《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》编制组

二〇二三年十二月

项目名称：《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

项目统一编号：2022-4802

本文件起草单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站、广西壮

族自治区北海生态环境监测中心、上海第二工业大学、广东海洋大学、广西壮族自治区钦州生态环境监测中心、广西蓝合创讯数据科技有限公司。

本文件主要起草人：任朝兴、蓝文陆、韦业、龙慧琴、王其春、高桂兰、房琴、苏子幸、杨爽、陈燕、贺亮、吴鑫、张文武、王永峰、邓元秋、宋宝、黄仕英、张际标、张鹏、赵利容、吴茂银。

目 录

[1 任务来源 1](#_Toc152851331)

[2 标准制定的必要性和意义 1](#_Toc152851332)

[2.1类固醇激素的分类、来源及危害 1](#_Toc152851333)

[2.2本标准研究的目标化合物的基本信息 2](#_Toc152851334)

[2.2 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 7](#_Toc152851335)

[3国内外相关分析方法研究 7](#_Toc152851336)

[3.1主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 7](#_Toc152851337)

[3.2国内相关分析方法研究 7](#_Toc152851338)

[4标准编制工作过程 9](#_Toc152851339)

[4.1成立标准编制小组 9](#_Toc152851340)

[4.2查询国内外相关标准和文献资料 9](#_Toc152851341)

[4.3确定标准制订技术路线，制订原则 10](#_Toc152851342)

[4.4编写标准草稿和编制说明草稿 10](#_Toc152851343)

[4.5方法验证工作 10](#_Toc152851344)

[4.6编写标准征求意见稿和编制说明 10](#_Toc152851345)

[5标准制修订的基本原则和技术路线 10](#_Toc152851346)

[5.1标准制修订的基本原则 10](#_Toc152851347)

[5.2标准的适用范围和主要技术内容 10](#_Toc152851348)

[5.3标准制修订的技术路线 11](#_Toc152851349)

[6方法研究报告 12](#_Toc152851350)

[6.1方法研究的目标 12](#_Toc152851351)

[6.2方法原理 12](#_Toc152851352)

[6.3试剂和材料 12](#_Toc152851353)

[6.4仪器的选择 12](#_Toc152851354)

[6.5样品 12](#_Toc152851355)

[6.6分析步骤 13](#_Toc152851356)

[6.7结果计算与表示 21](#_Toc152851357)

[7方法验证 23](#_Toc152851358)

[7.1方法验证方案 23](#_Toc152851359)

[7.2方法验证过程 24](#_Toc152851360)

[7.3方法验证数据的取舍 24](#_Toc152851361)

[参考文献 24](#_Toc152851362)

[附件一 方法验证报告 29](#_Toc152851363)

《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》编制说明

# 1 任务来源

根据《广西标准化协会关于下达2022年第四十六批团体标准制修订项目计划的通知》（桂标协〔2022〕99号）文件精神，由广西环境科学学会提出，广西壮族自治区海洋环境监测中心站、广西壮族自治区北海生态环境监测中心、上海第二工业大学、广东海洋大学、广西壮族自治区钦州生态环境监测中心、广西蓝合创讯数据科技有限公司共同起草的团体标准《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（项目编号：2022-4802）。

# 2 标准制定的必要性和意义

## 2.1 类固醇激素的分类、来源及危害

类固醇激素是一类由胆固醇合成代谢具有生物活性的化合物。根据其生物学功能可以分为性激素和肾上腺皮质激素。性激素主要包括雌激素、雄激素和孕激素，肾上腺皮质激素包括糖皮质激素和盐皮质激素，许多类固醇激素药物已经广泛用于人类和动物的治疗。人工合成的糖皮质激素如地塞米松、强的松、强的松龙等广泛用于治疗各种炎症包括关节炎、结肠炎、哮喘、支气管炎、皮疹、过敏、鼻子和眼睛的炎症。人工合成的孕激素如炔诺酮，炔诺孕酮等用于避孕治疗、子宫异常出血、更年期症状和某些癌症治疗。人工合成的雄激素如康力龙，甲睾酮，群勃龙等不仅用于临床治疗，还在养殖业尤其是肉牛养殖中作为雄性促生长剂的使用以及用于提高运动员成绩的促进剂。

环境中的类固醇激素主要来自于人和动物的排泄物如尿液和粪便以及人工合成的类固醇激素的使用和排放。经过人和动物排泄过程，类固醇激素会通过污水处理厂出水口或者人为直接排放进入到环境中。类固醇激素是内分泌干扰物的一种，由于其在极低的浓度下（ng/L）的水平就可能对生物体的生殖、神经和免疫系统产生严重危害，导致生物体的内分泌系统失衡，因而备受公众和科学界的广泛关注。

前人对于环境中类固醇激素进行了大量研究，在地表水、污水处理厂、水产养殖场、畜禽养殖场、污泥、土壤[和生物体中均有检出。Zhang等利用建模的方法估算7种类固醇激素在中国流域的排放量，并预测它们在环境中的归趋，发现类固醇激素每年总排泄量中人体排泄物占38%，动物排泄物占62%，每年经过处理进入环境的类固醇激素排放量是2486吨，大约有83%的类固醇激素进入水体环境。海洋是地球水域集中地，人类生产和使用的大部分类固醇激素会通过入海污染源途径进入海洋环境。近年来，海洋环境中类固醇激素也越来越受到学者的重视，部分学者对爱尔兰都柏林湾、南海海陵湾、南海流沙湾、广东大亚湾等和广西北海湾等研究了类固醇激素污染分布特征及生态风险评价。其中在南海海陵湾区域类固醇激素的检出浓度范围为0.04～40 ng·L-1，风险系数等级依次从污水排放场到码头、养殖区、旅游区再到近海地区降低。

