

国家标准  
《农产品中生氰糖苷测定-液相色谱  
串联质谱法》

编  
制  
说  
明

起草单位：中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所

二〇二一年十二月

# 目录

<b>1 标准制定背景及任务来源</b> .....	<b>3</b>
1.1 背景.....	3
1.2 任务来源.....	5
<b>2. 主要工作过程</b> .....	<b>5</b>
2.1 承担单位.....	5
2.2 验证单位.....	5
2.3 收集典型样品.....	5
2.4 资料收集.....	5
2.5 实验验证.....	5
2.6 标准起草主要过程.....	6
<b>3. 标准编制原则和主要技术内容确定的依据</b> .....	<b>6</b>
3.1 标准编制原则.....	6
3.2 本标准主要技术内容确定的依据.....	6
3.3 方法研究报告.....	7
3.3.1 样品制备.....	7
3.3.2 样品提取.....	7
3.3.3 固相萃取条件优化.....	7
3.3.4 色、质谱分离条件优化.....	9
3.3.5 方法学验证.....	13
3.3.6 实际样品的测定.....	37
3.3.7 对本标准方法的基本评价.....	37
<b>4. 采用国际标准</b> .....	<b>38</b>
<b>5. 与现行法律法规和强制性标准的关系</b> .....	<b>38</b>
<b>6. 重大分歧意见的处理经过和依据</b> .....	<b>38</b>
<b>7. 标准作为强制性或推荐性标准发布的意见</b> .....	<b>38</b>
<b>8. 贯彻标准的要求和措施建议</b> .....	<b>38</b>
<b>9. 废止现行有关标准的建议</b> .....	<b>38</b>
<b>10 主要参考文献</b> .....	<b>38</b>

# 1 标准制定背景及任务来源

## 1.1 背景

生氰糖苷亦称氰苷、氰醇苷，是由氰醇衍生物的羟基和 D-葡萄糖缩合形成的糖苷，主要包含亚麻苦苷、苦杏仁苷、百脉根苷、蜀黍苷、紫杉氰苷、 $\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇、 $\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇、黑野樱苷等。已知 2600 多种植物含有生氰糖苷，其中 26 种为重要的经济作物，木薯、苦杏仁、亚麻籽等作物的可食部位氰苷含量较高。含有生氰糖苷的植物被动物采食、咀嚼后，植物组织结构遭到破坏，在适宜的条件下生氰糖苷与其共存的水解酶作用产生氢氰酸和醛类化合物，造成呕吐、头晕、头痛、腹泻等中毒现象甚至死亡。据文献报道，生氰糖苷的急性中毒症状包括心律紊乱、肌肉麻痹和呼吸窘迫。生氰糖苷引起的慢性氰化物中毒现象也比较常见，如痉挛性截瘫、热带神经病变和甲状腺肿。作为含氰化物农产品质量安全的关键指标之一，生氰糖苷的测定方法需要尽快确立。

目前国内尚无生氰糖苷的标准检测方法，只有氰化物的检测标准。GB 5009.36-2016 规定了食品中氰化物的分光光度法、气相色谱法和定性法测定方法，但是已有方法中将食品中生氰糖苷在酸性条件下水解成氢氰酸，再衍生为氯化氰或滴定分析从而间接测定生氰糖苷总量的原理，存在较大的误差，与实际生氰糖苷的危害机制不一致，也无法对氢氰酸的来源-生氰糖苷进行确证和痕量分析。农业标准不仅仅需要对最后的健康危害进行检测评估，更需要从危害源头进行识别和控制。因此，农产品中生氰糖苷的检测方法标准的建立，有助于科学评价生氰糖苷的潜在危害，促进农产品的精深加工和健康消费。目前生氰糖苷测定研究较多的是使用液相色谱或液相色谱质谱联用法，来测定农产品中单一或某几种生氰糖苷，Y. Kato 建立了超高效液相色谱串联质谱（UHPLC-MS/MS）测定木薯制品和含氰化合物豆类亚麻苦苷的方法，S. Xu 使用电喷雾电离质谱联用的高效液相色谱（HPLC-ESI-MS/MS），对不同加工方式得到的苦杏仁（生的，炒的和烫的）进行苦杏仁苷的鉴定。由于 LC-MS/MS 具有实现化学表征和定量的优点，快速，灵敏度高，是植物成分分析的常用设备之一。

项目承担单位在研究过程中发现，木薯中主要含有亚麻苦苷、百脉根苷，以及少量的  $\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇、 $\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇；亚麻籽中主要含有  $\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇、 $\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇、亚麻苦苷和百脉根苷；高粱中主要

含有蜀黍苷；竹笋中主要含有紫杉氰苷；苦杏仁中主要含有苦杏仁苷和黑野樱苷。其化学结构式见图 1。为了使生氰糖苷的测定方法具有广泛的适应性，我们选择液相色谱串联质谱法来测定木薯、高粱、竹笋、亚麻籽、苦杏仁等农产品中的 8 种生氰糖苷。

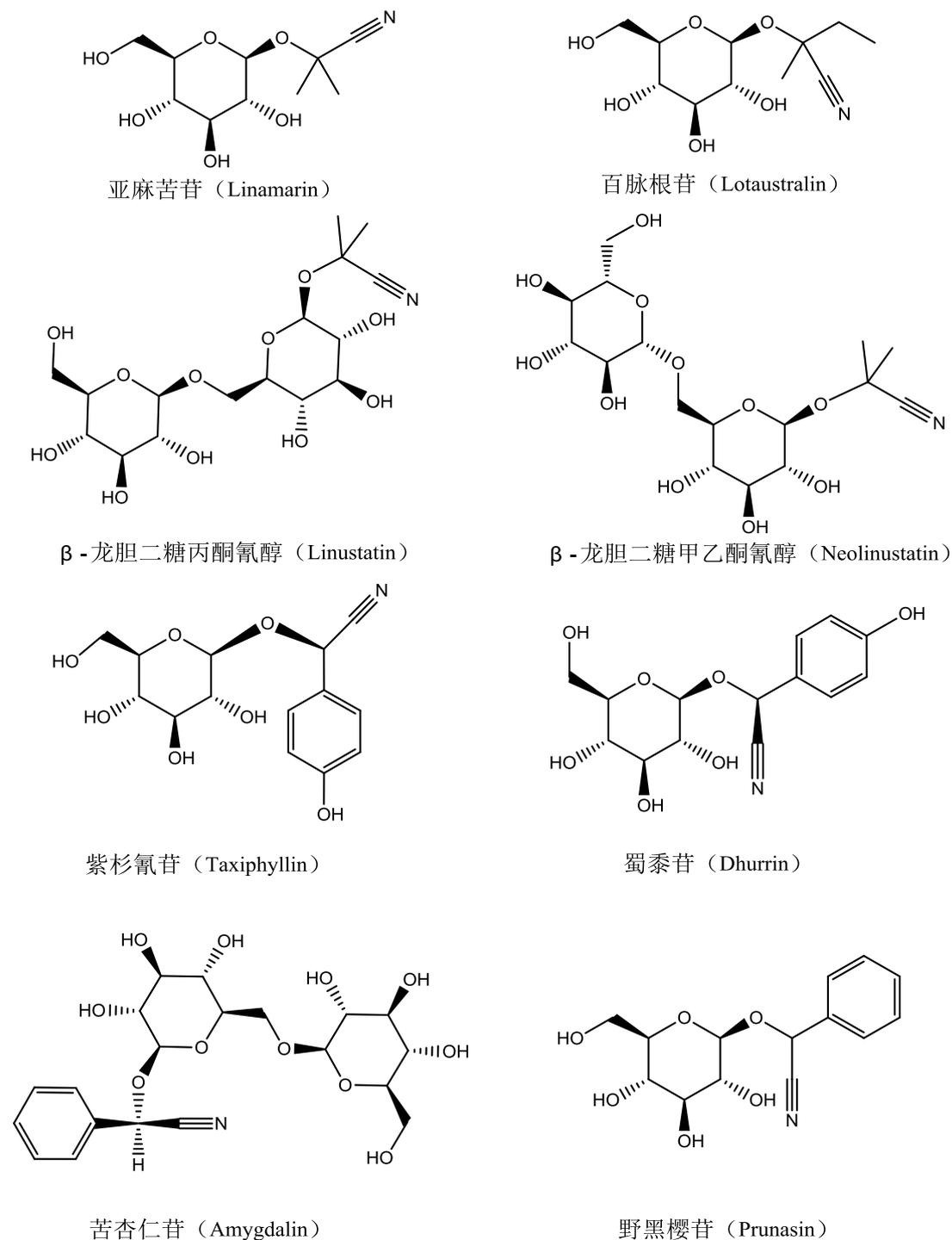


图 1 8 种生氰糖苷结构式

## 1.2 任务来源

根据国标委发〔2021〕23号文件,《农产品中生氰糖苷测定-液相色谱串联质谱法》列入2021年国家标准制定计划,项目编号20213494-T-424。

## 2. 主要工作过程

### 2.1 承担单位

承担单位:中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所、浙江大学负责组织调研、试验并起草制定标准。主要起草人:陆柏益、张振文、李开绵、钟永恒等。

