ 、2.00 $\mu\text{g/kg}$ 、4.00 $\mu\text{g/kg}$ 、10.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度，各种药物的平均回收率在 82.8%-114.9%之间，相对标准偏差在 0.6%-15.0%之间。其精密度和回收率见表 8。

表 8 鱼肉基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	鱼		项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	鱼	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
杀虫脒（克死	1	82.8	5.6	氯唑西林	1	94.9	2.4

项目	加标浓度 μg/kg	鱼		项目	加标浓度 μg/kg	鱼	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
螨)	4	101.9	2.3		4	98.3	5.4
	10	114.9	4.5		10	101.6	1.5
呋喃丹(克百威)	1	102.1	2.3	苯唑西林	2	103.9	12.7
	4	100.8	0.8		4	104.2	7.0
	10	108.0	2.8		10	103.3	3.2
西马特罗	1	103.7	2.2	普鲁卡因青霉素	1	104.3	4.0
	4	101.7	0.9		4	100.5	0.7
	10	107.1	1.8		10	108.6	2.1
沙丁胺醇	1	95.2	4.0	双氯青霉素	1	93.7	3.2
	4	96.6	0.6		4	102.9	3.3
	10	94.8	1.3		10	102.0	3.4
克伦特罗	1	94.0	3.2	苄星青霉素 G	1	95.7	3.9
	4	91.9	1.7		4	102.9	1.8
	10	87.8	2.1		10	101.3	1.1
氨苯砜	1	107.9	4.4	醋酸甲地孕酮	1	103.8	4.9
	4	98.5	1.2		4	98.0	0.9
	10	107.4	2.6		10	107.1	3.9
氯丙嗪	1	91.3	4.4	醋酸美仑孕酮	1	101.0	3.6
	4	95.6	2.5		4	96.0	0.8
	10	95.6	2.3		10	104.1	2.6
安眠酮	1	105.4	2.8	红霉素	1	109.4	3.1
	4	100.7	1.5		4	92.1	0.8
	10	109.1	2.7		10	92.9	4.1
去甲雄三烯醇酮	1	100.8	4.1	苯甲酸雌二醇	1	103.1	7.8
	4	98.3	1.8		4	84.6	7.3
	10	105.0	2.2		10	103.7	5.5
甲基睾丸酮	1	102.1	4.4	己烯雌酚	1	84.0	5.2
	4	97.1	1.2		4	98.7	3.1
	10	106.2	3.3		10	95.0	4.4
丙酸睾酮	1	104.3	8.4	双烯雌酚	1	86.0	7.1
	4	89.2	4.1		4	99.2	2.5
	10	104.9	7.5		10	100.6	6.4
苯丙酸诺龙	1	102.3	8.0	己烷雌酚	1	80.1	12.2
	4	88.2	4.3		4	98.3	2.4
	10	108.9	4.7		10	91.5	6.0
氨苄西林	1	102.0	4.4	α-玉米赤霉烯醇	1	98.1	15.0
	4	97.0	1.7		4	96.7	4.8
	10	101.5	2.5		10	111.0	4.4

项目	加标浓度 μg/kg	鱼		项目	加标浓度 μg/kg	鱼	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
硝呋烯腙	1	95.5	10.2	β-玉米赤霉烯醇	1	92.1	13.5
	4	89.5	6.3		4	97.2	4.0
	10	103.5	7.3		10	101.8	4.8
阿莫西林	2	97.2	5.5	-	-	-	-
	4	95.8	2.3		-	-	-
	10	96.2	1.8		-	-	-

6.5 方法检出限确定

取空白鱼肉样品，按照方法全过程进行前处理和测定，根据 GB/T 27417-2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》确认方法的检出限（LOD）的方法。

采用信噪比法评估检出限，根据 3 倍信噪比确定该方法各项目的检出限。添加浓度为 1.00 μg/kg，可计算出杀虫脒（克死螨）、呋喃丹（克百威、西马特罗、沙丁胺醇、克伦特罗、氨苯砜、氯丙嗪、安眠酮、去甲雄三烯醇酮、甲基睾酮、丙酸睾酮、苯丙酸诺龙、氨苄西林、硝呋烯腙、阿莫西林、氯唑西林、苯唑西林、普鲁卡因青霉素、双氯青霉素、苄青霉素、醋酸甲地孕酮、醋酸美仑孕酮、红霉素、苯甲酸雌二醇、己烯雌酚、双烯雌酚、己烷雌酚、α-玉米赤霉烯醇、β-玉米赤霉烯醇的检出限分别为 0.139 μg/kg、0.131 μg/kg、0.126 μg/kg、0.130 μg/kg、0.129 μg/kg、0.141 μg/kg、0.186 μg/kg、0.139 μg/kg、0.159 μg/kg、0.153 μg/kg、0.265 μg/kg、0.345 μg/kg、0.148 μg/kg、0.350 μg/kg、0.157 μg/kg、0.109 μg/kg、0.499 μg/kg、0.121 μg/kg、0.210 μg/kg、0.116 μg/kg、0.175 μg/kg、0.172 μg/kg、0.182 μg/kg、0.349 μg/kg、0.156 μg/kg、0.176 μg/kg、0.469 μg/kg、0.443 μg/kg、0.525 μg/kg。

采用空白标准偏差法评估检出限，即通过分析大量的样品空白或加入最低可接受浓度的样品空白来确定方法的检出限（LOD）。本方法采用加入最低可接受浓度的样品空白来确定方法的检出限（LOD），独立测试次数不少于 10 次，计算出检测结果的标准偏差，确定该方法各项目的检出限。添加浓度为 0.500 μg/kg，可计算出杀虫脒（克死螨）、呋喃丹（克百威）、西马特罗、沙丁胺醇、克伦特罗、氨苯砜、氯丙嗪、安眠酮、去甲雄三烯醇酮、甲基睾酮、丙酸睾酮、苯丙酸诺龙、氨苄西林、硝呋烯腙、阿莫西林、氯唑西林、苯唑西林、普鲁卡因青霉素、双氯青霉素、苄青霉素、醋酸甲地孕酮、醋酸美仑孕酮、红霉素、苯甲酸雌二醇、己烯雌酚、双烯雌酚、己烷雌酚、α-玉米赤霉烯醇、β-玉米赤霉烯醇的检出限分别为 0.553 μg/kg、0.631 μg/kg、0.626 μg/kg、0.630 μg/kg、0.629 μg/kg、0.641 μg/kg、0.686 μg/kg、0.639 μg/kg、0.659 μg/kg、0.653 μg/kg、0.765 μg/kg、0.871 μg/kg、0.648 μg/kg、0.850 μg/kg、1.04 μg/kg、0.578 μg/kg、0.937 μg/kg、0.634 μg/kg、