## 2.2 本标准研究的目标化合物的基本信息

本标准研究的目标化合物的基本信息如下表2-1。

**表2-1 本标准研究的目标化合物的基本信息**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 英文名称 | CAS号 | 分子量 | 分子式 | 结构式 | 理化性质 |
| 诺龙 | Nondrolone | 434-22-0 | 274.398 | C18H26O2 | 诺龙 | 结晶固体，熔点：120-125ºC |
| 雄烯二酮 | Androstensdione | 63-05-8 | 286.41 | C19H26O2 | 雄烯二酮 | 熔点：170-173ºC |
| 表睾酮 | EpiTestosterone | 481-30-1 | 288.42 | C19H28O2 | 表睾酮 | 白色或奶油色白色结晶粉末，熔点：218-220ºC |
| 甲睾酮 | 17-Methyltestosterone | 58-18-4 | 302.451 | C20H30O2 | 甲基睾丸酮 | 白色结晶性粉末，无臭，无味，溶于乙醇、甲醇、乙醚和其他大多数有机溶剂，微溶于植物油，几乎不溶于水，熔点：162 -168ºC |
| 炔诺酮 | Norethindrone | 68-22-4 | 298.42 | C20H26O2 | 炔诺酮 | 白色结晶粉末，不溶于水，微溶于乙醇，略溶于丙酮，溶于氯仿，熔点：205 - 206ºC |
| 孕酮(黄体酮) | Progesterone | 57-83-0 | 314.46 | C21H30O2 | 黄体酮 | 白色结晶性粉末，无臭，溶于醇、丙酮和二氧六环，微溶于植物油，不溶于水，熔点：128-132ºC |
| 甲地孕酮 | Megestrol | 3562-63-8 | 342.47 | C22H30O3 | 甲地孕酮 | 白色或微黄色结晶性粉末，无臭。在空气中稳定。熔点202～209℃，极易溶于氯仿，溶于丙酮，略溶于乙酸乙酯，微溶于无水乙醇，不溶于水 |
| 甲羟孕酮 | Medroxyprogesterone | 520-85-4 | 344.5 | C22H32O3 | 甲羟孕酮 | 白色或类白色结晶性粉末，无臭。不溶于水，易溶于氯仿，微溶于无水乙醇。熔点202～208℃ |
| 可的松 | Cortisone | 53-06-5 | 360.44 | C21H28O5 | 可的松 | 白色结晶性粉末，溶于乙醇、丙酮、和冷甲醇，极少溶于乙醚、苯和氯仿，微溶于水（25℃，28mg/100ml），水溶液呈中性。在浓硫酸中呈深红色溶液，并有深绿色荧光。熔点：223 -228ºC |
| 氢化可的松（皮质醇） | Hydrocortisone | 50-23-7 | 362.46 | C21H30O5 | 氢化可的松 | 白色或类白色结晶性粉末，不溶于水，难溶于乙醚，微溶于氯仿，溶于丙酮、乙醇 |
| 地塞米松 | Dexamethason | 50-02-2 | 392.46 | C22H29FO5 | 地塞米松 | 白色或类白色结晶性粉末，无臭，甲醇、乙醇、丙酮或二氧六环中略溶，在三氯甲烷中微溶，在乙醚中极微溶解，在水中几乎不溶，熔点：255-264ºC |
| 雌酮(雌酚酮) | Estrone | 53-16-7 | 270.37 | C18H22O2 | 雌酮 | 白色板状结晶或结晶性粉末几乎不溶于水，溶于[二氧六环](https://baike.baidu.com/item/%E4%BA%8C%E6%B0%A7%E5%85%AD%E7%8E%AF/5998442?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E9%9B%8C%E9%85%AE/_blank)、[吡啶](https://baike.baidu.com/item/%E5%90%A1%E5%95%B6?fromModule=lemma_inlink)和氢氧化碱溶液，微溶于乙醇(1：400)、[丙酮](https://baike.baidu.com/item/%E4%B8%99%E9%85%AE?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E9%9B%8C%E9%85%AE/_blank)、苯、[氯仿](https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%AF%E4%BB%BF?fromModule=lemma_inlink)、乙醚和[植物油](https://baike.baidu.com/item/%E6%A4%8D%E7%89%A9%E6%B2%B9?fromModule=lemma_inlink)。 |
| 17-α雌二醇 | [17alpha-Estradiol](https://www.chemsrc.com/en/cas/57-91-0_252359.html) | [57-91-0](https://www.chemsrc.com/baike/252359.html) | 272.38 | C18H24O2 | 17-α雌二醇 | 粉末，溶于乙醇、丙酮及碱性水溶液，略微溶于乙醚及氯仿，不溶于水及稀酸。熔点：176-180ºC |
| 17β-雌二醇(雌二醇) | 17β-Estradiolum | 50-28-2 | 272.38 | C18H24O2 | 17β-雌二醇 | 白色或乳白色无臭结晶性粉末；无臭。在[二氧六环](https://baike.baidu.com/item/%E4%BA%8C%E6%B0%A7%E5%85%AD%E7%8E%AF/5998442?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/17%CE%B2-%E9%9B%8C%E4%BA%8C%E9%86%87/_blank)、丙酮及其他有机溶剂溶解，在乙醇中略溶，不溶于水。 |
| 雌三醇 | Estriol | 50-27-1 | 288.38 | C18H24O3 | 雌三醇 | 白色结晶粉末，难溶于水，微溶于乙醇(1：500)、乙醚、氯仿、二氧六环和植物油，易溶于吡啶和氢氧化碱溶液。熔点：280-282ºC |
| 17a-乙炔雌二醇(炔雌醇) | 17A-ethinyl estradiol | 4717-40-2 | 296.40 | C20H24O2 | 17a-乙炔雌二醇 | 无色针状晶体，几乎不溶于水，能溶乙醇、乙醚、丙酮、 氯仿、二嗯烷 |

## 2.2 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

**2.2.1 现行污染物分析方法标准的局限性**

国内环境标准中针对海洋生物体中类固醇激素的测定目前仍是空白，国外美国EPA 1694利用HPLC-MS/MS技术，采用同位素标识物为内标物定量测定环境样品中的药物及个人护理用品，适用于废水、地表水、地下水、固废不同环境基体，但也仅是分析抗生素。

**2.2.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展**

环境中类固醇激素的分析方法主要有：免疫分析法(Immunoassay)、液质联用法(LC－MS)、液相色谱－串联质谱法(LC－MS/MS)、气质联用法(GC－MS)和气相色谱－串联质谱法(GC－MS/MS)。免疫分析法对于具有相似的化学结构的激素时，传统的免疫法的选择性不高，导致准确率降低和交叉反应，除此之外还有灵敏度低、低通量等的缺陷而使其使用受限。气相色谱质谱联用仪具有高灵敏度、选择性好、能效高等优点解决了传统免疫法的问题，但是类固醇激素目标物挥发性差，使得样品在分析前需要复杂的衍生化处理，使实验步骤变得繁琐复杂也增加了实验操作时间。液质联用法(LC－MS)、液相色谱－串联质谱法(LC－MS/MS)无需衍生化处理，不仅具有气相色谱质谱联用仪的优点，也简化了前处理技术。随着技术的不断发展，超高液相色谱技术和三重四级杆质谱技术大大的提高了仪器的灵敏度、同时满足准确定性‚直接进样‚快速检测等要求。