### 2.2 验证单位

农业农村部农产加工质量监督检验测试中心(北京)、农业农村部农产品质量监督检验测试中心(北京)、农业农村部食品质量监督检验测试中心(湛江)、农业农村部稻米及制品质量监督检验测试中心、浙江省农业科学院农产品质量标准研究所、宁波市农产品质量检测中心共6家单位。

### 2.3 收集典型样品

为确保标准的广泛适用性,分别收集生氰糖苷差异比较显著的木薯、高粱、竹笋、亚麻籽、苦杏仁样品,编号分别为A、B、C、D、E。

### 2.4 资料收集

项目组查阅了国内外生氰糖苷检测方法的有关标准、论文等资料,包括联合国粮农组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)、食品法典委员会(CAC)等相关规定及标准,我国的农业标准和国家标准等资料。

### 2.5 实验验证

在查阅了大量国内外相关文献资料和综合调研结果的基础上,确立了《农产品中生氰糖苷的测定 液相色谱-串联质谱法》农业行业标准制定的实验方案,包括前处理条件的优化、色谱条件的优化等,并对方法的系统适应性、基质效应、线性范围、检出限和定量限、准确度、精密度、溶液稳定性等进行了研究,选择木薯、亚麻籽、竹笋、高粱、苦杏仁5类典型样品进行了实验室之间的比对试验。

## 2.6 标准起草主要过程

在查阅大量的文献资料和实验优化的基础上，拟订了本标准的主要技术指标。根据 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部份：试验方法标准》所规定的内容和格式编写完成《农产品中生氰糖苷的测定 液相色谱串联质谱法》标准草案。

## 3. 标准编制原则和主要技术内容确定的依据

### 3.1 标准编制原则

(1) 标准编制过程中遵循科学、合理、可行的原则，力求做到规范科学。方法确定是选择对农产品中生氰糖苷含量测定具有较好的回收率、操作简便的前处理方法和检测条件，以保证检测方法结果准确、可靠。标准制定过程中还遵循了先进性、经济性和适用性原则。

(2) 在标准的制定过程中严格遵循国家有关方针、政策和法规，严格执行强制性国家标准和行业标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循了协调统一性原则。

(3) 在标准制定过程中力求做到：技术内容的叙述正确无误；文字表达准确、简明、易懂；标准的构成严谨合理；内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

### 3.2 本标准主要技术内容确定的依据

为确保农业行业标准制定过程中能严格符合以上三项编制原则，起草工作组成员先后查询、收集、整理了国内外有关农产品中生氰糖苷含量测定相关技术、方法和标准。

目前生氰糖苷化合物含量测定常用方法为色谱法，如薄层色谱（TLC），高效液相色谱（HPLC），离子色谱法（IC），或串联质谱法，如 HPLC-MS/MS 法等。也有通过测定氢氰酸来间接表示农产品中生氰糖苷含量的。测定氰化物常用的方法有硝酸银滴定法、氰离子选择电极法、比色法。上述所说的检测方法都是利用生氰糖苷在一定条件下可被稀酸和酶催化水解，生成的苷元  $\alpha$ -羟基氰很不稳定，易分解为醛（酮）和氢氰酸，通过捕获氢氰酸来测定氰化物的含量。《GB 5009.36-2016 食品中氰化物的测定》也是利用该原理。

根据 GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法 理化部份 总则》与 GB/T

6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度 第2部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的规定并参考相关文献,由浙江大学和6家国家及省部级实验室对方法的技术参数进行了相关实验、验证和评价。

### 3.3 方法研究报告

#### 3.3.1 样品制备

新鲜植物组织样品用水洗净表面附着的杂物,用吸水纸擦干水分,取可食部,切碎,放入研磨杯中,加入液氮冷冻后用研磨机粉碎至颗粒均匀。固体干样品取可食部,粉碎后过0.20 mm筛。

#### 3.3.2 样品提取

常用的生氰糖苷提取方法有直接浸提法和超声波辅助提取法。直接浸提法耗时长、效率低,超声波辅助提取能够加快提取速率、提高提取得率。超声波辅助提取是利用超声波特殊的机械效应、空化效应和热效应,通过增大介质分子的运动速度、增大介质的穿透力以提取生物有效成分。超声波辅助提取法提取天然活性物质有着提取率高、速度快且不改变有效成分等优点。本标准在制定过程中,使用超声波辅助提取法对样品进行提取,参考了Véronique J. Barthet等人的提取方法并加以改进。具体如下:

称取1 g试样(精确到0.1 mg)于15 mL离心管中,加入3 mL 80%甲醇水溶液,涡旋震荡15 s,超声提取15 min(500 W),立即于4200 r/min离心10 min,取全部上清液;往残渣中再次加入3 mL 80%甲醇水溶液,按上述条件提取、离心,合并两次提取液于10 mL容量瓶中,加水至刻度线,混匀,待净化。分别以10%、20%、30%、50%甲醇水为稀释剂时,发现当甲醇浓度高于30%时,目标化合物的溶剂前沿现象严重。因此,在后续实验中所用稀释剂以及固相萃取时用作复溶的溶剂均为10%甲醇水。

#### 3.3.3 固相萃取条件优化

前期检测结果发现,木薯、亚麻籽、苦杏仁等样品中特征性生氰糖苷响应信号较高,目标物的峰形较好,杂质的干扰小。而竹笋中紫杉氰苷的信号弱,杂质对目标物出峰干扰较大,很难检测到目标化合物。因此,本实验利用较为简便的固相萃取纯化技术,进行了优化实验。

### 3.3.3.1 萃取柱的选择

根据生氰糖苷的极性以及杂质的组成情况，拟选取 C18、Prime HLB、NH<sub>2</sub>、Alumina N、Florisil 这几种固相萃取柱，比较它们对紫杉氰苷的回收效果，从而筛选出最优的固相萃取柱。各萃取柱对紫杉氰苷的回收率如图 2。其中 C18 和 Prime HLB 柱的回收率相对较高，且 Prime HLB 柱更优。有相关文献报道采用 NH<sub>2</sub> 柱分离纯化木薯生氰糖苷，但本实验中 NH<sub>2</sub> 柱对竹笋中紫杉氰苷的回收效果并不理想。因此实验选用的固相萃取柱是 Prime HLB 柱，并在后续的实验针对其进行了淋洗及洗脱条件优化。

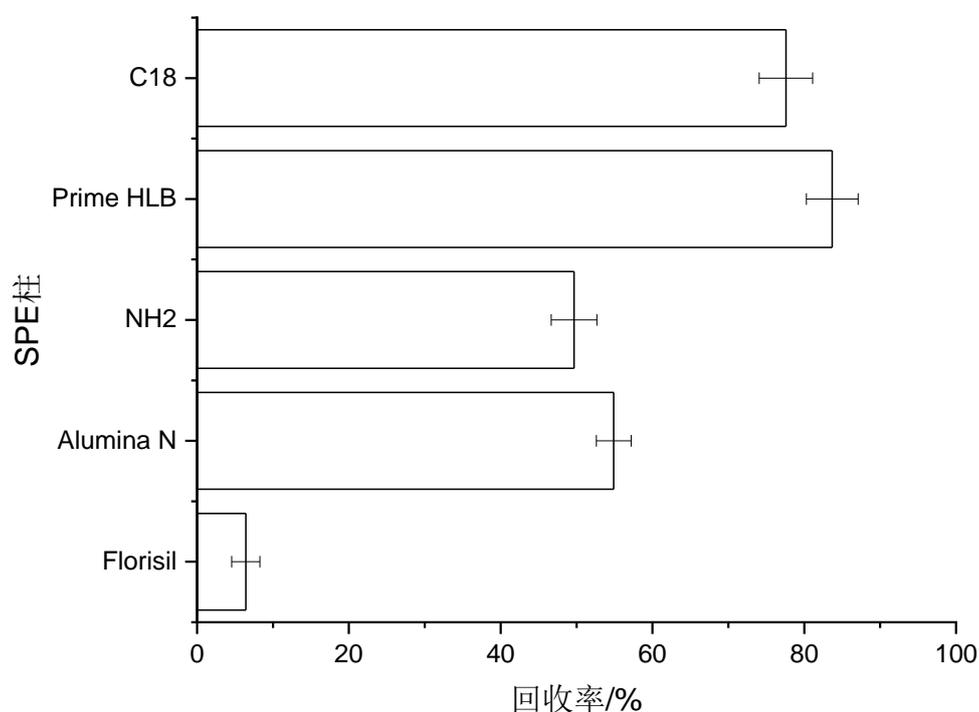


图 2 不同固相萃取柱对竹笋中紫杉氰苷的回收率

### 3.3.3.2 淋洗及洗脱条件优化

Prime HLB 柱经预处理后，以 0.5  $\mu\text{g/g}$  基质加标溶液上样。用 10% 甲醇水溶液淋洗柱子，除去基质中可溶性蛋白、纤维素等杂质。实验结果表明，以 10% 甲醇水做为淋洗液时，在除去杂质的同时，也会使部分紫杉氰苷流出损失，而水作淋洗液更为合适。分别探究 1~5 mL 淋洗体积的淋洗效果，2 mL 淋洗体积最合适。