0.710 µg/kg、0.616 µg/kg、0.675 µg/kg、0.672 µg/kg、0.682 µg/kg、0.977 µg/kg、0.589 µg/kg、0.603 µg/kg、0.914 µg/kg、0.957 µg/kg、1.03 µg/kg。

在农业农村部公告第 316 号-4-2020 中呋喃丹（克百威）和杀虫脒（克死螨）检出限分别为 2.5µg/kg 和 2.5µg/kg。GB 31656.4-2021 中氯丙嗪定量限 1.0ug/kg。GB 31656.12 -2021 中阿莫西林检出限 10ug/kg、氨苄西林、青霉素 G、苯唑西林、氯唑西林、双氯西林检出限 2ug/kg。DB 34/T 1766-2012 中硝呋烯腙检出限 5ug/kg。GB 31660.1-2019 中红霉素检出限 2.0ug/kg。SN/T 3235-2012 中己烯雌酚、双烯雌酚、己烷雌酚的检出限均为 1ug/kg；甲基睾丸酮、丙酸睾丸酮、β-玉米赤霉烯醇的检出限均为 1ug/kg。GB/T 21981-2008 中去甲雄三烯醇酮、醋酸甲地孕酮、醋酸美仑孕酮检出限均为 1.0 ug/kg。GB 29706-2013 中氨苯砒定量限为 0.5ug/kg。GB 31656.5-2021 中安眠酮定量限为 0.5ug/kg。

本方法所得检出限低于国标方法中项目检出限或与国标方法中各项目检出限相近，为了更好地与国标方法衔接，且依据空白标准偏差法评估检出限的计算结果，规定本方法的检出限为下表：

表9 方法检出限

序号	类别	化合物	检出限 µg/kg	序号	类别	化合物	检出限 µg/kg
1	抗生素类	阿莫西林	2	16	杀虫类	杀虫脒	1
2		氨苄西林	1	17		呋喃丹	1
3		苄青霉素	1	18	硝呋烯腙	硝呋烯腙	1
4		双氯青霉素	2	19	雄性激素类	去甲雄三烯醇酮	1
5		氯唑西林	1	20		甲基睾丸酮	1
6		苯唑西林	2	21		丙酸睾丸酮	1
7		普鲁卡因青霉素	1	22		苯丙酸诺龙	1
8		红霉素	1	23	孕激素类	醋酸甲地孕酮	1
9		氨苯砒	1	24		醋酸美仑孕酮	1
10	兴奋剂类	西马特罗	1	25	雌性激素类	苯甲酸雌二醇	2
11		沙丁胺醇	1	26		己烯雌酚	1
12		克伦特罗	1	27		己二烯雌酚	1
13	催眠镇静类	地西洋	1	28		己烷雌酚	1
14		氯丙嗪	1	29	具雌激素作用类	α玉米赤霉醇	1
15		安眠酮	1	30		β玉米赤霉醇	1

6.6 贝虾蟹三种基质方法验证

本实验所使用的鱼肉基质为草鱼基质；贝类基质为元贝基质；虾类基质为基围虾。

分别以贝、虾和蟹三种空白样品为基质，进行加标回收试验。加标浓度分别为 1.00 µg/kg、2.00 µg/kg、4.00 µg/kg、10.00 µg/kg。每个样品每个浓度梯度 6 平行，将上述加标样品和空白样品按方法进行前处理，上机测试。分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差（RSD）、平均回收率，实验结果记录表见表 10-表 21。

表 10：贝基质浓度 1.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	1.09	1.07	1.07	0.937	0.988	1.03	1.03	103.0	5.6
2	呋喃丹（克百威）	1.04	0.987	1.06	0.967	0.987	1.02	1.01	101.1	3.6
3	西马特罗及其盐	1.10	0.979	1.01	0.958	0.998	1.14	1.03	102.9	6.9
4	沙丁胺醇及其盐	0.986	0.995	0.997	0.988	0.983	1.19	1.02	102.3	8.0
5	克伦特罗及其盐	0.997	0.963	0.975	0.955	0.951	1.10	0.990	99.0	5.6
6	氨苯砜	1.09	1.14	1.12	0.963	1.11	1.19	1.10	110.0	6.9
7	氯丙嗪	0.955	1.00	1.02	1.01	0.975	1.19	1.03	102.5	8.1
8	安眠酮	1.05	1.05	1.08	0.962	1.01	1.01	1.03	102.6	4.1
9	去甲雄三烯醇酮	1.01	0.98	0.988	0.957	0.87	1.01	0.969	96.9	5.4
10	甲基睾酮	0.93	0.967	1.07	0.898	0.956	1.02	0.974	97.4	6.4
11	丙酸睾酮	0.914	1.11	0.975	0.944	1.05	1.09	1.01	101.5	8.0
12	苯丙酸诺龙	0.96	1.01	0.939	0.739	0.926	1.15	0.953	95.3	13.8
13	氨苄西林	0.768	1.03	0.965	1.05	1.14	1.14	1.02	101.5	13.6
14	硝呋烯腙	1.01	0.966	1.05	0.981	0.992	1.03	1.01	100.6	3.2
16	氯唑西林	0.705	1.09	1.02	0.937	0.907	1.03	0.949	94.9	14.5
18	普鲁卡因青霉素	1.01	1.02	1.10	1.03	1.04	1.07	1.04	104.4	3.0
21	醋酸甲地孕酮	0.974	0.951	1.01	0.919	0.983	1.05	0.981	98.1	4.7
20	苄青霉素	0.750	0.714	0.765	0.798	0.820	0.772	0.770	77.0	4.8
22	醋酸美仑孕酮	0.974	0.943	1.00	0.903	0.926	1.06	0.968	96.8	5.9
23	红霉素	0.827	0.925	0.998	0.845	0.840	1.00	0.906	90.6	8.9
28	α-玉米赤霉烯醇	1.13	0.818	0.84	1.12	1.11	1.01	1.00	100.4	14.2
29	β-玉米赤霉烯醇	1.13	1.01	1.10	1.07	1.13	1.14	1.10	109.9	4.5