# 3 国内外相关分析方法研究

## 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经查阅有相关科研文献中涉及到海洋生物体中类固醇激素的测定方法。

金伟等用气相色谱-质谱测定水和生物体中的雄烯二酮（MP）、双氢睾酮、睾酮和孕酮，4种目标化合物检出限分别为0.1～0.5ng·L-1和0.6～0.8ng·g-1,定量限分别为0.4～1.8ng·L-1和1.9～2.6ng·g-1,加标回收率分别为89.3％～101.4％和77.3％～92.1％。冯慧等采用超声辅助萃取-吸附剂净化-液相色谱-串联质谱同步检测环境固体样品中22种甾体激素，方法检出限为0.025～0.696μg·kg-1，加标回收率达到63.5%以上。周永顺等建立了超高效液相色谱－串联质谱（UPLC－MS/MS）同时检测生物体中24种皮质类固醇激素（CSs）的分析方法，结果为24种CSs的平均回收率为64.9%～125.1%。

## 3.2 国内相关分析方法研究

关于类固醇激素的标准检测方法，目前国内还没有测定海洋生物体中的这类药物方法，但在化妆品、动物源性食品中的标准检测方法较多，见表3-1。

**表3-1 化妆品、动物源食品中类固醇激素的标准方法**

| 方法出处 | 方法号 | 目标化合物 | 前处理 | 分析方法 | 检出限 | 适用范围 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 中国检验检疫总局 | GB/T 21981-2008 | 雄烯二酮、甲睾酮、雌酮、雌二醇、雌三醇、甲羟孕酮、孕酮、可的松、氢化可的松等 | 超声提取→SPE柱净化 | 高效液相色谱-质谱/质谱法 | 0.4～2.0 µg/kg | 猪肉、牛奶等动物源食品 |
| 中国检验检疫总局 | GB/T22957- 2008 | 糖皮质激素 | 溶剂提取→SPE柱净化 | 液相色谱串联质谱法 | 0.2～1.0µg/kg | 河豚鱼、鳗鱼、烤鳗 |
| 中国检验检疫总局 | GB/T34918-2017 | 性激素 | 溶剂提取→SPE柱净化 | 超高液相色谱串联质谱法 | 0.156 mg/kg | 化妆品 |
| 中国检验检疫总局 | GB/T40154 -2021 | 糖皮质激素 | 超声提取 | 液相色谱串联质谱法 | 0.03 μg/g | 化妆品 |
| 中国检验检疫总局 | SN/T1980 -2007 | 孕激素 | 超声提取→ SPE柱净化 | 高效液相色谱-质谱/质谱法 | 1.0～2.0μg/kg | 动物源性食品 |
| 中国检验检疫总局 | SN/T2222 -2008 | 糖皮质激素 | 培养-提取→ SPE柱净化 | 高效液相色谱-质谱/质谱法 | 0.75～10 μg/kg | 动物源性食品 |
| 中国检验检疫总局 | SN/T2677 -2010 | 雄性激素 | 提取→ SPE柱净化 | 高效液相色谱-质谱/质谱法 | 0.001～0.01 mg/kg | 动物源性食品 |
| 农业部 | 农业部1031号公告-2-2008 | 糖皮质激素 | 提取→ SPE柱净化 | 液相色谱串联质谱法 | \ | 动物源性食品 |
| 农业部 | 农业部1063号公告-5-2008 | 糖皮质激素 | 提取→ SPE柱净化 | 液相色谱串联质谱法 | \ | 饲料 |
| 农业部 | 农业部282号公告-1-2020 | 雌激素 | 提取→ SPE柱净化 | 液相色谱串联质谱法 | \ | 饲料 |

# 4 标准编制工作过程

## 4.1 成立标准编制小组

团体标准《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》项目任务下达后，立即成立了标准编制工作组，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。为高质量编制团体标准《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》，对标准编制工作组分工如下，见表4-1。

**表4-1 标准编制小组分工**

|  |  |
| --- | --- |
| 主要起草人(单位) | 承担的工作 |
| 任朝兴（广西壮族自治区海洋环境监测中心站） | 项目负责人，负责项目申请立项、整体构思、编制思路及整体定位、项目技术把控及项目的整体组织和推进等。 |
| 任朝兴（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  蓝文陆（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  张际标（广东海洋大学） | 对标准文本进行撰写与修改；按专家提出的意见修改标准文本；汇总和撰写编制说明，汇总征求意见，撰写标准解读、上报函等技术资料，协调有关单位方法验证工作。 |
| 韦业（广西壮族自治区北海生态环境监测中心）  王其春（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  房琴（上海第二工业大学）  张鹏（广东海洋大学） | 负责标准的研制工作：包括实验方案以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作。 |
| 龙慧琴（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  贺亮（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  房琴（上海第二工业大学）  吴鑫（广西壮族自治区北海生态环境监测中心）  苏子幸（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  张文武（广西壮族自治区北海生态环境监测中心）  杨爽（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  陈燕（广西壮族自治区海洋环境监测中心站） | 负责采样、分析工作、监测结果数据的统计。 |
| 邓元秋（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  王永峰（广西壮族自治区钦州生态环境监测中心）  黄仕英（广西壮族自治区北海生态环境监测中心）  王永峰（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  宋宝（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  赵利荣（广东海洋大学） | 负责标准的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写及校核工作。 |
| 蓝文陆（广西壮族自治区海洋环境监测中心站）  高桂兰（上海第二工业大学）  吴茂银（广西蓝合创讯数据科技有限公司） | 负责标准文本的校核工作：包括标准文本和编制说明的校核工作。 |

## 4.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制小组根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解掌握测定分析方法的国内外最新技术发展情况，对现有各种方法和监测工作需求开展调查研究。

通过调研了解到目前国外尚无海洋生物体中类固醇激素的限值标准。对于标准分析方法，美国环保署（EPA）颁布了采用高分辨气相色谱/高分辨质谱分析水、土壤、生物体和生物体中的类固醇和激素（EPA methed 1698）。该方法利用GC-MS/MS技术，采用同位素标识物为内标物定量测定环境样品中类固醇激素。国内环境标准体系中针对海洋生物体中类固醇激素的测定目前仍是空白，但有针对动物源食品、化妆品中此类药物的分析方法标准。

## 4.3 确定标准制订技术路线，制订原则

2022年6月，编写项目任务计划，确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容，明确了生物体中的类固醇激素成分为本标准的分析对象。采用超声波提取和固相萃取净化预处理技术，结合液质联用分析方法，提高分析的准确度和灵敏度。

## 4.4 编写标准草稿和编制说明草稿

2023年6月，本标准编制组经过大量文献调研和基础实验，建立了高效液相色谱-串联质谱法测定海洋生物体中类固醇激素的方法，编制完成了《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》标准方法文本。

## 4.5 方法验证工作

2023年6月-12月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，在收回了全部的验证报告基础上，进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》验证汇总报告。

## 4.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年12月，编写《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明，并对文本和编制说明进行修改。

# 5 标准制修订的基本原则和技术路线

## 5.1 标准制修订的基本原则

1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 5.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于海洋生物体中类固醇激素的测定。使用固相萃取技术，选择不同的实验参数，对物质中的目标成分进行选择性萃取，利用LC-MS/MS进行测定，获得满意的回收率，并验证固相萃取技术作为样品前处理技术的可行性。