以不同比例甲醇-乙腈为洗脱剂，分别探究洗脱溶剂组成和洗脱体积对目标物的洗脱效果。结果表明，溶剂组成为甲醇:乙腈=30:70 时，紫杉氰苷的回收率

最高。分别用 1~5 mL 洗脱溶剂，探究洗脱溶剂体积，发现洗脱体积大于 3 mL 时，已几乎没有目标物洗脱出来，因此洗脱体积为 3 mL 最合适。收集洗脱液，常温下氮气吹干，用 10% 甲醇水复溶，上样分析。

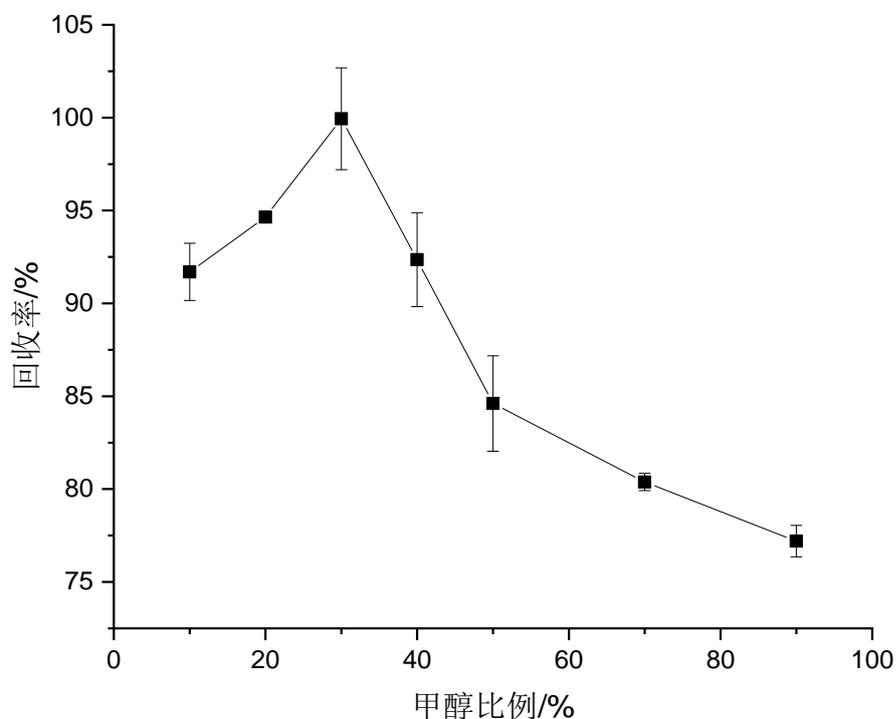


图 3 洗脱溶剂组成对竹笋中紫杉氰苷的回收率

### 3.3.4 色、质谱分离条件优化

#### 3.3.4.1 色谱柱的选择

分别试验 Agilent Zorbax SB C<sub>18</sub>( 2.1×150 mm, 3.5 μm )和 Agilent Eclipse Plus C<sub>18</sub> RRHD ( 2.1×50 mm, 1.8 μm)两个不同粒径 C<sub>18</sub> 色谱柱。以混标进样分析，根据色谱图分析分离效果。其中 1.8 μm 色谱柱的出峰时间要稍快一些，且化合物的信号更灵敏。所有化合物在 5.5 分钟内出峰。

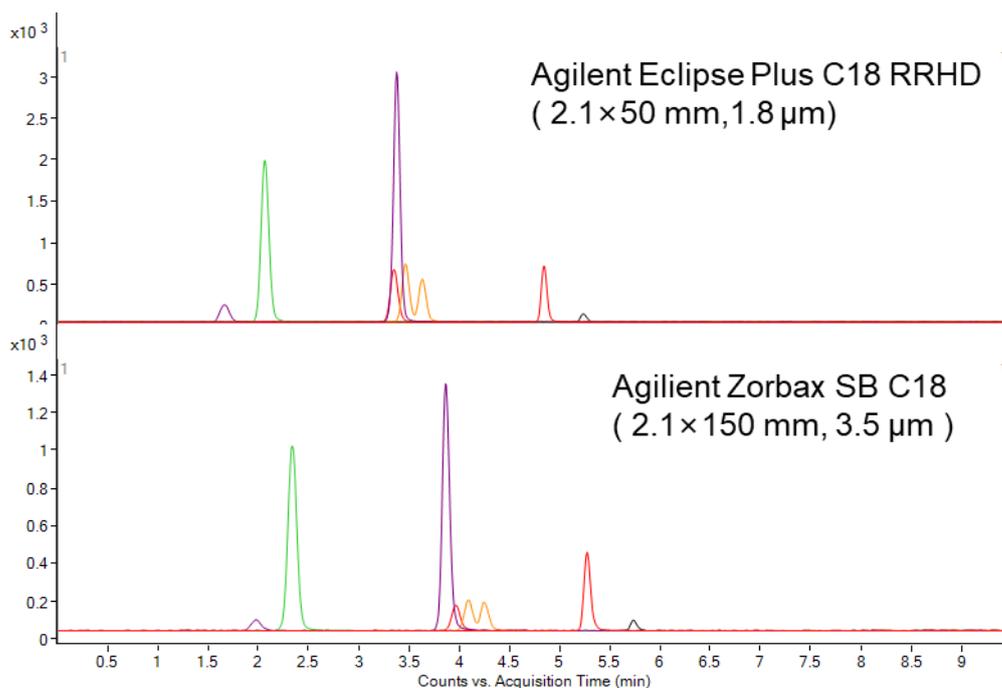


图4 1.8  $\mu\text{m}$  和 3.5  $\mu\text{m}$   $\text{C}_{18}$  柱对 100 ng/mL 生氰糖苷分离情况 TIC 图

### 3.3.4.2 流动相的选择及梯度优化

使用乙腈-0.1%甲酸水溶液作为流动相时，在流动相中添加 2 mM  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ，有干扰峰出现。综合考虑各被测成分的分离效果及色谱峰峰形，选择流动相为乙腈-0.1%甲酸水溶液。调整流动相梯度使分离效果最优，优化后的梯度见表 1。色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：UPLC  $\text{C}_{18}$  (2.1 $\times$ 50 mm, 1.8 $\mu\text{m}$ )色谱柱，或同等性能的色谱柱；
- b) 流动相及洗脱条件见表 1；
- c) 流速：0.2 mL/min；
- d) 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；
- e) 进样量：10  $\mu\text{L}$ 。

表1 流动相及梯度洗脱参考条件

时间 min	流动相A (0.1%甲酸水溶液) %	流动相B (乙腈) %
0.0	98	2
0.5	98	2
3.0	93	7

7.5	60	40
8.0	10	90
10	10	90
13	98	2

### 3.3.4.3 质谱条件优化

根据每种生氰糖苷的结构特征，改变与其对应的锥孔电压及碰撞能量，使其产生的子离子信号最强，稳定性最好。每个分析物选取两个丰度最高的子离子，丰度最大的子离子用于 MRM 模式下的定量分析，丰度其次的子离子将作为该物质的定性分析离子。生氰糖苷的定性、定量离子对和相应的最佳锥孔电压和碰撞能量详见表 3。

定性方法的确定：用液相色谱-串联质谱联用仪测定样品和混合标准工作溶液。在相同实验条件下，待测物在样品中的保留时间与在标准工作溶液中的保留时间偏差在±2.5%以内，并且色谱图中各组分定性离子对的相对丰度，与浓度接近的标准工作液中相应定性离子对的相对丰度相比，偏差不超过表 2 规定的范围，则可判断为样品中存在对应的待测物。

表2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

定量方法的确定：该方法针对基质相对简单的植物性组织，前处理步骤比较简单，且本方法中的生氰糖苷对应的商品化的同位素内标较难获取，因此可采用外标法来进行定量。用液相色谱-串联质谱联用仪测定样品和混合标准工作溶液。以色谱峰面积按外标法定量。在上述色质谱条件下，8 种生氰糖苷(100 µg/L)特征离子质量色谱图如图 5。

优化后的质谱参考条件如下：

- a) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 扫描方式：正离子扫描模式；
- c) 干燥气温度：325℃；
- d) 干燥气流量：5 L/min；
- e) 鞘气温度：350℃；