表 11：贝基质浓度 2.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
2	呋喃丹（克百威）	2.01	2.02	2.07	2.08	2.10	2.09	2.06	103.1	1.9
15	阿莫西林	1.84	1.53	1.87	1.68	1.58	1.69	1.70	85.0	8.0
17	苯唑西林	1.60	1.75	1.85	2.00	1.71	1.44	1.72	86.2	11.3
19	双氯青霉素	1.87	1.70	1.81	1.87	1.68	1.66	1.76	88.2	5.5
20	苄青霉素	1.69	1.48	1.58	1.90	1.58	1.74	1.66	83.1	8.8
23	红霉素	1.79	1.88	1.64	1.89	1.85	1.50	1.76	87.9	8.9
24	苯甲酸雌二醇	1.62	1.56	1.87	1.58	1.74	1.94	1.72	85.9	9.3
25	己烯雌酚	1.90	2.04	2.19	1.59	1.69	1.96	1.90	94.8	11.8
26	双烯雌酚	1.97	1.88	2.00	2.33	2.24	2.29	2.12	106.0	9.1
27	己烷雌酚	2.04	1.98	2.10	2.42	2.38	2.59	2.25	112.5	10.8

表 12：贝基质浓度 4.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	4.09	3.95	3.83	3.91	3.68	3.81	3.88	97.0	3.5
2	呋喃丹（克百威）	4.05	3.98	3.95	4.10	3.71	3.81	3.93	98.3	3.7
3	西马特罗	4.13	4.03	3.89	4.13	3.89	4.17	4.04	100.9	3.1
4	沙丁胺醇	4.01	4.09	4.09	4.07	4.09	4.03	4.06	101.6	0.9
5	克伦特罗	4.15	3.97	4.00	4.13	4.01	3.80	4.01	100.3	3.1
6	氨苯砜	4.80	4.36	4.77	4.86	4.82	4.22	4.64	115.9	5.9
7	氯丙嗪	3.89	3.97	4.07	3.99	3.86	3.88	3.94	98.6	2.1
8	安眠酮	4.18	4.09	4.01	4.26	3.75	3.87	4.03	100.6	4.7
9	去甲雄三烯醇酮	4.15	3.88	4.05	4.20	3.98	4.10	4.06	101.5	2.9
10	甲基睾九酮	4.16	4.17	4.09	4.30	3.94	3.93	4.10	102.4	3.5
11	丙酸睾酮	4.59	3.96	4.17	4.52	4.43	4.15	4.30	107.5	5.8
12	苯丙酸诺龙	4.40	4.37	4.02	4.16	3.79	4.45	4.20	105.0	6.2
13	氨苄西林	2.91	2.87	3.66	3.21	3.45	2.73	3.14	78.4	11.7
14	硝呋烯腙	4.16	4.04	3.96	4.25	4.00	4.03	4.07	101.8	2.7
15	阿莫西林	3.08	2.90	3.57	3.64	3.93	3.87	3.50	87.5	12.1
16	氯唑西林	2.65	2.62	3.48	3.35	3.36	2.91	3.06	76.6	12.5
17	苯唑西林	3.35	3.33	3.85	3.47	3.68	2.71	3.40	85.0	11.6
18	普鲁卡因青霉素	4.42	4.49	4.63	4.76	4.54	4.45	4.55	113.7	2.8
19	双氯青霉素	3.48	3.53	3.59	3.90	3.63	3.30	3.57	89.3	5.5
20	苄青霉素	2.43	2.35	3.11	2.98	3.02	2.95	2.81	70.2	11.6
21	醋酸甲地孕酮	4.36	4.23	4.19	4.50	4.04	4.00	4.22	105.5	4.5
22	醋酸美仑孕酮	4.46	4.18	4.17	4.70	4.10	4.21	4.30	107.5	5.3
23	红霉素	3.93	3.38	3.66	3.83	3.41	3.39	3.60	90.0	6.7
24	苯甲酸雌二醇	3.12	2.82	2.91	2.99	3.68	4.04	3.26	81.5	14.9
25	己烯雌酚	3.73	2.78	2.84	3.35	3.33	3.38	3.23	80.9	11.2
26	双烯雌酚	3.65	2.81	2.72	3.08	3.19	3.29	3.12	78.1	10.8
27	己烷雌酚	3.98	2.89	3.14	3.34	3.22	3.51	3.35	83.6	11.1
28	α-玉米赤霉烯醇	4.03	2.82	2.84	3.12	3.11	3.01	3.15	78.8	14.2
29	β-玉米赤霉烯醇	4.00	3.01	3.10	3.07	3.13	3.14	3.24	81.1	11.4

表 13：贝基质浓度 10.0 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	8.97	10.1	9.61	9.63	10.5	9.88	9.77	97.7	5.2
2	呋喃丹（克百威）	9.32	10.0	9.92	9.52	10.2	9.97	9.82	98.2	3.4
3	西马特罗	9.47	9.79	9.67	9.74	10.1	9.85	9.78	97.8	2.3
4	沙丁胺醇	9.63	10.6	9.67	10.2	10.5	10.2	10.2	101.5	4.2
5	克伦特罗	10.5	10.6	10.5	10.0	10.4	10.4	10.4	104.0	1.9
6	氨苯砜	10.8	9.65	9.91	10.7	12.0	10.8	10.6	106.4	7.6
7	氯丙嗪	9.38	10.5	9.61	10.4	10.5	10.1	10.1	100.8	4.8
8	安眠酮	9.60	10.4	10.1	9.63	10.3	10.1	10.0	100.1	3.4
9	去甲雄三烯醇酮	9.83	10.3	10.4	9.54	9.95	9.73	9.95	99.5	3.3
10	甲基睾九酮	10.3	10.4	10.6	9.55	9.91	10.2	10.2	101.7	3.7
11	丙酸睾酮	10.2	8.89	10.4	8.40	9.56	8.49	9.33	93.3	9.3
12	苯丙酸诺龙	9.75	8.00	10.0	7.34	9.46	7.54	8.69	86.9	13.8
13	氨苄西林	10.5	9.67	10.2	10.3	11.7	10.5	10.5	104.9	6.5
14	硝呋烯腙	9.85	10.2	10.4	9.97	10.7	10.2	10.2	102.2	3.0
15	阿莫西林	10.6	9.87	10.4	10.3	10.9	10.1	10.4	103.6	3.4
16	氯唑西林	10.5	9.94	10.0	11.4	11.9	11.5	10.9	108.9	7.7
17	苯唑西林	10.5	9.83	9.35	11.8	12.7	11.6	11.0	109.7	11.7