## 5.3 标准制修订的技术路线

《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

选择6家具有资质的实验室进行方法验证

形成团体标准

方法适用性研究

实际样品测试

建立《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

样品前处理方法研究

样品采集、运输与保存

仪器分析与方法研究

质量控制与质量保证技术研究

参照文献、标准及实际试验情况，确定采样与保存技术

建立液相色谱分离方法，考察色谱柱类型、梯度洗脱优化等条件

考察超声波提取条件和固相萃取净化参数

建立质谱分析方法，选择母离子和相应子离子，优化碎裂电压、碰撞能等重要参数。

可量化指标包括：标准曲线线性相关系数、平行样品的相对偏差、实际样品的加标回收率、方法检出限等

# 6 方法研究报告

## 6.1 方法研究的目标

建立适用于海洋生物体中类固醇激素的高效液相色谱-串联质谱法。

## 6.2 方法原理

采用超声波提取技术对海洋生物体进行前处理，用高效液相色谱—三重四极杆串联质谱仪（LC-MS/MS）检测样品中的类固醇激素化合物，按多反应监测（MRM）方式，根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

## 6.3 试剂和材料

6.3.1 实验用水为一级水。

6.3.2 试剂为符合国家标准的液相色谱纯化学试剂，在使用前均进行试剂空白实验，满足方法要求才可使用。

6.3.3 标准物质等均为购置市售有证标准品。

6.3.4 本方法使用市售商品化固相萃取柱HLB柱，填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的大孔共聚物，通用于非极性到极性化合物。

## 6.4 仪器的选择

本标准制定组通过调研国内外文献及试验摸索，采用液质联用技术测定类固醇激素，既免去了繁琐的衍生化前处理过程，只需萃取富集，又具备较高的灵敏度。

## 6.5 样品

6.5.1 采样器皿的洗涤

对所有与样品直接接触的器皿，均应采取措施保证其洁净度，避免造成污染或干扰。

6.5.2 采样步骤

样品采集参照《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007和《近岸海域环境监测技术规范 第五部分 近岸海域生物质量监测》（HJ 442.5-2020）的相关规定，制定样品采集方法及质控措施，用预先洗涤干净并烘干的旋盖广口棕色玻璃瓶盛装样品。

6.5.3 样品的保存

采集的样品应尽快分析，确需保存时，应按照GB17378.3的相关规定保存。

6.5.4冷冻干燥

除去样品中的石子、贝壳、玻璃等异物，取适量样品进行冷冻干燥。冷冻干燥后的样品一部分用于测定含水率，一部分用于前处理。

6.5.5含水率的测定

生物体样品含水率的测定按照GB17378.5执行。

6.5.6超声波提取

调节超声波功率，以保证试样在提取时能够完全被翻动。

6.5.7固相萃取净化

6.5.6.1不同固相萃取柱的比较

由于类固醇激素化合物具有亲酯性，而HLB柱填料为亲水亲酯型聚合物，C18柱填料是键合硅胶材料，C18柱和HLB柱均具有较好的稳定性，均能用于环境内分泌污染物的检测。但C18柱的pH耐受范围为2-8，而HLB柱的pH耐受范围为1-14，耐受范围宽。再者C18柱具有疏水性质，而HLB柱具有亲水性质，所以在使用过程中如果出现小柱干涸的情况，C18柱会影响回收率，而HLB柱不会。通过空白加标回收率结果，C18柱对雄烯二酮和炔诺酮的吸附效果不如HLB柱好，综上，本实验室选取HLB柱。

6.5.6.2淋洗液的种类

淋洗要洗掉固定相内不需要的样品组分，所以淋洗液要略强于或等于上样溶剂，淋洗液多为水。实验采用10%甲醇-水淋洗时，目标化合物已有少量损失，故实验采用纯水作为淋洗液。

6.5.6.3洗脱液的选择

实验还考察了甲醇和乙酸乙酯的配比对目标化合物回收率水平的影响。结果表明，甲醇和乙酸乙酯作为洗脱液配比为1:1时，回收率最高。最终选择甲酸-乙酸乙酯溶液（1:1）作为洗脱液。

## 6.6 分析步骤

本方法采用超声波提取样品，高效液相色谱-串联质谱法测定水中目标物。方法包括样品采集、样品提取、净化、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容。

6.6.1 液相色谱条件

甲酸可以增加氢离子浓度，促进[M+H]+分子离子峰的形成，提高离子化效率和灵敏度，同时也会抑制离子化效率。当水相中添加了甲酸后，各组分的色谱峰形变窄，色谱峰形对称，目标化合物的色谱峰峰形明显改善，响应更强，根据厂商多年实验数据，加酸浓度为0.1%。

同时我们还对流动相梯度洗脱程序进行了优化，由于雄烯二酮和炔诺酮的保留时间一致，未能使它们的色谱峰达到完全分离，其他组分均能达到基线分离。考虑到我们使用的是质谱检测器，采用的是多离子反应监测模式，对未达到基本分离的目标化合物也能进行准确的定性定量分析，不影响分析结果。

6.6.2 质谱条件优化

采用电喷雾电离源（ESI）在正离子模式下对雄激素、孕激素和糖皮质激素化合物的质谱条件进行优化，均有较好的响应。选定[M+H]+为母离子，进行选择性离子扫描（SIM），以确定源内碎裂电压，再进行二级质谱扫描，以不同的碰撞能量将待测物的准分子离子打碎，寻找子离子碎片。采用MRM模式，以子离子响应最强时的参数来确定碰撞能量，表1为目标化合物的多离子反应监测条件。