- f) 鞘气流速: 11 L/min;  
 g) 雾化气压力: 45 Psi;  
 h) 毛细管电压: 3500 V;  
 i) 检测方式: 多反应监测模式

表3 8种生氰糖苷的保留时间、检测离子对、碰撞能量和裂解电压

序号	化合物	保留时间 min	定量离子对 m/z	定性离子对 m/z	碰撞能量 eV	裂解电压 V
1	亚麻苦苷 (Linamarin)	1.670	270.0 / 243.2	270.0 / 185.1	13	100
				270.0 / 243.2	13	100
2	β-龙胆二糖丙酮氰醇 (Linustatin)	2.097	432.2 / 405.1	432.2 / 347.1	28	121
				432.2 / 405.1	28	121
3	百脉根苷 (Lotaustralin)	3.340	284.1 / 257.1	284.1 / 185.1	12	70
				284.1 / 257.1	12	101
4	β-龙胆二糖甲乙酮氰醇 (Neolinustatin)	3.366	446.2 / 419.1	446.2 / 347.1	28	116
				446.2 / 419.1	24	116
5	紫杉氰苷 (Taxiphyllin)	3.471	334.1 / 185.1	334.1 / 145.0	8	150
				334.1 / 185.1	10	150
6	蜀黍苷 (Dhurrin)	3.635	334.1 / 185.1	334.1 / 145.0	8	150
				334.1 / 185.1	10	150
7	苦杏仁苷 (Amygdalin)	4.824	480.2 / 347.1	480.2 / 374.1	24	126
				480.2 / 347.1	28	126
8	黑野樱苷 (Prunasin)	5.221	318.0 / 185.1	318.0 / 185.1	10	135
				318.0 / 79.0	30	135

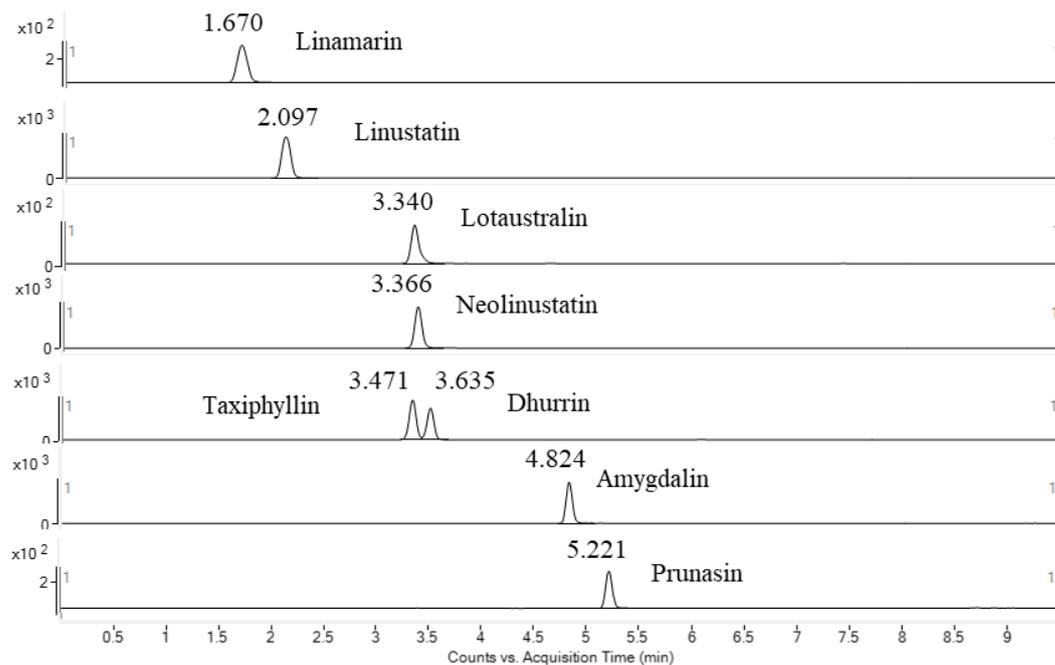


图5 8种生氰糖苷的多反应监测（MRM）色谱图

说明：

Linamarin—亚麻苦苷 ( 270.0>243.2 )

Linustatin—β 龙胆二糖丙酮氰醇 ( 432.2>405.1 )

Lotaustralin—百脉根苷 ( 284.1>257.1 )

Neolinustatin—β 龙胆二糖甲乙酮氰醇 ( 446.2>419.1 )

Taxiphyllin—紫杉氰苷 ( 334.1>185.1 )

Dhurrin—蜀黍苷 ( 334.1>185.1 )

Amygdalin—苦杏仁苷 ( 480.2>347.1 )

Prunasin—黑野樱苷 ( 318.0>185.1 )

### 3.3.5 方法学验证

#### 3.3.5.1 线性方程

准确称取生氰糖苷标准品 1 mg（精确至 0.01 mg），用甲醇溶解，转移至 10 mL 棕色容量瓶中定容，配成浓度为 100 mg/L 标准储备溶液。分别移取 100 μL 的 8 种生氰糖苷标准储备溶液于 10 mL 棕色容量瓶中，用甲醇定容，得 1 mg/L

标准中间工作溶液。分别取一定体积 1 mg/L 标准中间工作溶液于 5 mL 棕色容量瓶中，以 10% 甲醇溶液定容至刻度，制得亚麻苦苷、苦杏仁苷、百脉根苷、蜀黍苷、紫杉氰苷、 $\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇、 $\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇浓度为 5、10、25、50、100、200  $\mu\text{g/L}$ ，黑野樱苷浓度为 25、50、100、150、200、250  $\mu\text{g/L}$  的系列标准工作溶液，用液相色谱-串联质谱联用仪测定。以各特征离子质量色谱峰面积为纵坐标，对照溶液的浓度为横坐标，由峰面积(Y)对溶液浓度(X)线性回归，得回归方程，得出相关系数、斜率和截距。试验结果见表 4。由 8 种生氰糖苷的回归方程及相关系数  $R^2$  可以得出：亚麻苦苷、苦杏仁苷、百脉根苷、蜀黍苷、紫杉氰苷、 $\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇、 $\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇在 5  $\mu\text{g/L}$  ~ 200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内呈现良好的线性关系，黑野樱苷在 25  $\mu\text{g/L}$  ~ 250  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内呈现良好的线性关系， $R^2$  均大于 0.999。

### 3.3.5.2 灵敏度

空白试料按相同的步骤处理后，测定结果表明：在相应的保留时间，空白试料对所测药物无干扰。

检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)：分别以信噪比  $S/N > 3$  和信噪比  $S/N > 10$  为检出限和定量限，得到各化合物的检出限和定量限如表 4 所示。

表4 8种生氰糖苷的回归方程及灵敏度

化合物	回归方程	$R^2$	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	LOD ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )
$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	$y=487.69x+411.84$	0.9991	5 ~ 200	5	20
$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	$y=140.57x+320.38$	0.9992	5 ~ 200	5	20
苦杏仁苷	$y=98.431x+2.4320$	0.9996	5 ~ 200	2	10
百脉根苷	$y=8.1433x+20.106$	0.9990	5 ~ 200	1	5
紫杉氰苷	$y=42.585x+74.268$	0.9993	5 ~ 200	5	10
蜀黍苷	$y=24.836x-92.685$	0.9991	5 ~ 200	2.5	5
亚麻苦苷	$y=9.0067x-20.768$	0.9998	5 ~ 200	5	20
黑野樱苷	$y=4.8549x-16.853$	0.9996	25 ~ 250	25	50

### 3.3.5.3 回收率试验

采用标准添加法，在木薯、高粱、竹笋、亚麻籽、苦杏仁中添加 3 个不同浓度(低、中、高)的生氰糖苷进行回收率试验，加标浓度设置见表 5。各浓度进行

5 个样品平行试验，重复 3 次，计算平均回收率和批内、批间相对标准偏差，计算结果见表 6。从表中试验结果可以看出本方法在样品中进行低、中、高三浓度加标，回收率均在 85%~125%之间，批内、批间相对标准偏差均小于 15%。

表 5 生氰糖苷化合物加标浓度一览表

样品	化合物	添加浓度 (µg/100 mg)		
		低	中	高
亚麻籽	β-龙胆二糖丙酮氰醇	2	25	40
	β-龙胆二糖甲乙酮氰醇	2	25	40
	亚麻苦苷	0.5	1	2
	百脉根苷	0.5	1	2
木薯	亚麻苦苷	2	25	40
	百脉根苷	0.5	1	2
竹笋	紫杉氰苷	0.02	0.05	0.1
高粱	蜀黍苷	0.02	0.05	0.1
苦杏仁	黑野樱苷	2	25	40
	苦杏仁苷	2	25	40