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
18	普鲁卡因青霉素	10.7	9.83	9.97	10.7	11.3	10.6	10.5	105.1	5.0
19	双氯青霉素	8.14	9.26	9.33	9.84	10.8	9.98	9.55	95.5	9.2
20	苄青霉素	11.5	10.3	9.82	12.2	13.0	12.1	11.5	115.0	10.5
21	醋酸甲地孕酮	10.2	10.2	11.0	9.41	10.0	9.70	10.1	100.9	5.2
22	醋酸美仑孕酮	10.5	10.2	11.2	9.22	10.2	9.77	10.2	101.9	6.6
23	红霉素	9.19	10.4	10.4	9.68	10.3	9.92	9.99	99.9	4.9
24	苯甲酸雌二醇	10.8	11.5	11.2	9.87	11.4	11.2	11.0	109.9	5.6
25	己烯雌酚	8.82	10.71	9.29	10.00	9.79	7.93	9.42	94.2	10.3
26	双烯雌酚	7.00	7.68	8.06	7.10	8.47	5.48	7.30	73.0	14.4
27	己烷雌酚	6.25	6.94	8.11	7.33	8.00	8.99	7.60	76.0	12.8
28	α -玉米赤霉烯醇	8.71	8.94	8.17	7.53	9.53	10.6	8.91	89.1	12.0
29	β -玉米赤霉烯醇	7.72	11.0	9.87	9.81	10.3	11.1	9.98	99.8	12.4

表 14：虾基质浓度 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	1.04	1.03	1.00	1.03	1.01	0.98	1.01	101.2	2.1
3	西马特罗	1.09	1.07	1.07	1.08	1.03	1.10	1.07	107.2	2.4
4	沙丁胺醇	1.17	1.14	1.13	1.19	1.03	1.17	1.14	113.8	5.2
5	克伦特罗	1.20	1.10	1.13	1.22	1.07	1.22	1.16	115.7	5.5
6	氨苯矾	1.25	1.13	1.28	1.22	1.17	1.15	1.20	120.0	4.9
7	氯丙嗪	1.10	1.10	1.06	1.10	1.04	1.09	1.08	108.0	2.5
8	安眠酮	1.01	0.99	0.99	1.05	1.04	1.04	1.02	101.9	2.9
9	去甲雄三烯醇酮	0.93	0.83	0.82	0.89	0.88	0.93	0.88	88.0	5.0
10	甲基睾九酮	1.07	0.97	1.04	1.10	1.08	1.04	1.05	105.0	4.6
11	丙酸睾酮	1.04	1.04	1.06	1.10	1.02	1.15	1.07	106.8	4.5
12	苯丙酸诺龙	1.21	1.02	1.07	1.22	0.91	1.19	1.10	110.3	11.1
13	氨苄西林	1.12	1.22	0.95	0.98	0.82	1.08	1.03	102.7	13.8
14	硝呋烯腙	1.21	1.19	0.98	1.22	0.93	1.19	1.12	112.0	11.5
18	普鲁卡因青霉素	1.13	1.00	1.05	1.13	1.05	1.14	1.08	108.4	5.3
21	醋酸甲地孕酮	1.04	0.94	1.00	1.10	1.06	1.05	1.03	103.3	5.2
22	醋酸美仑孕酮	1.03	0.95	1.02	1.08	1.04	1.03	1.02	102.4	4.4
25	己烯雌酚	0.905	0.904	1.06	1.05	1.16	1.14	1.04	103.6	10.7
26	双烯雌酚	0.855	0.799	1.13	0.949	1.10	1.12	0.991	99.1	14.5
27	己烷雌酚	0.803	0.857	1.12	1.16	1.09	1.11	1.02	102.4	14.9
28	α -玉米赤霉烯醇	0.972	0.898	1.19	0.897	1.12	1.08	1.03	102.6	11.8
29	β -玉米赤霉烯醇	0.855	0.909	1.06	0.903	0.98	1.01	0.951	95.1	7.9

表 15：虾基质浓度 2.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
2	呋喃丹（克百威）	2.11	1.60	2.04	2.20	1.74	1.62	1.89	94.3	13.8
15	阿莫西林	1.55	1.66	2.06	1.74	1.59	2.09	1.78	89.1	13.3
16	氯唑西林	1.85	1.77	2.18	2.14	1.64	2.03	1.93	96.6	11.2
17	苯唑西林	1.34	1.64	1.43	1.35	1.34	1.40	1.42	70.9	8.2
20	苄星青霉素	1.57	1.67	1.79	1.79	1.70	1.72	1.71	85.5	4.8
19	双氯青霉素	1.60	1.71	1.90	2.22	1.78	1.86	1.85	92.3	11.6

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
23	红霉素	1.64	2.07	1.78	2.03	1.77	1.68	1.83	91.4	9.7
24	苯甲酸雌二醇	2.07	1.84	1.40	1.89	2.18	2.04	1.90	95.2	14.5

表 16：虾基质浓度 4.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	3.63	3.69	3.62	3.61	3.58	3.76	3.65	91.2	1.8
2	呋喃丹（克百威）	3.38	3.73	3.42	3.34	3.41	3.52	3.47	86.7	4.1
3	西马特罗	3.35	3.98	3.57	3.18	3.42	3.67	3.53	88.2	7.9
4	沙丁胺醇	3.93	3.37	3.70	3.18	3.15	3.79	3.52	88.0	9.4
5	克伦特罗	4.10	3.19	4.31	3.02	3.08	3.70	3.57	89.2	15.5
6	氯苯酚	3.05	3.13	3.05	2.35	2.65	3.16	2.90	72.5	11.2
7	氯丙嗪	4.32	3.55	4.12	3.40	3.33	4.38	3.85	96.3	12.3
8	安眠酮	3.64	3.82	3.81	3.46	3.61	4.05	3.73	93.2	5.6
9	去甲雄三烯醇酮	3.08	3.43	3.31	3.05	2.95	3.31	3.19	79.7	5.9
10	甲基睾酮	3.59	3.50	3.79	3.46	3.49	3.86	3.61	90.4	4.7
11	丙酸睾酮	3.68	3.38	3.96	3.78	3.92	3.99	3.78	94.6	6.2
12	苯丙酸诺龙	3.29	3.01	4.20	4.18	4.22	3.75	3.77	94.3	13.8
13	氯苄西林	2.95	2.79	3.17	3.22	2.76	3.01	2.98	74.6	6.4
14	硝呋烯腙	3.40	3.67	3.52	3.25	3.27	3.59	3.45	86.2	5.0
15	阿莫西林	3.28	3.22	3.31	3.90	3.33	3.46	3.42	85.4	7.3
16	氯唑西林	2.81	2.97	3.40	2.49	3.09	3.66	3.07	76.8	13.7
17	苯唑西林	3.18	3.02	2.73	3.24	2.89	2.28	2.89	72.2	12.2
18	普鲁卡因青霉素	3.03	3.13	3.18	2.69	2.59	3.17	2.97	74.2	8.8
19	双氯青霉素	3.57	3.42	3.91	3.21	3.75	3.77	3.60	90.1	7.2
15	苄星青霉素	3.11	3.62	3.63	3.04	3.45	3.10	3.33	83.1	8.2
20	醋酸甲地孕酮	3.60	3.58	3.80	3.47	3.43	3.91	3.63	90.7	5.1
21	醋酸美仑孕酮	3.58	3.48	3.72	3.13	3.09	3.77	3.46	86.5	8.5
22	红霉素	3.01	2.87	2.84	2.86	2.47	3.71	2.96	74.0	13.9
23	苯甲酸雌二醇	3.67	3.28	3.38	4.47	3.12	4.05	3.66	91.5	14.0
25	己烯雌酚	3.76	3.37	3.59	4.01	3.35	3.30	3.56	89.1	7.9
26	双烯雌酚	3.65	2.74	3.43	3.45	3.32	3.09	3.28	82.0	9.7
27	己烷雌酚	3.87	2.96	4.06	4.28	3.83	3.68	3.78	94.5	11.9
28	α-玉米赤霉烯醇	3.45	2.77	3.27	3.59	3.39	3.22	3.28	82.0	8.6
29	β-玉米赤霉烯醇	3.48	3.08	3.40	3.72	3.42	3.39	3.41	85.3	6.0