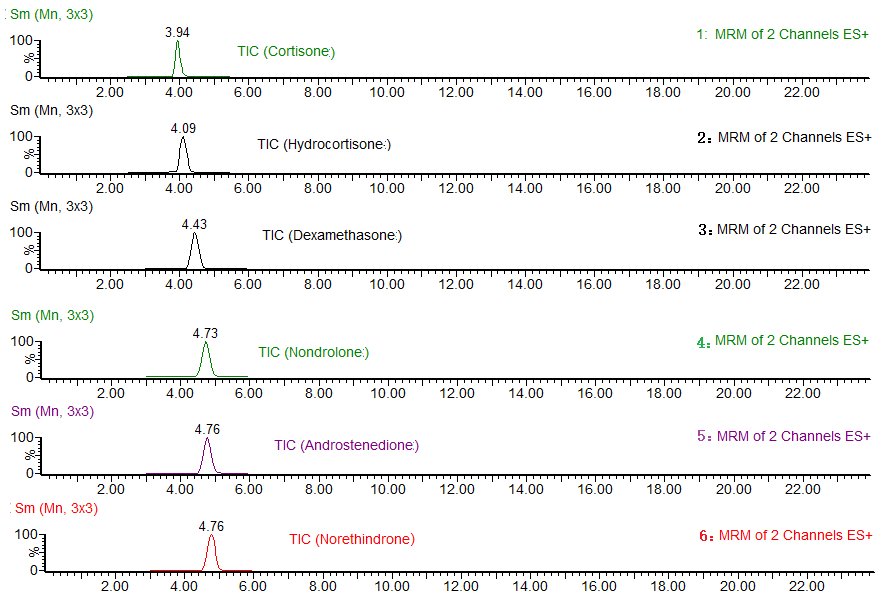
**表6-1 类固醇激素的多离子反应监测条件**

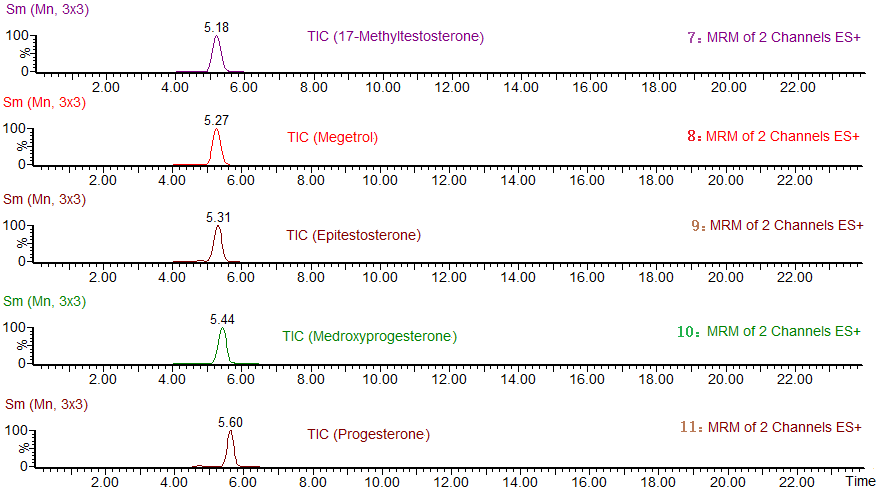
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 母离子  m/z | 子离子  m/z | 驻留时间  s | 锥孔电压  V | 碰撞能  eV |
| 雄激素 |  | | | | |
| 诺龙  （Nondrolone） | 275.2 | 109.1\* | 4.72 | 35 | 25 |
| 257.3 | 35 | 10 |
| 雄烯二酮 （Androstensdione） | 287.3 | 96.8 | 4.75 | 40 | 24 |
| 108.9\* | 40 | 23 |
| 表睾酮 （Epitestosterone） | 289.4 | 96.9\* | 5.30 | 35 | 25 |
| 108.9 | 35 | 27 |
| 睾酮-D3 （Testosterone-D3） | 292.3 | 97.0\* | 4.92 | 30 | 20 |
| 109.0 | 30 | 25 |
| 甲睾酮 （17-Methyltestosterone） | 303.2 | 97.2 | 5.20 | 33 | 23 |
| 109.2\* | 33 | 23 |
| 孕激素 |  | | | | |
| 炔诺酮 （Norethindrone） | 299.2 | 109.1\* | 4.79 | 38 | 27 |
| 231.1 | 38 | 20 |
| 炔诺酮-d6（替代物） （Norethindrone-d6） | 305.3 | 113.0\* | 4.76 | 35 | 25 |
| 237.0 | 35 | 17 |
| 孕酮(黄体酮) （Progesterone） | 315.2 | 97.1\* | 5.61 | 28 | 23 |
| 297.1 | 28 | 16 |
| 孕酮(黄体酮)-D9 （Progesterone-D9） | 324.4 | 100.2\* | 5.58 | 28 | 20 |
| 113.1 | 28 | 20 |
| 甲地孕酮 （Megetrol） | 343.3 | 97.0\* | 5.28 | 25 | 25 |
| 224.0 | 25 | 25 |
| 甲羟孕酮 （Medroxyprogesterone） | 345.2 | 97.1\* | 5.45 | 26 | 26 |
| 123.2 | 26 | 24 |
| 糖皮质激素 |  | | | | |
| 可的松  （Cortisone） | 359.2 | 121.0 | 3.95 | 30 | 27 |
| 163.1\* | 30 | 25 |
| 氢化可的松（皮质醇）  （Hydrocortisone） | 363.2 | 309.2 | 4.11 | 30 | 14 |
| 327.2\* | 30 | 15 |
| 氢化可的松-1,2-d2  （Cortisone-1,2-d2） | 365.1 | 311.2 | 4.09 | 30 | 14 |
| 329.2\* | 30 | 14 |
| 地塞米松 （Dexamethason） | 393.2 | 355.2\* | 4.45 | 30 | 10 |
| 373.2 | 30 | 11 |
| 雌激素 |  | | | | |
| 雌酮(雌酚酮)  Estrone | 269.2 | 142.9 | 4.02 | 30 | 48 |
| 144.9\* | 30 | 36 |
| 17-α雌二醇  17-alpha-Estradiol | 271.2 | 144.9\* | 4.14 | 30 | 40 |
| 239.2 | 30 | 39 |
| 17β-雌二醇(雌二醇)  17-beat-Estradiol | 271.1 | 144．9\* | 4.00 | 30 | 40 |
| 182.9 | 30 | 36 |
| 雌三醇  Estriol | 287.2 | 145.0 | 3.18 | 30 | 39 |
| 171.0\* | 30 | 37 |
| 雌三醇-D3  Estriol-D3 | 290.2 | 147.0\* | 3.17 | 25 | 40 |
| 173.0 | 25 | 31 |
| 注：带\*的为定量离子，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前将质谱参数优化到最佳。 | | | | | |

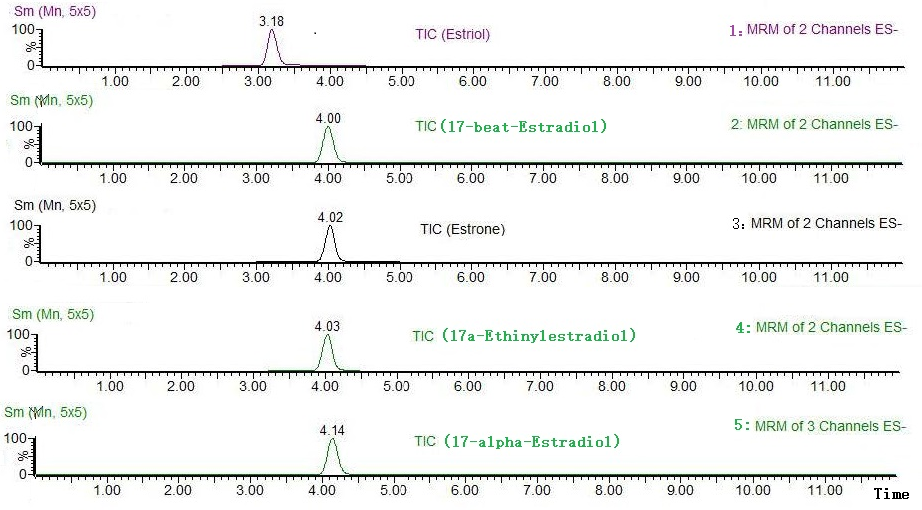
注：带\*的为定量离子，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