表 6 样品中生氰糖苷的加标回收率

样品	化合物	添加浓度 (µg/100 mg)	平均回收率/%	批内RSD/%	批间RSD/%
亚麻籽	β-龙胆二糖丙酮氰醇	2, 25, 40	113.30, 115.79, 100.81	5.42, 1.05, 2.93	9.40, 1.19, 3.70
	β-龙胆二糖甲乙酮氰醇	2, 25, 40	103.24, 95.00, 111.26	6.74, 5.38, 2.24	11.33, 5.76, 9.77
	亚麻苦苷	0.5, 1, 2	109.13, 105.63, 94.54	9.85, 6.28, 4.31	13.15, 7.29, 10.35
	百脉根苷	0.5, 1, 2	122.12, 109.33, 90.02	6.57, 4.11, 3.77	7.60, 4.13, 3.07
木薯	亚麻苦苷	2, 25, 40	123.35, 119.64, 103.97	5.27, 5.54, 4.30	9.95, 6.35, 8.77
	百脉根苷	0.5, 1, 2	125.69, 121.81, 97.46	7.97, 5.27, 2.69	7.24, 4.48, 1.01
竹笋	紫杉氰苷	0.02, 0.05, 0.1	112.74, 102.41, 113.83	8.34, 2.28, 7.37	9.78, 5.36, 8.31
高粱	蜀黍苷	0.02, 0.05, 0.1	121.17, 89.88, 93.68	7.01, 8.98, 4.97	7.91, 6.95, 4.30
苦杏仁	黑野樱苷	2, 25, 40	93.47, 91.45, 114.52	10.38, 7.50, 2.95	8.27, 5.66, 6.62
	苦杏仁苷	2, 25, 40	109.46, 88.18, 112.75	6.20, 4.21, 2.87	6.20, 5.57, 9.64

### 3.3.5.4 精密度实验

#### (1) 日内重复性实验

由相同人员使用相同的仪器，在一天内，测定样品中（编号 A-E）中生氰糖苷含量，每个样品重复 6 次，见表 7。结果表明在相同条件下，日内重复性测定生氰糖苷的相对标准偏差均小于 5%。

表 7 日内测定生氰糖苷的重复性结果 (n=6)

样品	生氰糖苷	测定值 (µg/g)						平均值	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
亚麻籽	亚麻苦苷	26.54	27.28	28.37	26.98	28.31	28.58	27.68	3.08
	β-龙胆二糖丙酮氰醇	411.16	415.19	421.34	426.07	430.65	425.09	421.58	1.72
	百脉根苷	13.39	13.96	13.51	14.89	13.03	14.17	13.83	4.79
	β-龙胆二糖甲乙酮氰醇	485.95	505.92	499.02	500.19	495.75	533.92	503.46	3.24
木薯	亚麻苦苷	389.55	393.37	399.19	403.67	408.01	402.75	399.42	1.72
	百脉根苷	11.36	12.13	12.62	12.00	12.59	12.71	12.24	4.22
竹笋	紫杉氰苷	0.42	0.42	0.41	0.45	0.39	0.42	0.42	4.07
高粱	蜀黍苷	3.58	3.68	3.39	3.53	3.62	3.81	3.60	3.93
苦杏仁	黑野樱苷	74.69	81.40	76.64	75.16	78.53	83.32	78.29	4.44
	苦杏仁苷	223.39	213.30	232.12	224.38	237.55	222.43	225.53	3.73

#### (2) 日间重复性实验

由相同人员使用相同的仪器，在一个月内的第 10 天、20 天和 30 天，分别对同一份样品（编号 A-E）进行测定，每个样品重复 3 次。表 8 结果可以看出，日间重复性测定生氰糖苷的相对标准偏差小于 15%。

表 8 日间测定生氰糖苷的重复性结果 (n=3)

样品	生氰糖苷	测定值 (µg/g)			平均值	RSD (%)
		第 10 天 平均值	第 20 天 平均值	第 30 天 平均值		
亚麻	亚麻苦苷	29.41	27.68	26.44	27.84	5.36
	β-龙胆二糖丙酮	436.67	423.7	421	427.12	1.96

籽	氰醇					
	百脉根苷	15.18	14.2	14.6	14.66	3.36
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙 酮氰醇	556.08	499.6	495.93	517.20	6.52
木薯	亚麻苦苷	412.96	401.43	405.38	406.59	1.44
	百脉根苷	11.74	12.31	12.65	12.23	3.76
竹笋	紫杉氰苷	0.49	0.42	0.36	0.42	15.37
高粱	蜀黍苷	3.38	3.28	3.46	3.37	2.67
苦杏仁	黑野樱苷	78.05	73.4	80.92	77.46	4.90
	苦杏仁苷	218.35	228.25	219.79	222.13	2.41

### (3) 人员比对重复性实验

由两个试验人员使用相同的仪器设备，在一天内，对同一份同一份样品（编号 A-E）进行测定，每个样品重复 3 次，见表 9。结果表明，不同人重复性测定生氰糖苷的相对标准偏差小于 10%。

表 9 不同人员测定生氰糖苷的重复性结果 (n=3)

样品	生氰糖苷	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )						平均值	RSD (%)
		人员1			人员2				
		1	2	3	1	2	3		
亚麻籽	亚麻苦苷	31.54	34.38	32.37	29.63	33.16	35.19	32.71	6.13
	$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	433.16	427.38	430.13	430.23	406.59	371.45	416.49	5.78
	百脉根苷	16.39	17.85	17.38	17.48	17.37	16.74	17.20	3.11
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	578.24	475.70	497.79	515.90	592.03	553.99	535.61	8.66
木薯	亚麻苦苷	404.55	350.50	388.65	394.50	407.95	409.48	392.61	5.64
	百脉根苷	11.36	12.35	11.27	11.32	11.75	12.34	11.73	4.30
竹笋	紫杉氰苷	0.56	0.57	0.54	0.54	0.53	0.59	0.56	4.07
高	蜀黍苷	3.79	3.86	3.43	3.23	3.21	3.48	3.50	7.84

梁									
苦杏仁	黑野樱苷	74.69	76.57	78.64	78.72	76.58	76.32	76.92	1.99
	苦杏仁苷	223.39	235.41	188.91	219.59	211.51	239.44	219.71	8.31

(4) 实验室间的重复性和再现性

根据 GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法 理化部份 总则》的规定，参照 GB/T 6379.2-2004《测试方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，6家实验室（见表10）参加了生氰糖苷的验证试验，对本方法的精密度（重复性和再现性）进行统计分析（见表11~表45）。

表10 参加精密度试验的实验室名称及编号

实验室 <i>i</i>	实验室名称
1	农业农村部农产加工品质量监督检验测试中心(北京)
2	农业农村部农产品质量监督检验测试中心（北京）
3	农业农村部食品质量监督检验测试中心（湛江）
4	农业农村部稻米及制品质量监督检验测试中心
5	浙江省农业科学院农产品质量标准研究所
6	宁波市农产品质量检测中心

表11 木薯低浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 <i>i</i>	测定结果 (μg/g)			平均值 (μg/g)	<i>n</i>	<i>s</i> <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	21.69	21.22	21.58	21.50	3	0.06
	2	20.80	21.99	21.75	21.51	3	0.39
	3	23.43	23.48	22.88	23.26	3	0.11
	4	27.89	28.09	27.39	27.79	3	0.13
	5	26.07	27.12	27.36	26.85	3	0.47
	6	23.71	23.09	23.08	23.29	3	0.13

表12 木薯低浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.47	科克伦统计量	0.07214	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量			1.40030	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常 正常
				0.94556				
	狄克逊检验统计量			0.14929	狄克逊检验	0.628 (5%)	判定	正常

		0.00262	临界值	0.740 (1%)		正常
比对 试验 的 统计 结果	参加实验室的数目					6
	可接受结果的数目 (m)					6
	平均值 (μg/g),		$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			24.03331
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )		$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.46557
	重复性变异系数(%)					0.01937
	重复性限 (r),		$r = 2.8 \times S_r$			1.30359
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )		$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{s_r^2}{n}$			7.12281
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,		$S_R = \sqrt{s_r^2 + S_L^2}$			2.70916
	再现性变异系数 (%)					0.11273
	再现性限 (R)		$R = 2.8 \times S_R$			0.31563

表 13 木薯中浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分 名称	实验室 i	测定结果 (μg/g)			平均值 (μg/g)	n	s <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷 化合物	1	245.21	243.51	244.39	244.37	3	0.73
	2	246.42	248.91	245.35	246.89	3	3.34
	3	259.86	259.35	257.26	258.82	3	1.90
	4	260.02	257.96	256.87	258.28	3	2.56
	5	252.76	250.68	252.20	251.88	3	1.16
	6	253.58	250.70	256.10	253.46	3	7.31

表 14 木薯中浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单 元方差	最大 方差	7.31	科克伦 统计量	0.44935	科克伦检验 临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元 平均值	格拉布斯检验统计量		1.11459	格拉布斯检 验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			1.34995				正常	
	狄克逊检验统计量		0.03729	狄克逊检验	0.628 (5%)	判定	正常	