表 17：虾基质浓度 10.0 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	9.93	10.94	10.61	11.24	11.16	10.35	10.7	107.0	4.7
2	呋喃丹（克百威）	10.13	10.82	10.59	11.23	11.01	10.38	10.7	106.9	3.8
3	西马特罗	10.84	11.08	11.51	11.51	11.53	10.58	11.2	111.7	3.6
4	沙丁胺醇	9.21	9.39	9.15	9.45	8.83	9.14	9.19	91.9	2.4
5	克伦特罗	9.74	8.69	8.65	9.21	8.42	8.65	8.89	88.9	5.5
6	氯苯酚	12.08	9.85	12.10	12.07	10.19	11.09	11.2	112.3	9.1
7	氯丙嗪	9.45	8.97	8.96	9.72	9.02	9.71	9.30	93.0	3.9
8	安眠酮	9.87	10.49	10.26	11.08	10.73	10.09	10.4	104.2	4.2
9	去甲雄三烯醇酮	8.50	9.25	8.95	10.68	9.22	9.47	9.34	93.4	7.8
10	甲基睾酮	9.73	10.21	9.96	10.91	10.04	9.49	10.1	100.6	4.8

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
11	丙酸睾酮	9.34	10.12	9.96	11.20	10.08	9.32	10.0	100.0	6.9
12	苯丙酸诺龙	8.98	10.70	10.05	11.89	9.43	8.04	9.84	98.4	13.7
13	氨苄西林	12.63	11.60	12.47	12.03	11.49	11.23	11.9	119.1	4.7
14	硝呋烯腙	10.68	11.24	11.22	11.66	11.22	10.47	11.1	110.8	3.9
15	阿莫西林	10.54	12.31	12.09	12.40	12.22	10.79	11.7	117.3	7.1
16	氯唑西林	12.06	12.15	11.23	12.46	11.96	9.82	11.6	116.1	8.3
17	苯唑西林	7.64	11.78	9.52	9.92	11.24	10.74	10.1	101.4	14.6
18	普鲁卡因青霉素	11.22	10.74	11.50	11.88	11.23	11.34	11.3	113.2	3.3
19	双氯青霉素	10.60	11.76	10.55	12.51	12.04	12.10	11.6	115.9	7.1
20	醋酸甲地孕酮	9.75	10.25	10.00	10.84	9.98	9.51	10.1	100.5	4.6
21	醋酸美仑孕酮	9.63	9.98	9.88	10.94	10.17	9.41	10.0	100.0	5.3
22	红霉素	10.13	10.91	10.20	11.49	11.62	11.64	11.0	110.0	6.4
23	苯甲酸雌二醇	10.48	11.44	11.10	8.89	9.86	12.94	10.78	107.8	12.9
25	己烯雌酚	8.63	8.69	11.62	10.16	11.60	9.83	10.09	100.9	13.1
26	双烯雌酚	8.87	8.59	11.99	10.86	12.06	10.14	10.42	104.2	14.4
27	己烷雌酚	8.63	8.67	11.20	9.56	11.49	10.12	9.94	99.4	12.3
28	α -玉米赤霉烯醇	9.29	8.91	10.93	10.97	11.71	9.68	10.25	102.5	10.8
29	β -玉米赤霉烯醇	9.59	9.27	10.81	10.66	11.90	9.93	10.36	103.6	9.3

表 18：蟹基质浓度 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位： $\mu\text{g/kg}$ ）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	1.00	0.942	0.967	0.963	0.935	0.915	0.954	95.4	3.2
2	呋喃丹（克百威）	0.984	0.941	0.969	0.952	0.934	0.949	0.955	95.5	1.9
3	西马特罗	0.969	1.01	0.992	1.00	0.980	0.978	0.988	98.8	1.5
4	沙丁胺醇	0.982	0.996	0.988	0.991	0.994	1.01	0.994	99.4	1.1
5	克伦特罗	0.986	0.972	0.985	0.969	0.981	0.971	0.977	97.7	0.8
6	氨苯砜	0.914	1.03	0.906	0.940	1.00	0.966	0.959	95.9	5.0
7	氯丙嗪	0.981	0.996	0.987	0.982	1.02	1.02	0.998	99.8	1.8
8	安眠酮	1.00	0.931	0.990	0.960	0.968	0.981	0.972	97.2	2.6
9	去甲雄三烯醇酮	0.983	1.00	0.950	1.04	1.07	0.996	1.01	100.7	4.3
10	甲基睾丸酮	1.02	0.993	1.02	1.04	1.01	1.01	1.01	101.3	1.5
11	丙酸睾酮	1.09	1.03	1.04	1.04	1.06	0.966	1.04	103.6	3.9
12	苯丙酸诺龙	1.12	1.01	1.16	1.08	1.08	1.05	1.08	108.0	5.0
13	氨苄西林	0.927	1.03	1.11	0.934	0.871	0.984	0.975	97.5	8.5
14	硝呋烯腙	0.995	0.903	0.976	0.979	0.999	1.02	0.978	97.8	4.0
16	氯唑西林	0.915	0.984	0.867	0.837	0.855	0.950	0.901	90.1	6.4
17	苯唑西林	0.808	0.914	0.906	1.00	0.830	0.838	0.883	88.3	8.2
18	普鲁卡因青霉素	0.951	1.01	0.955	0.954	0.984	0.969	0.970	97.0	2.3
20	苄青霉素	0.999	0.828	1.13	0.900	0.968	0.837	0.944	94.4	12.2
21	醋酸甲地孕酮	1.04	1.01	1.07	1.01	1.05	1.03	1.03	103.5	2.1
22	醋酸美仑孕酮	1.03	0.769	1.03	1.02	1.05	1.05	0.991	99.1	11.0
25	己烯雌酚	0.793	0.82	0.84	0.786	0.726	N.D.	0.793	79.3	5.5
26	双烯雌酚	0.786	0.777	0.905	0.722	0.742	N.D.	0.787	78.7	9.1
27	己烷雌酚	0.849	0.842	0.953	0.875	0.726	N.D.	0.849	84.9	9.6
28	α -玉米赤霉烯醇	0.911	0.84	1.058	0.888	0.857	N.D.	0.911	91.1	9.5
29	β -玉米赤霉烯醇	0.834	0.811	0.933	0.826	0.765	N.D.	0.834	83.4	7.4