6.6.3 标准曲线

配制质量浓度分别为0.5 µg/L、1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20 µg/、50 µg/L和100 µg/L的类固醇激素标准工作溶液系列（此为参考浓度）。在该浓度范围内各组分的相关系数均大于0.995。







**图6-1 类固醇激素总离子流色谱图**

6.6.4 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020）的相关规定，连续分析7个接近于检出限浓度（1.0μg/kg）的实验室空白加标样品，计算其标准偏差S。用公式:MDL=S×t(n-l,0.99)，（t（6,0.99）=3.143）进行计算。其中：t(n-l,0.99)为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数。测定下限为4倍检出限。经全过程分析，数据结果见表6-2。

**表6-2 方法检出限计算结果（取样量2g，n=7） 单位：μg/kg**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值 | | | | | | | 平均值 | 标准偏差 | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 诺龙 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.07 | 0.2 | 0.8 |
| 雄烯二酮 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.05 | 0.2 | 0.8 |
| 表睾酮 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.07 | 0.2 | 0.8 |
| 甲睾酮 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.07 | 0.2 | 0.8 |
| 炔诺酮 | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.08 | 0.2 | 0.8 |
| 孕酮 | 1.1 | 0.6 | 0.6 | 1.0 | 0.5 | 0.9 | 0.5 | 0.7 | 0.27 | 0.8 | 3.2 |
| 甲地孕酮 | 1.0 | 0.8 | 0.5 | 1.3 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 0.24 | 0.8 | 3.2 |
| 甲羟孕酮 | 0.9 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.20 | 0.6 | 2.4 |
| 可的松 | 0.4 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.14 | 0.4 | 1.6 |
| 氢化可的松 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 0.5 | 0.22 | 0.7 | 2.8 |
| 地塞米松 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.05 | 0.2 | 0.8 |
| 雌酮 | 0.9 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 0.06 | 0.2 | 0.8 |
| 17-α雌二醇 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 0.05 | 0.1 | 0.4 |
| 17β-雌二醇 | 1.0 | 1.3 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0.07 | 0.2 | 0.8 |
| 雌三醇 | 1.1 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.21 | 0.7 | 2.8 |

6.6.5 方法的精密度

对三个浓度水平分别为低浓度（5.0μg/kg）、中浓度（10.0μg/kg）、高浓度（25.0μg/kg）类固醇激素加标样品进行了精密度测试（见表6-3到表6-5），每个浓度水平配制6份平行样品。从表中可以看出，低、中、高浓度测试的相对标准偏差分别为4.0%～17.5%、7.4%～20.1%、5.4%～22.2%，说明方法的精密度良好。

**表6-3 低浓度样品测试的精密度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/kg) | | | | | | 平均值（μg/kg) | 标准偏差（μg/kg) | 相对标准偏差  (%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 4.0 | 3.7 | 3.8 | 3.3 | 3.4 | 4.1 | 3.7 | 0.32 | 8.6 |
| 雄烯二酮 | 4.6 | 5.6 | 4.4 | 4.3 | 4.0 | 5.2 | 4.7 | 0.61 | 13.1 |
| 表睾酮 | 4.8 | 4.3 | 3.5 | 5.0 | 4.2 | 3.9 | 4.3 | 0.55 | 12.8 |
| 甲睾酮 | 3.7 | 4.4 | 4.2 | 4.1 | 3.9 | 4.0 | 4.0 | 0.25 | 6.2 |
| 炔诺酮 | 4.2 | 3.2 | 3.8 | 3.8 | 3.5 | 4.8 | 3.9 | 0.55 | 14.2 |
| 孕酮 | 3.5 | 4.6 | 4.0 | 4.5 | 4.1 | 3.8 | 4.1 | 0.42 | 10.4 |
| 甲地孕酮 | 4.5 | 3.7 | 4.6 | 4.8 | 4.5 | 3.9 | 4.3 | 0.44 | 10.3 |
| 甲羟孕酮 | 4.3 | 4.4 | 3.9 | 4.8 | 5.2 | 4.4 | 4.5 | 0.45 | 10.1 |
| 可的松 | 4.1 | 3.7 | 3.9 | 3.8 | 4.9 | 4.4 | 4.1 | 0.45 | 11.0 |
| 氢化可的松 | 3.2 | 4.0 | 4.8 | 5.4 | 4.3 | 3.1 | 4.1 | 0.87 | 21.3 |
| 地塞米松 | 3.3 | 4.2 | 3.6 | 4.6 | 4.0 | 4.2 | 4.0 | 0.49 | 12.4 |
| 雌酮 | 4.5 | 4.3 | 4.1 | 4.4 | 4.6 | 5.1 | 4.5 | 0.36 | 8.0 |
| 17-α雌二醇 | 5.2 | 4.7 | 4.2 | 4.5 | 4.2 | 4.9 | 4.6 | 0.41 | 8.9 |
| 17β-雌二醇 | 4.3 | 3.9 | 4.1 | 3.7 | 5.3 | 4.8 | 4.3 | 0.60 | 13.8 |
| 雌三醇 | 4.5 | 4.6 | 4.2 | 3.9 | 4.4 | 4.1 | 4.3 | 0.27 | 6.4 |