		0.17486	临界值	0.740 (1%)		正常	
比对试验的统计结果	参加实验室的数目					6	
	可接受结果的数目 (m)					6	
	平均值 (µg/g),	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$				252.28336	
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$				1.68285	
	重复性变异系数(%)					0.00667	
	重复性限 (r),	$r = 2.8 \times S_r$				4.71197	
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$				33.44295	
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,	$S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$				6.02287	
	再现性变异系数 (%)					0.02387	
	再现性限 (R)	$R = 2.8 \times S_R$				0.06685	

表 15 木薯高浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 i	测定结果 (µg/g)			平均值 (µg/g)	n	s <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	381.70	380.73	380.78	381.07	3	0.30
	2	379.30	381.49	383.57	381.45	3	4.57
	3	388.28	387.76	387.51	387.85	3	0.15
	4	388.00	388.00	386.07	387.36	3	1.24
	5	392.20	392.40	392.30	392.30	3	0.01
	6	393.40	389.44	392.09	391.64	3	4.07

表 16 木薯高浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	4.57	科克伦统计量	0.44251	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.10974	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			1.21731				正常	
	狄克逊检验统计量		0.05846	狄克逊检验	0.628 (5%)	判定	正常	

		0.03386	临界值	0.740 (1%)		正常	
比对试验的统计结果	参加实验室的数目					6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )					6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$				386.94607	
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$				1.31231	
	重复性变异系数(%)					0.00339	
	重复性限 ( $r$ ),	$r = 2.8 \times S_r$				3.67448	
	组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$				22.70156	
	再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$				4.94204	
	再现性变异系数 (%)					0.01277	
	再现性限 ( $R$ )	$R = 2.8 \times S_R$				0.03576	

表 17 木薯三浓度加标的实验室间重复性及再现性标准差

水平 $j$	实验室 $i$	$S_{rj}$	$S_{Rj}$
1	6	0.46557	2.70916
2	6	1.68285	6.02287
3	6	1.31231	4.94204

八个实验室参与的一致水平实验的木薯生氰糖苷测量方法精密度结果显示，重复性标准差  $S_r$  在 0.46557 ~ 1.68285 之间，再现性标准差  $S_R$  在 2.70916 ~ 6.02287 之间。

表 18 高粱低浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷	1	0.17	0.18	0.14	0.17	3	0.00054

化合物	2	0.17	0.17	0.18	0.18	3	0.00003
	3	0.19	0.21	0.20	0.20	3	0.00022
	4	0.17	0.17	0.17	0.17	3	0.00000
	5	0.16	0.19	0.18	0.18	3	0.00017
	6	0.17	0.17	0.16	0.17	3	0.00000

表 19 高粱低浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.00054	科克伦统计量	0.56365	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.86922	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			0.82114				正常	
	狄克逊检验统计量		0.65337	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常	
			0.00052				正常	
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 (m)						6	
	平均值 (μg/g),		$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.17598		
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )		$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.01265		
	重复性变异系数(%)						0.07191	
	重复性限 (r),		$r = 2.8 \times S_r$			0.03543		
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )		$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$			0.00009		
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,		$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$			0.01597		
	再现性变异系数 (%)						0.09074	
	再现性限 (R)		$R = 2.8 \times S_R$			0.25406		

表 20 高粱中浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 i	测定结果 (μg/g)			平均值 (μg/g)	n	s <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷	1	0.45	0.38	0.35	0.39	3	0.00264

化合物	2	0.43	0.42	0.42	0.42	3	0.00004
	3	0.48	0.49	0.51	0.49	3	0.00011
	4	0.45	0.40	0.44	0.43	3	0.00077
	5	0.39	0.41	0.43	0.41	3	0.00047
	6	0.44	0.44	0.43	0.44	3	0.00003

表 21 高粱中浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.00264	科克伦统计量	0.65527	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.78930	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%)	判定	正常	
			1.18717		1.973 (1%)		正常	
	狄克逊检验统计量		0.55164	狄克逊检验临界值	0.628 (5%)	判定	正常	
			0.20615		0.740 (1%)		正常	
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 (m)						6	
	平均值 (µg/g),		$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.43066		
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )		$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.02599		
	重复性变异系数(%)						0.06036	
	重复性限 (r),		$r = 2.8 \times S_r$			0.07278		
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )		$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$			0.00102		
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,		$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$			0.04121		
	再现性变异系数 (%)						0.09569	
	再现性限 (R)		$R = 2.8 \times S_R$			0.26793		

表 22 高粱高浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 i	测定结果 (µg/g)			平均值 (µg/g)	n	s <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷	1	0.89	0.89	0.95	0.91	3	0.00103

化合物	2	0.87	0.84	0.81	0.84	3	0.00096
	3	0.89	0.86	0.83	0.86	3	0.00100
	4	0.97	0.95	0.86	0.93	3	0.00380
	5	0.87	0.87	0.91	0.88	3	0.00049
	6	0.84	0.85	0.87	0.85	3	0.00021

表 23 高粱高浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.003 80	科克伦 统计量	0.52223	科克伦检验 临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元 平均值	格拉布斯检验统计量			1.39008	格拉布斯检 验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常
				1.08957				正常
	狄克逊检验统计量			0.18129	狄克逊检验 临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常
				0.11941				正常
比对 试验 的 统计 结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 (m)						6	
	平均值 (μg/g),			$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.87983	
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )			$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.03534	
	重复性变异系数(%)						0.04016	
	重复性限 (r),			$r = 2.8 \times S_r$			0.09895	
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )			$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$			0.00076	
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,			$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$			0.04484	
	再现性变异系数 (%)						0.05096	
	再现性限 (R)			$R = 2.8 \times S_R$			0.14269	

表 24 高粱三浓度加标的实验室间重复性及再现性标准差

水平 j	实验室 i	S <sub>ij</sub>	S <sub>Rj</sub>
1	6	0.01265	0.01597

2	6	0.02599	0.04121
3	6	0.03534	0.04484

八个实验室参与的一致水平实验的高粱生氰糖苷测量方法精密度结果显示，重复性标准差  $S_r$  在 0.01265 ~ 0.03534 之间，再现性标准差  $S_R$  在 0.01597 ~ 0.04484 之间。

表 25 竹笋低浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	0.19	0.18	0.21	0.19	3	0.00012
	2	0.19	0.17	0.17	0.18	3	0.00008
	3	0.25	0.25	0.26	0.25	3	0.00006
	4	0.16	0.16	0.15	0.16	3	0.00002
	5	0.19	0.18	0.21	0.19	3	0.00027
	6	0.17	0.17	0.16	0.17	3	0.00002

表 26 竹笋低浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.00027	科克伦统计量	0.48939	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.86541	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常 正常	
			0.93069		1.973 (1%)			
检验单元平均值	狄克逊检验统计量		0.62520	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常 正常	
			0.08645		0.740 (1%)			
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )						6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),			$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.18998	
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )			$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.00970	
	重复性变异系数(%)						0.05105	
	重复性限 ( $r$ ),			$r = 2.8 \times S_r$			0.02716	

组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	0.00110
再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$	0.03452
再现性变异系数 (%)		0.18171
再现性限 (R)	$R = 2.8 \times S_R$	0.50880

表 27 竹笋中浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	0.41	0.42	0.36	0.40	3	0.00111
	2	0.39	0.40	0.41	0.40	3	0.00022
	3	0.38	0.39	0.32	0.36	3	0.00160
	4	0.48	0.49	0.47	0.48	3	0.00016
	5	0.48	0.49	0.46	0.47	3	0.00021
	6	0.41	0.42	0.42	0.41	3	0.00002

表 28 竹笋中浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.00160	科克伦统计量	0.48476	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量			1.28336	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常
				1.27740				正常
	狄克逊检验统计量			0.06891	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常
				0.29883				正常
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )						6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),			$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.42069	
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )			$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.02355	
	重复性变异系数(%)						0.05598	
	重复性限 ( $r$ ),			$r = 2.8 \times S_r$			0.06594	

组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	0.00199
再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$	0.05043
再现性变异系数 (%)		0.11988
再现性限 (R)	$R = 2.8 \times S_R$	0.33565

表 29 竹笋高浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	0.97	1.04	0.97	0.99	3	0.00133
	2	0.93	0.93	0.90	0.92	3	0.00045
	3	0.95	0.93	0.95	0.94	3	0.00016
	4	0.94	0.92	0.92	0.93	3	0.00012
	5	0.97	0.95	0.95	0.96	3	0.00009
	6	0.95	0.99	1.00	0.98	3	0.00064

表 30 竹笋高浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	0.00133	科克伦统计量	0.49373	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量			1.37258	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常
				1.11403				正常
	狄克逊检验统计量			0.16492	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常
				0.10003				正常
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )						6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),			$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			0.95324	
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )			$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			0.02154	
	重复性变异系数(%)						0.02260	
	重复性限 ( $r$ ),			$r = 2.8 \times S_r$			0.06033	