表 19：蟹基质浓度 2.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	1.83	1.84	1.98	1.94	1.90	1.89	1.90	94.8	2.9
2	呋喃丹（克百威）	1.81	1.89	1.90	1.92	1.83	1.85	1.87	93.3	2.4
3	西马特罗	1.85	1.98	1.95	2.07	2.00	1.98	1.97	98.6	3.5
4	沙丁胺醇	2.10	1.95	1.96	1.99	1.92	1.90	1.97	98.5	3.7
5	克伦特罗	2.08	1.97	1.89	1.90	1.95	1.91	1.95	97.5	3.5
6	氨苯砜	2.17	1.81	2.09	2.16	2.13	2.11	2.08	103.9	6.6
7	氯丙嗪	2.00	1.86	1.90	1.98	1.92	1.87	1.92	96.0	3.0
8	安眠酮	1.90	1.94	1.89	1.95	1.87	1.90	1.91	95.3	1.5
9	去甲雄三烯醇酮	1.97	1.95	1.87	1.93	1.82	1.83	1.89	94.7	3.4
10	甲基睾丸酮	1.96	1.93	1.86	1.87	1.87	1.87	1.89	94.6	2.3
11	丙酸睾酮	2.11	1.90	1.76	1.69	1.68	1.64	1.80	89.9	9.9
12	苯丙酸诺龙	1.97	1.87	1.68	1.68	1.76	1.68	1.77	88.6	6.8
13	氨苄西林	2.12	2.04	2.10	1.90	2.08	2.20	2.07	103.6	4.9
14	硝呋烯腙	1.87	1.88	1.89	1.93	1.87	1.91	1.89	94.5	1.2
15	阿莫西林	2.01	1.89	1.88	1.95	1.79	1.77	1.88	94.1	4.9
16	氯唑西林	2.10	1.72	2.13	2.09	2.02	2.15	2.03	101.7	7.9
17	苯唑西林	2.18	1.96	2.06	2.09	1.92	1.95	2.03	101.3	5.0
18	普鲁卡因青霉素	2.09	1.86	2.01	2.05	2.01	2.03	2.01	100.5	3.9
19	双氯青霉素	2.02	1.81	1.88	1.91	1.81	1.71	1.86	92.8	5.7
20	苄青霉素	2.18	1.82	2.13	2.05	2.11	2.15	2.07	103.7	6.3
21	醋酸甲地孕酮	1.92	1.96	1.85	1.90	1.95	1.81	1.90	94.9	3.0
22	醋酸美仑孕酮	2.08	1.94	1.89	1.91	1.91	1.86	1.93	96.5	4.0
23	红霉素	1.81	1.97	1.63	1.73	1.70	1.66	1.75	87.4	7.1
25	己烯雌酚	2.06	2.42	2.18	2.24	2.27	N.D.	2.23	111.7	2.1
26	双烯雌酚	2.19	2.02	2.09	2.18	1.91	N.D.	2.08	103.9	6.5
27	己烷雌酚	2.20	2.15	2.32	2.21	2.07	N.D.	2.19	109.5	5.7
28	α-玉米赤霉烯醇	1.99	1.84	2.04	2.04	1.88	N.D.	1.96	97.8	4.6
29	β-玉米赤霉烯醇	2.25	2.35	2.32	2.31	2.11	N.D.	2.27	113.3	5.3

表 20：蟹基质浓度 4.00 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	3.82	3.83	3.84	4.02	3.82	3.97	3.88	97.1	2.3
2	呋喃丹（克百威）	3.86	3.69	3.63	3.83	3.81	3.85	3.78	94.4	2.5
3	西马特罗	3.85	3.80	3.95	4.05	4.00	3.99	3.94	98.4	2.4
4	沙丁胺醇	4.08	3.86	4.01	3.75	3.96	3.89	3.92	98.1	3.0
5	克伦特罗	3.93	3.82	3.92	3.90	4.02	3.74	3.89	97.2	2.4
6	氨苯砜	3.40	3.25	3.99	3.97	3.97	3.83	3.73	93.3	8.8
7	氯丙嗪	3.98	3.93	3.92	3.74	3.82	3.88	3.88	97.0	2.3
8	安眠酮	3.82	3.69	3.62	3.85	3.78	3.89	3.77	94.3	2.7
9	去甲雄三烯醇酮	3.78	3.63	3.55	3.85	3.80	3.88	3.75	93.7	3.5
10	甲基睾丸酮	3.80	3.71	3.60	3.87	3.72	3.87	3.76	94.0	2.8
11	丙酸睾酮	3.28	3.24	3.39	3.40	3.41	3.56	3.38	84.5	3.3
12	苯丙酸诺龙	3.37	3.23	3.32	3.50	3.41	3.53	3.39	84.9	3.3
13	氨苄西林	4.15	4.02	4.29	4.07	4.26	4.28	4.18	104.4	2.7
14	硝呋烯腙	3.83	3.67	3.75	3.87	3.79	3.93	3.81	95.2	2.4
15	阿莫西林	3.89	3.87	3.93	4.10	4.03	3.18	3.83	95.9	8.6
16	氯唑西林	4.11	4.07	4.16	3.78	3.89	3.87	3.98	99.5	3.9
17	苯唑西林	4.13	3.55	3.91	3.86	3.89	3.96	3.88	97.1	4.8

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
18	普鲁卡因青霉素	3.70	3.54	3.88	3.96	3.95	3.83	3.81	95.2	4.3
19	双氯青霉素	3.88	3.90	3.72	3.86	3.64	3.79	3.80	94.9	2.7
20	苄青霉素	4.24	4.20	4.33	3.67	4.07	4.11	4.10	102.6	5.6
21	醋酸甲地孕酮	3.73	3.49	3.51	3.76	3.69	3.83	3.67	91.7	3.8
22	醋酸美仑孕酮	3.71	3.53	3.56	3.94	3.73	3.88	3.72	93.1	4.4
23	红霉素	3.59	3.67	3.79	4.13	3.94	3.61	3.79	94.7	5.6