**表6-4 中浓度样品测试的精密度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/kg) | | | | | | 平均值（μg/kg) | 标准偏差（μg/kg) | 相对标准偏差(%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 8.1 | 9.8 | 9.0 | 10.1 | 8.8 | 7.2 | 8.8 | 1.09 | 12.4 |
| 雄烯二酮 | 8.8 | 8.6 | 6.0 | 7.8 | 7.7 | 7.9 | 7.8 | 0.98 | 12.6 |
| 表睾酮 | 8.6 | 9.4 | 6.8 | 7.5 | 7.1 | 7.0 | 7.7 | 1.04 | 13.4 |
| 甲睾酮 | 7.6 | 6.2 | 8.0 | 8.2 | 9.9 | 7.3 | 7.9 | 1.22 | 15.6 |
| 炔诺酮 | 6.8 | 9.3 | 7.3 | 8.1 | 8.8 | 8.5 | 8.1 | 0.94 | 11.6 |
| 孕酮 | 8.5 | 8.7 | 7.9 | 8.4 | 7.7 | 6.8 | 8.0 | 0.72 | 9.0 |
| 甲地孕酮 | 6.8 | 7.9 | 8.6 | 8.8 | 7.7 | 7.0 | 7.8 | 0.80 | 10.3 |
| 甲羟孕酮 | 8.0 | 8.0 | 8.6 | 8.4 | 7.6 | 7.2 | 8.0 | 0.53 | 6.6 |
| 可的松 | 7.3 | 9.0 | 8.8 | 8.3 | 8.0 | 8.4 | 8.3 | 0.60 | 7.2 |
| 氢化可的松 | 6.9 | 9.4 | 9.2 | 7.0 | 8.3 | 7.6 | 8.0 | 1.07 | 13.4 |
| 地塞米松 | 9.1 | 8.8 | 8.6 | 7.5 | 9.3 | 7.4 | 8.4 | 0.80 | 9.5 |
| 雌酮 | 11.1 | 8.1 | 8.3 | 9.2 | 9.7 | 8.8 | 9.2 | 1.10 | 12.0 |
| 17-α雌二醇 | 10.2 | 9.2 | 8.8 | 9.6 | 9.4 | 7.4 | 9.1 | 0.94 | 10.4 |
| 17β-雌二醇 | 9.9 | 9.1 | 7.5 | 9.7 | 9.2 | 8.4 | 9.0 | 0.89 | 9.9 |
| 雌三醇 | 8.7 | 10.0 | 8.7 | 7.7 | 7.5 | 9.2 | 8.6 | 0.93 | 10.8 |

**表6-5 高浓度样品测试的精密度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/Kg) | | | | | | 平均值（μg/Kg) | 标准偏差（μg/Kg) | 相对标准偏差(%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 25.3 | 26.7 | 17.8 | 20.3 | 19.4 | 26.0 | 22.6 | 3.85 | 17.1 |
| 雄烯二酮 | 24.6 | 18.2 | 22.4 | 22.8 | 21.1 | 21.0 | 21.7 | 2.15 | 9.9 |
| 表睾酮 | 25.6 | 25.0 | 20.1 | 24.1 | 20.0 | 18.3 | 22.2 | 3.09 | 13.9 |
| 甲睾酮 | 19.2 | 16.5 | 20.8 | 22.0 | 24.4 | 17.8 | 20.1 | 2.88 | 14.3 |
| 炔诺酮 | 17.6 | 17.1 | 17.9 | 18.3 | 23.3 | 18.1 | 18.7 | 2.27 | 12.2 |
| 孕酮 | 16.8 | 23.0 | 17.0 | 17.4 | 15.0 | 16.2 | 17.6 | 2.8 | 15.9 |
| 甲地孕酮 | 21.8 | 25.0 | 24.2 | 26.3 | 22.3 | 21.6 | 23.5 | 1.93 | 8.2 |
| 甲羟孕酮 | 21.5 | 23.8 | 18.8 | 25.0 | 20.3 | 18.4 | 21.3 | 2.67 | 12.6 |
| 可的松 | 21.8 | 20.4 | 24.7 | 19.1 | 18.3 | 17.3 | 20.3 | 2.70 | 13.4 |
| 氢化可的松 | 22.9 | 28.5 | 25.0 | 22.6 | 18.6 | 22.3 | 23.3 | 3.3 | 14.0 |
| 地塞米松 | 20.1 | 21.7 | 20.3 | 25.0 | 25.3 | 24.4 | 22.8 | 2.38 | 10.4 |
| 雌酮 | 25.2 | 26.9 | 21.1 | 22.3 | 22.4 | 24.1 | 23.7 | 2.15 | 9.1 |
| 17-α雌二醇 | 25.6 | 25.1 | 18.4 | 20.3 | 22.2 | 20.8 | 22.1 | 2.8 | 12.8 |
| 17β-雌二醇 | 28.0 | 23.9 | 21.8 | 20.7 | 21.7 | 20.1 | 22.7 | 2.92 | 12.9 |
| 雌三醇 | 22.7 | 24.0 | 20.1 | 20.8 | 19.1 | 19.4 | 21.0 | 1.95 | 9.3 |

6.6.6 方法的正确度

分别加入低浓度（10.0 ng）、中浓度（20.0 ng）、高浓度（50.0 ng）类固醇激素配制样品，进行正确度测试（见表6-6到表6-8），每个浓度水平配制6份平行样品。从表中可以看出，低中高三种不同质量的加标样品，加标回收率范围分别为75.0%～91.0%、78.0%～104%、75.2%～105%，说明方法的正确度良好。

**表6-6 低浓度样品测试的正确度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/kg) | | | | | | 平均值（μg/kg) | 回收率  (%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 8.0 | 7.4 | 7.6 | 6.6 | 6.8 | 8.2 | 7.4 | 74.3 |
| 雄烯二酮 | 9.2 | 11.2 | 8.7 | 8.5 | 8.0 | 10.4 | 9.3 | 93.3 |
| 表睾酮 | 9.5 | 8.5 | 7.0 | 10.0 | 8.4 | 7.8 | 8.5 | 85.3 |
| 甲睾酮 | 7.4 | 8.8 | 8.4 | 8.2 | 7.7 | 8.0 | 8.1 | 80.8 |
| 炔诺酮 | 8.4 | 6.4 | 7.5 | 7.5 | 7.0 | 9.5 | 7.7 | 77.2 |
| 孕酮 | 7.0 | 9.2 | 8.0 | 9.0 | 8.2 | 7.5 | 8.2 | 81.5 |
| 甲地孕酮 | 8.9 | 7.3 | 9.2 | 9.5 | 9.0 | 7.7 | 8.6 | 86.0 |
| 甲羟孕酮 | 8.5 | 8.8 | 7.8 | 9.6 | 10.4 | 8.7 | 9.0 | 89.7 |
| 可的松 | 8.2 | 7.4 | 7.8 | 7.5 | 9.8 | 8.7 | 8.2 | 82.3 |
| 氢化可的松 | 6.4 | 8.0 | 9.5 | 10.7 | 8.5 | 6.2 | 8.2 | 82.2 |
| 地塞米松 | 6.5 | 8.4 | 7.1 | 9.2 | 7.9 | 8.4 | 7.9 | 79.2 |
| 雌酮 | 9.0 | 8.5 | 8.1 | 8.8 | 9.2 | 10.2 | 9.0 | 89.7 |
| 17-α雌二醇 | 10.4 | 9.4 | 8.3 | 9.0 | 8.4 | 9.8 | 9.2 | 92.2 |
| 17β-雌二醇 | 8.5 | 7.7 | 8.1 | 7.4 | 10.5 | 9.6 | 8.6 | 86.3 |
| 雌三醇 | 9.0 | 9.2 | 8.3 | 7.8 | 8.7 | 8.1 | 8.5 | 85.2 |