组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	0.00073
再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	0.03449
再现性变异系数 (%)		0.03618
再现性限 (R)	$R = 2.8 \times S_R$	0.10130

表 31 竹笋三浓度加标的实验室间重复性及再现性标准差

水平 $j$	实验室 $i$	$S_{rj}$	$S_{Rj}$
1	6	0.00970	0.03452
2	6	0.02355	0.05043
3	6	0.02154	0.03449

八个实验室参与的一致水平实验的竹笋生氰糖苷测量方法精密度结果显示，重复性标准差  $S_r$  在 0.00970~0.02355 之间，再现性标准差  $S_R$  在 0.03449~0.05043 之间。

表 32 亚麻籽低浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	37.79	43.19	42.36	41.11	3	8.46
	2	44.02	45.49	46.31	45.27	3	1.35
	3	39.18	41.97	42.48	41.21	3	3.16
	4	42.13	44.96	44.88	43.99	3	2.59
	5	42.61	43.06	46.63	44.10	3	4.84
	6	40.44	41.05	41.12	40.87	3	0.14

表 33 亚麻籽低浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	8.46	科克伦统计量	0.41487	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.31371	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			0.98620				正常	
	狄克逊检验统计量		0.26638	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常	
			0.05467				正常	

比对试验的统计结果	参加实验室的数目	6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )	6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	42.75847
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$	1.85026
	重复性变异系数(%)		0.04327
	重复性限 ( $r$ ),	$r = 2.8 \times S_r$	5.18072
	组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	2.52435
	再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$	2.43881
	再现性变异系数 (%)		0.05704
	再现性限 ( $R$ )	$R = 2.8 \times S_R$	0.15970

表 34 亚麻籽中浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	436.62	436.50	439.51	437.54	3	2.90
	2	432.67	431.57	426.27	430.17	3	11.72
	3	434.94	431.28	432.03	432.75	3	3.74
	4	446.65	442.84	443.69	444.39	3	4.00
	5	441.04	444.40	448.16	444.53	3	12.69
	6	437.93	442.80	438.14	439.63	3	7.58

表 35 亚麻籽中浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	12.69	科克伦统计量	0.31942	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.07535	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			1.35202				正常	
	狄克逊检验统计量		0.00982	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常	
			0.17983				正常	

比对试验的统计结果	参加实验室的数目	6
	可接受结果的数目 ( $m$ )	6
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ), $\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	438.16970
	重复性标准偏差 ( $S_r$ ) $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$	2.66530
	重复性变异系数(%)	0.00608
	重复性限 ( $r$ ), $r = 2.8 \times S_r$	7.46284
	组间变动性方差( $S_L^2$ ) $S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	32.65179
	再现性标准偏差 $S_R$ , $S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$	6.30521
	再现性变异系数 (%)	0.01439
	再现性限 ( $R$ ) $R = 2.8 \times S_R$	0.04029

表 36 亚麻籽高浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	828.45	823.27	828.25	826.66	3	8.63
	2	797.12	794.51	789.50	793.71	3	15.01
	3	816.38	809.30	815.29	813.65	3	14.53
	4	814.27	810.46	813.95	812.89	3	4.47
	5	826.70	820.00	821.10	822.60	3	12.91
	6	817.71	811.09	818.29	815.70	3	15.99

表 37 亚麻籽高浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	15.99	科克伦统计量	0.23840	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.09262	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常	
			1.79747				正常	
	狄克逊检验统计量		0.12318	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常	
			0.58220				正常	

比对试验的统计结果	参加实验室的数目	6	
	可接受结果的数目 ( $m$ )	6	
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ ),	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	814.20217
	重复性标准偏差 ( $S_r$ )	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$	3.45316
	重复性变异系数(%)		0.00424
	重复性限 ( $r$ ),	$r = 2.8 \times S_r$	9.66885
	组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	125.99660
	再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	11.74397
	再现性变异系数 (%)		0.01442
	再现性限 ( $R$ )	$R = 2.8 \times S_R$	0.04039

表 38 亚麻籽三浓度加标的实验室间重复性及再现性标准差

水平 $j$	实验室 $i$	$S_{rj}$	$S_{Rj}$
1	6	1.85026	2.43881
2	6	2.66530	6.30521
3	6	3.45316	11.74397

八个实验室参与的一致水平实验的亚麻籽生氰糖苷测量方法精密度结果显示，重复性标准差  $S_r$  在 1.85026 ~ 3.45316 之间，再现性标准差  $S_R$  在 2.43881 ~ 11.74397 之间。

表 39 苦杏仁低浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 $i$	测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )			平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$n$	$s^2$
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	38.70	43.37	38.12	40.06	3	8.27
	2	37.05	35.60	34.88	35.84	3	1.22

	3	42.09	39.78	39.53	40.47	3	2.00
	4	41.57	44.22	43.72	43.17	3	1.98
	5	35.93	36.43	35.57	35.98	3	0.18
	6	36.21	35.61	37.50	36.44	3	0.93

表 40 苦杏仁低浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	8.27	科克伦统计量	0.57490	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.49211		格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常
			0.93281					正常
	狄克逊检验统计量		0.36851		狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常
			0.01840					正常
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 (m)						6	
	平均值 (μg/g),			$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			38.65950	
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )			$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			1.55849	
	重复性变异系数(%)						0.04031	
	重复性限 (r),			$r = 2.8 \times S_r$			4.36377	
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )			$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$			8.31842	
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,			$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$			3.27831	
	再现性变异系数 (%)						0.08480	
	再现性限 (R)			$R = 2.8 \times S_R$			0.23744	

表 41 苦杏仁中浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 i	测定结果 (μg/g)			平均值 (μg/g)	n	s <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	512.52	520.63	512.05	515.07	3	23.26

	2	501.96	504.19	502.69	502.95	3	1.30
	3	526.17	528.88	527.29	527.44	3	1.85
	4	533.58	538.52	537.18	536.43	3	6.52
	5	538.00	532.00	537.00	535.67	3	10.33
	6	498.24	503.41	496.79	499.48	3	12.11

表 42 苦杏仁中浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	23.26	科克伦统计量	0.43013	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.04722		格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常
			1.23937					正常
	狄克逊检验统计量		0.02058		狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常
			0.09387					正常
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 (m)						6	
	平均值 (μg/g),		$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$				519.50430	
	重复性标准偏差 (S <sub>r</sub> )		$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$				3.03789	
	重复性变异系数(%)						0.00585	
	重复性限 (r),		$r = 2.8 \times S_r$				8.50608	
	组间变动性方差(S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )		$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$				258.05371	
	再现性标准偏差 S <sub>R</sub> ,		$S_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$				16.34878	
	再现性变异系数 (%)						0.03147	
	再现性限 (R)		$R = 2.8 \times S_R$				0.08812	

表 43 苦杏仁高浓度加标的实验室间重复性及再现性测定结果

组分名称	实验室 <i>i</i>	测定结果 (μg/g)			平均值 (μg/g)	<i>n</i>	<i>s</i> <sup>2</sup>
		1	2	3			
生氰糖苷化合物	1	794.39	799.55	795.41	796.45	3	7.46
	2	780.91	782.89	787.98	783.93	3	13.30
	3	771.96	769.03	778.89	773.29	3	25.61
	4	788.26	773.71	778.70	780.22	3	54.65
	5	782.00	774.00	784.00	780.00	3	28.00
	6	786.68	787.70	785.30	786.56	3	1.45

表 44 苦杏仁高浓度加标的实验室间数据检验统计结果

检验单元方差	最大方差	54.65	科克伦统计量	0.42357	科克伦检验临界值	0.616 (5%) 0.722 (1%)	判定	正常 正常
检验单元平均值	格拉布斯检验统计量		1.67116	格拉布斯检验临界值	1.877 (5%) 1.973 (1%)	判定	正常 正常	
			1.29678					
检验单元平均值	狄克逊检验统计量		0.42688	狄克逊检验临界值	0.628 (5%) 0.740 (1%)	判定	正常 正常	
			0.28967					
比对试验的统计结果	参加实验室的数目						6	
	可接受结果的数目 ( <i>m</i> )						6	
	平均值 (μg/g),		$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$			783.40983		
	重复性标准偏差 ( <i>S<sub>r</sub></i> )		$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}}$			4.66304		
	重复性变异系数(%)						0.00595	
	重复性限 ( <i>r</i> ),		$r = 2.8 \times S_r$			13.05651		

组间变动性方差( $S_L^2$ )	$S_L^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	53.61957
再现性标准偏差 $S_R$ ,	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	8.68122
再现性变异系数 (%)		0.01108
再现性限 (R)	$R = 2.8 \times S_R$	0.03103

表 45 苦杏仁中三浓度加标的实验室间重复性及再现性标准差

水平 $j$	实验室 $i$	$S_{rj}$	$S_{Rj}$
1	6	1.55849	3.27831
2	6	3.03789	16.34878
3	6	4.66304	8.68122