表 21：蟹基质浓度 10.0 µg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表（单位：µg/kg）

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	RSD/%
1	杀虫脒（克死螨）	10.1	10.0	9.73	9.61	10.0	9.75	9.87	98.7	2.0
2	呋喃丹（克百威）	10.1	9.70	9.24	9.70	9.77	9.66	9.70	97.0	2.9
3	西马特罗	10.3	10.0	9.76	10.5	10.3	9.77	10.1	101.0	3.1
4	沙丁胺醇	10.0	9.67	9.43	9.95	9.72	9.70	9.74	97.4	2.1
5	克伦特罗	10.2	9.26	9.56	9.86	9.74	9.39	9.66	96.6	3.4
6	氨苯砜	10.3	9.73	10.0	9.19	10.1	10.1	9.89	98.9	3.9
7	氯丙嗪	10.0	9.85	9.56	9.60	9.68	9.73	9.74	97.4	1.7
8	安眠酮	10.1	9.78	9.33	10.1	9.63	9.64	9.76	97.6	3.0
9	去甲雄三烯醇酮	10.0	9.85	9.64	10.3	9.86	9.69	9.88	98.8	2.3
10	甲基睾丸酮	9.94	9.54	9.16	10.3	9.38	9.34	9.61	96.1	4.4
11	丙酸睾酮	10.0	9.49	9.09	11.0	8.57	8.91	9.52	95.2	9.3
12	苯丙酸诺龙	10.5	10.0	9.62	11.2	8.58	9.09	9.82	98.2	9.6
13	氨苄西林	10.3	10.2	10.1	9.33	10.3	10.0	10.0	100.5	3.8
14	硝呋烯腙	10.0	9.74	9.31	10.3	9.82	9.83	9.84	98.4	3.3
15	阿莫西林	10.2	11.0	9.81	9.66	10.9	9.69	10.2	102.3	6.1
16	氯唑西林	10.4	10.2	10.3	10.8	9.25	9.90	10.1	101.3	5.1
17	苯唑西林	10.4	10.6	10.3	10.0	9.73	9.74	10.1	101.4	3.6
18	普鲁卡因青霉素	10.3	10.3	10.3	10.0	9.85	10.2	10.2	101.6	1.8
19	双氯青霉素	10.2	9.73	9.49	10.7	9.47	9.94	9.91	99.1	4.6
20	苄青霉素	11.3	11.6	11.4	10.2	7.83	9.33	10.3	102.6	14.3
21	醋酸甲地孕酮	9.83	9.58	9.29	10.4	9.16	9.32	9.59	95.9	4.7
22	醋酸美仑孕酮	9.79	9.70	9.50	10.3	9.39	9.70	9.73	97.3	3.3
23	红霉素	10.9	11.3	9.93	11.1	10.4	9.71	10.5	105.5	6.1
25	己烯雌酚	9.73	9.47	6.79	8.01	9.90	10.21	9.02	90.2	14.8
26	双烯雌酚	9.57	9.14	7.56	8.33	10.63	10.32	9.26	92.6	12.7
27	己烷雌酚	9.71	9.42	7.46	8.37	11.14	10.33	9.41	94.1	14.1
28	α-玉米赤霉烯醇	9.51	9.02	7.28	7.93	9.80	10.57	9.02	90.2	13.5
29	β-玉米赤霉烯醇	9.60	9.20	7.36	7.68	10.34	10.64	9.13	91.3	14.8

分别计算不同基质不同加标浓度样品的平均回收率和相对标准偏差如表 22~表 24 所示。结果表明，各基质各项目的标准添加回收率范围为 60%~120%，相对标准偏差≤15%。

表 22 贝基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 µg/kg	贝		项目	加标浓度 µg/kg	贝	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
杀虫脒（克死螨）	1	103.0	5.6	氯唑西林	1	94.9	14.5
	4	97.0	3.5		4	76.6	12.5
	10	97.7	5.2		10	108.9	7.7

项目	加标浓度 μg/kg	贝		项目	加标浓度 μg/kg	贝	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
呋喃丹(克百威)	1	101.1	3.6	苯唑西林	2	86.2	11.3
	4	98.3	3.7		4	85.0	11.6
	10	98.2	3.4		10	109.7	11.7
西马特罗	1	102.9	6.9	普鲁卡因青霉素	1	104.4	3.0
	4	100.9	3.1		4	113.7	2.8
	10	97.8	2.3		10	105.1	5.0
沙丁胺醇	1	102.3	8.0	双氯青霉素	2	88.2	5.5
	4	101.6	0.9		4	89.3	5.5
	10	101.5	4.2		10	95.5	9.2
克伦特罗	1	99.0	5.6	苄星青霉素 G	1	77.0	4.8
	4	100.3	3.1		4	70.2	11.6
	10	104.0	1.9		10	115.0	10.5
氨苯砜	1	110.0	6.9	醋酸甲地孕酮	1	98.1	4.7
	4	115.9	5.9		4	105.5	4.5
	10	106.4	7.6		10	100.9	5.2
氯丙嗪	1	102.5	8.1	醋酸美仑孕酮	1	96.8	5.9
	4	98.6	2.1		4	107.5	5.3
	10	100.8	4.8		10	101.9	6.6
安眠酮	1	102.6	4.1	红霉素	1	90.6	8.9
	4	100.6	4.7		4	90.0	6.7
	10	100.1	3.4		10	99.9	4.9
去甲雄三烯醇酮	1	96.9	5.4	苯甲酸雌二醇	2	85.9	9.3
	4	101.5	2.9		4	81.5	14.9
	10	99.5	3.3		10	109.9	5.6
甲基睾丸酮	1	97.4	6.4	己烯雌酚	2	94.8	11.8
	4	102.4	3.5		4	80.9	11.2
	10	101.7	3.7		10	94.2	10.3
丙酸睾酮	1	101.5	8.0	双烯雌酚	2	106.0	9.1
	4	107.5	5.8		4	78.1	10.8
	10	93.3	9.3		10	73.0	14.4
苯丙酸诺龙	1	95.3	13.8	己烷雌酚	2	112.5	10.8
	4	105.0	6.2		4	83.6	11.1
	10	86.9	13.8		10	76.0	12.8
氨苄西林	1	101.5	13.6	α-玉米赤霉烯醇	1	100.4	14.2
	4	78.4	11.7		4	78.8	14.2
	10	104.9	6.5		10	89.1	12.0
硝呋烯腙	1	100.6	3.2	β-玉米赤霉烯醇	1	109.9	4.5
	4	101.8	2.7		4	81.1	11.4

项目	加标浓度 μg/kg	贝		项目	加标浓度 μg/kg	贝	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
	10	102.2	3.0		10	99.8	12.4
阿莫西林	2	85.0	8.0	-	-	-	-
	4	87.5	12.1		-	-	-
	10	103.6	3.4		-	-	-

表 23 虾基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 μg/kg	虾		项目	加标浓度 μg/kg	虾	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
杀虫脒（克死螨）	1	101.2	2.1	阿莫西林	2	89.1	13.3
	4	89.1	13.3		4	85.4	7.3
	10	107.0	4.7		10	117.3	7.1
呋喃丹（克百威）	2	94.3	13.8	氯唑西林	2	96.6	11.2
	4	86.7	4.1		4	76.8	13.7
	10	106.9	3.8		10	116.1	8.3
西马特罗	1	107.2	2.4	苯唑西林	2	70.9	8.2
	4	88.2	7.9		4	72.2	12.2
	10	111.7	3.6		10	101.4	14.6
沙丁胺醇	1	113.8	5.2	普鲁卡因青霉素	1	108.4	5.3
	4	88.0	9.4		4	74.2	8.8
	10	91.9	2.4		10	113.2	3.3
克伦特罗	1	115.7	5.5	双氯青霉素	2	92.3	11.6
	4	89.2	15.5		4	90.1	7.2
	10	88.9	5.5		10	115.9	7.1
氨苯砜	1	120.0	4.9	醋酸甲地孕酮	1	103.3	5.2
	4	72.5	11.2		4	90.7	5.1
	10	112.3	9.1		10	100.5	4.6
氯丙嗪	1	108.0	2.5	醋酸美仑孕酮	1	102.4	4.4
	4	96.3	12.3		4	86.5	8.5
	10	93.0	3.9		10	100.0	5.3
安眠酮	1	101.9	2.9	红霉素	2	91.4	9.7
	4	93.2	5.6		4	74.0	13.9
	10	104.2	4.2		10	110.0	6.4
去甲雄三烯醇酮	1	88.0	5.0	苯甲酸雌二醇	2	95.2	14.5
	4	79.7	5.9		4	91.5	14.0
	10	93.4	7.8		10	107.8	12.9
甲基睾丸酮	1	105.0	4.6	己烯雌酚	1	103.6	10.7
	4	90.4	4.7		4	89.1	7.9
	10	100.6	4.8		10	100.9	13.1

项目	加标浓度 μg/kg	虾		项目	加标浓度 μg/kg	虾	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
丙酸睾酮	1	106.8	4.5	双烯雌酚	1	99.1	14.5
	4	94.6	6.2		4	82.0	9.7
	10	100.0	6.9		10	104.2	14.4
苯丙酸诺龙	1	110.3	11.1	己烷雌酚	1	102.4	14.9
	4	94.3	13.8		4	94.5	11.9
	10	98.4	13.7		10	99.4	12.3
氨苄西林	1	102.7	13.8	α-玉米赤霉烯醇	1	102.6	11.8
	4	74.6	6.4		4	82.0	8.6
	10	119.1	4.7		10	102.5	10.8
硝呋烯腙	1	112.0	11.5	β-玉米赤霉烯醇	1	95.1	7.9
	4	86.2	5.0		4	82.0	8.6
	10	110.8	3.9		10	103.6	9.3

表 24 蟹基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 μg/kg	蟹		项目	加标浓度 μg/kg	蟹	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
杀虫脒（克死螨）	1	95.4	3.2	阿莫西林	2	94.1	4.9
	2	94.8	2.9		4	95.9	8.6
	10	98.7	2.0		10	102.3	6.1
呋喃丹（克百威）	1	95.5	1.9	氯唑西林	1	90.1	6.4
	2	93.3	2.4		2	101.7	7.9
	10	97.0	2.9		10	101.3	5.1
西马特罗	1	98.8	1.5	苯唑西林	1	88.3	8.2
	2	98.6	3.5		2	101.3	5.0
	10	101.0	3.1		10	101.4	3.6
沙丁胺醇	1	99.4	1.1	普鲁卡因青霉素	1	97.0	2.3
	2	98.5	3.7		2	100.5	3.9
	10	97.4	2.1		10	101.6	1.8
克伦特罗	1	97.7	0.8	双氯青霉素	2	92.8	5.7
	2	97.5	3.5		4	94.9	2.7
	10	96.6	3.4		10	99.1	4.6
氨苯砜	1	95.9	5.0	苄星青霉素 G	1	94.4	12.2
	2	103.9	6.6		2	103.7	6.3
	10	98.9	3.9		10	102.6	14.3
氯丙嗪	1	99.8	1.8	醋酸甲地孕酮	1	103.5	2.1
	2	96.0	3.0		2	94.9	3.0
	10	97.4	1.7		10	95.9	4.7
安眠酮	1	97.2	2.6	醋酸美仑孕	1	99.1	11

项目	加标浓度 μ g/kg	蟹		项目	加标浓度 μ g/kg	蟹	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
	2	95.3	1.5	酮	2	96.5	4.0
	10	97.6	3.0		10	97.3	3.3
去甲雄三烯 醇酮	1	100.7	4.3	红霉素	2	87.4	7.1
	2	94.7	3.4		4	94.7	5.6
	10	98.8	2.3		10	105.5	6.1
甲基睾丸酮	1	101.3	1.5	己烯雌酚	1	79.3	5.5
	2	94.6	2.3		2	111.7	2.1
	10	96.1	4.4		10	90.2	14.8
丙酸睾酮	1	103.6	3.9	双烯雌酚	1	78.7	9.1
	2	89.9	9.9		2	103.9	6.5
	10	95.2	9.3		10	92.6	12.7
苯丙酸诺龙	1	108.0	5.0	己烷雌酚	1	84.9	9.6
	2	88.6	6.8		2	109.5	5.7
	10	98.2	9.6		10	94.1	14.1
氨苄西林	1	97.5	8.5	α -玉米赤霉 烯醇	1	91.1	9.5
	2	103.6	4.9		2	97.8	4.6
	10	100.5	3.8		10	90.2	13.5
硝呋烯腙	1	97.8	4.0	β -玉米赤霉 烯醇	1	83.4	7.4
	2	94.5	1.2		2	113.3	5.3
	10	98.4	3.3		10	91.3	14.8

6. 团体标准（征求意见稿）反馈意见表

（待定）

7. 征求意见汇总处理情况

（待定）

8. 团体标准技术审查专家意见汇总处理情况

（待定）

9. 重大意见分歧的处理情况

无。

10. 标准实施建议

无。

11. 其他需要说明的事项

无。