6 个实验室参与的一致水平实验的苦杏仁测量方法精密度结果显示, 重复性标准差  $S_r$  在 1.55849~4.66304 之间, 再现性标准差  $S_R$  在 3.27831~16.34878 之间。

### 3.3.5.5 基质效应

在基质样品添加 3 个不同浓度(低、中、高)的生氰糖苷进行基质效应试验, 加标浓度设置见表 6。每一浓度六样本分析, 得峰面积为 A。另以稀释剂直接配制相同理论浓度的对照液, 同法进样, 得峰面积为 B, 计算相应峰面积之比 ( $A/B \times 100\%$ )。计算结果见表 46。从表中试验结果可以看出本方法在样品中进行进行低、中、高三浓度加标, 基质效应在 80%~125%之间。

表 46 三浓度加标样品基质效应

样品	化合物	添加浓度 ( $\mu\text{g}/100\text{mg}$ )	基质效应/%
亚麻籽	$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	2, 25, 40	112.34, 110.40, 104.60
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	2, 25, 40	101.26, 106.64, 101.84
	亚麻苦苷	0.5, 1, 2	114.33, 108.44, 111.58
	百脉根苷	0.5, 1, 2	99.464, 100.31, 106.33
木薯	亚麻苦苷	2, 25, 40	115.41, 122.39, 118.55
	百脉根苷	0.5, 1, 2	121.11, 118.95, 115.24
竹笋	紫杉氰苷	0.02, 0.05, 0.1	104.32, 101.03, 81.99
高粱	蜀黍苷	0.1, 0.2, 0.5	94.011, 109.33, 103.48

苦杏仁	黑野樱苷	2, 25, 40	97.931, 96.886, 106.72
	苦杏仁苷	2, 25, 40	97.394, 103.97, 103.39

### 3.3.5.6 系统适应性

以 25  $\mu\text{g/L}$  浓度生氰糖苷对照品溶液为系统适用性试验溶液，进行分析，记录色谱图。计算系统适用性参数，结果见表 47。由表可知本方法的系统适用性试验结果符合规定。

表 47 系统适应性结果

系统适用性参数	化合物	测得数据	评判标准
重复进样对照品溶液 6 针 保留时间 RSD (%)	亚麻苦苷	0.25	$\leq 1\%$
	$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	0.23	
	百脉根苷	0.12	
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	0.12	
	紫杉氰苷	0.11	
	蜀黍苷	0.13	
	苦杏仁苷	0.00	
	黑野樱苷	0.061	
重复进样对照品溶液 6 针 峰面积 RSD (%)	亚麻苦苷	3.48	$\leq 5\%$
	$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	4.19	
	百脉根苷	4.65	
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	1.44	
	紫杉氰苷	4.53	
	蜀黍苷	3.25	
	苦杏仁苷	4.91	
	黑野樱苷	3.42	
对称因子	亚麻苦苷	1.61	$\geq 0.4$
	$\beta$ -龙胆二糖丙酮氰醇	1.18	
	百脉根苷	1.02	
	$\beta$ -龙胆二糖甲乙酮氰醇	1.02	
	紫杉氰苷	0.8	
	蜀黍苷	1.45	
	苦杏仁苷	1.24	
	黑野樱苷	1.22	

### 3.3.5.7 标准溶液稳定性考察

以配制的 100  $\text{mg/L}$  标准储备溶液为考察对象，保存条件为  $-18^\circ\text{C}$ ，分别于配制好后一个月、两个月、三个月时间点，取该储备液，用稀释剂稀释至 100  $\mu\text{g/L}$

标准工作液，以此工作液上机测试。每次连续进样三针，以每种化合物定量离子的色谱峰面积平均值为考察值，汇总如表 48。从表中可以看出，紫杉氰苷和蜀黍苷相对其他化合物来说不太稳定，冻存 3 个月相对标准偏差超过 10%，而冻存 2 个月相对标准偏差小于 10%，因此在-18℃下保存有效期为 2 个月是可靠的。

表 48 标准储备液（100 mg/L）长期冻存稳定性考察后峰面积值

化合物	配置后	配置后 1 个月	配置后 2 个月	配置后 3 个月	RSD /%
亚麻苦苷	1428.26	1388.78	1286.98	1190.00	8.08
β-龙胆二糖丙酮氰醇	19094.65	17042.87	17240.00	16629.62	6.24
百脉根苷	2312.60	2256.15	1914.70	2050.00	8.64
β-龙胆二糖甲乙酮氰醇	22926.54	21742.20	21430.00	20884.61	3.97
蜀黍苷	4625.55	4463.00	3779.22	3684.85	11.48
紫杉氰苷	3505.25	3386.00	2891.28	2608.41	13.58
苦杏仁苷	5530.13	5200.00	4775.59	4426.63	9.69
黑野樱苷	531.06	521.10	452.64	470.00	7.75

### 3.3.6 实际样品的测定

使用本方法对市场采集的木薯、高粱、竹笋、亚麻籽、苦杏仁进行生氰糖苷测定。木薯中含有亚麻苦苷  $272.92 \pm 3.55 \mu\text{g/g}$ ，百脉根苷  $43.00 \pm 5.99 \mu\text{g/g}$ 。高粱中含有蜀黍苷  $511.04 \pm 47.83 \mu\text{g/kg}$ 。竹笋中含有紫杉氰苷  $476.29 \pm 27.21 \mu\text{g/kg}$ 。亚麻籽中含有亚麻苦苷  $19.07 \pm 3.31 \mu\text{g/g}$ ，β-龙胆二糖丙酮氰醇  $219.46 \pm 9.97 \mu\text{g/g}$ ，百脉根苷  $2.99 \pm 0.65 \mu\text{g/g}$ ，β-龙胆二糖甲乙酮氰醇  $291.18 \pm 32.65 \mu\text{g/g}$ 。苦杏仁中含有苦杏仁苷  $1851.47 \pm 3.33 \mu\text{g/g}$ ，黑野樱苷  $72.62 \pm 2.92 \mu\text{g/g}$ 。

### 3.3.7 对本标准方法的基本评价

本标准规定了农产品中 8 种生氰糖苷的液相色谱-串联质谱检测方法。适用于木薯、亚麻籽、苦杏仁、竹笋、高粱等含氰化物的农产品中生氰糖苷类化合物含量的测定。主要技术内容包括样品前处理、色谱条件优化、灵敏度、准确度和精密度等。为了满足农产品检测的需要,本项目在查阅国内外大量文献资料和前期相关科研的基础上,制定了农产品中生氰糖苷的测定方法标准。方法在大量试验数据的基础上形成,科学可靠。本方法重复性、再现性好,省时、高效,所用仪器为常规分析仪器,具有较强的适用性。

## 4. 采用国际标准

无。

## 5. 与现行法律法规和强制性标准的关系

在标准的制订过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵循了政策性和协调同一性的原则。标准的名称、内容及指标与现行的国家标准之间不存在包含、重复、交叉问题。

## 6. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 7. 标准作为强制性或推荐性标准发布的意见

本标准作为化学分析方法标准，并不涉及有关国家安全、保护人体健康和人身财产安全、环境质量要求等有关强制性地方标准或强制性条文等的八项要求之一。因此，建议将《农产品中生氰糖苷测定-液相色谱串联质谱法》作为推荐性标准颁布实施。

## 8. 贯彻标准的要求和措施建议

无。

## 9. 废止现行有关标准的建议

无。

## 10 主要参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则第 1 部份：标准的结构和编写》

[2] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.4-2009 《标准编写第四部份：化学分析方法》

[3] 《统计学在化学分析测量中的应用》韩永志《全国分析测试体系的建立与完善》项目办公室 2004 年 10 月

[4] 中华人民共和国国家标准 《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》 GB/T 6379-2004，北京：中国标准出版社，1986.

- [5] 中华人民共和国国家标准 GB 5009.36-2016 《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》
- [6] Kato Y, Terada H. Determination method of linamarin in cassava products and beans by ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan. 2014,55(55):162-6.
- [7] Pičmanová M, Neilson EH, Motawia MS, Olsen CE, Agerbirk N, Gray CJ, et al. A recycling pathway for cyanogenic glycosides evidenced by the comparative metabolic profiling in three cyanogenic plant species[J]. Biochemical Journal. 2015,469(3):375.
- [8] Xu S, Xu X, Yuan S, Liu H, Liu M, Zhang Y, et al. Identification and Analysis of Amygdalin, Neoamygdalin and Amygdalin Amide in Different Processed Bitter Almonds by HPLC-ESI-MS/MS and HPLC-DAD[J]. Molecules. 2017,22(9):1425.
- [9] DE NICOLA G R, ONOFRIO L, LORENA M, et al. A simple analytical method for dhurrin content evaluation in cyanogenic plants for their utilization in fodder and biofumigation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(15): 8065-8069.