**表6-7 中浓度样品测试的正确度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/kg) | | | | | | 平均值（μg/kg) | 回收率(%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 16.2 | 19.6 | 18.0 | 20.2 | 17.5 | 14.3 | 17.6 | 88.2 |
| 雄烯二酮 | 17.5 | 17.2 | 12.0 | 15.6 | 15.4 | 15.8 | 15.6 | 77.9 |
| 表睾酮 | 17.2 | 18.8 | 13.6 | 15.0 | 14.2 | 14.0 | 15.5 | 77.3 |
| 甲睾酮 | 15.2 | 12.4 | 16.0 | 16.3 | 19.8 | 14.5 | 15.7 | 78.5 |
| 炔诺酮 | 13.5 | 18.5 | 14.6 | 16.2 | 17.6 | 16.9 | 16.2 | 81.1 |
| 孕酮 | 17.0 | 17.4 | 15.8 | 16.8 | 15.4 | 13.5 | 16.0 | 79.9 |
| 甲地孕酮 | 13.5 | 15.7 | 17.1 | 17.5 | 15.4 | 14.0 | 15.5 | 77.7 |
| 甲羟孕酮 | 16.0 | 16.0 | 17.2 | 16.8 | 15.2 | 14.3 | 15.9 | 79.6 |
| 可的松 | 14.6 | 18.0 | 17.5 | 16.5 | 16.0 | 16.7 | 16.6 | 82.8 |
| 氢化可的松 | 13.7 | 18.7 | 18.3 | 14.0 | 16.6 | 15.1 | 16.1 | 80.3 |
| 地塞米松 | 18.2 | 17.5 | 17.2 | 15.0 | 18.5 | 14.8 | 16.9 | 84.3 |
| 雌酮 | 22.2 | 16.2 | 16.6 | 18.4 | 19.3 | 17.5 | 18.4 | 91.8 |
| 17-α雌二醇 | 20.3 | 18.3 | 17.5 | 19.2 | 18.7 | 14.8 | 18.1 | 90.7 |
| 17β-雌二醇 | 19.8 | 18.2 | 15.0 | 19.4 | 18.4 | 16.8 | 17.9 | 89.7 |
| 雌三醇 | 17.3 | 20.0 | 17.3 | 15.4 | 15.0 | 18.4 | 17.2 | 86.2 |

**表6-8 高浓度样品测试的正确度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 测定值（μg/kg) | | | | | | 平均值（μg/kg) | 回收率(%) |
|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 诺龙 | 50.5 | 53.4 | 35.6 | 40.5 | 38.8 | 52.0 | 45.1 | 90.3 |
| 雄烯二酮 | 49.2 | 36.4 | 44.8 | 45.5 | 42.2 | 42.0 | 43.4 | 86.7 |
| 表睾酮 | 51.2 | 50.0 | 40.2 | 48.1 | 40.0 | 36.5 | 44.3 | 88.7 |
| 甲睾酮 | 38.4 | 32.9 | 41.6 | 44.0 | 48.7 | 35.6 | 40.2 | 80.4 |
| 炔诺酮 | 35.2 | 34.1 | 35.8 | 36.5 | 46.5 | 36.2 | 37.4 | 74.8 |
| 孕酮 | 35.2 | 34.1 | 35.8 | 36.5 | 46.5 | 36.2 | 37.4 | 74.8 |
| 甲地孕酮 | 43.6 | 50.0 | 48.4 | 52.6 | 44.5 | 43.2 | 47.1 | 94.1 |
| 甲羟孕酮 | 43.0 | 47.6 | 37.6 | 50.0 | 40.5 | 36.8 | 42.6 | 85.2 |
| 可的松 | 43.6 | 40.8 | 49.4 | 38.2 | 36.5 | 34.5 | 40.5 | 81.0 |
| 氢化可的松 | 43.6 | 40.8 | 49.4 | 38.2 | 36.5 | 34.5 | 40.5 | 81.0 |
| 地塞米松 | 40.2 | 43.4 | 40.6 | 50.0 | 50.6 | 48.7 | 45.6 | 91.2 |
| 雌酮 | 50.4 | 53.8 | 42.2 | 44.6 | 44.7 | 48.1 | 47.3 | 94.6 |
| 17-α雌二醇 | 50.4 | 53.8 | 42.2 | 44.6 | 44.7 | 48.1 | 47.3 | 94.6 |
| 17β-雌二醇 | 56.0 | 47.8 | 43.5 | 41.4 | 43.3 | 40.1 | 45.4 | 90.7 |
| 雌三醇 | 45.4 | 48.0 | 40.2 | 41.5 | 38.2 | 38.8 | 42.0 | 84.0 |

## 6.7 结果计算与表示

**6.7.1 定性分析**

在相同的实验条件下，样品中待测物质的保留时间与标准溶液的保留时间偏差在±2.5%之内；每种化合物的质谱定性离子至少应包括一个母离子和两个子离子，且样品中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的混合标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表6-9规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。

**表6-9 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差** 单位：%

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 相对离子丰度K | K＞50 | 20＜K＜50 | 10＜K＜20 | K≤10 |
| 允许最大偏差 | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

**6.7.2 定量分析**

采用内标法定量，根据平均相对响应因子计算。标准系列第 *i* 点目标化合物或替代物的相对响应因子RRF，按照公式（1）计算。

……（1）

式中：RRF*i*——标准系列中第 *i* 点目标化合物或替代物的相对响应因子，无量纲；  
*Ai*——标准系列中第 *i* 点目标化合物或替代物定量离子的峰面积（或峰高）；  
*Ais*——标准系列中第 *i* 点目标化合物或替代物对应内标定量离子的定量离子的峰面积（或峰高）；  
——标准系列中内标物的质量浓度，μg/L；  
——标准系列中第 i 点目标化合物或替代物的质量浓度，μg/L。

目标化合物或替代物的平均相对响应因子用公式（2）计算。

……（2）

式中：——目标化合物或替代物的平均相对响应因子，无量纲；

RRF*i*——标准系列中第 *i* 点目标化合物或替代物的相对响应因子，无量纲；n——标准系列点数。

试样中目标化合物或替代物的质量浓度，按公式（3）计算。

……（3）

式中：

——试样中目标化合物或替代物的质量浓度，μg/L；

*Ax*——试样中目标化合物或替代物的峰面积（或峰高）；

*A*is ——试样中内标物的峰面积，（或峰高）；

——试样中内标物的质量浓度，μg/L；

——目标化合物或替代物的平均相对响应因子，无量纲；

样品中目标化合物或替代物的质量浓度按公式（4）计算。

……（4）

式中：

——样品中目标化合物或替代物的质量浓度，单位为微克每千克（μg/kg）；  
——试样中目标化合物或替代物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；  
*V*1——试样定容体积，单位为毫升（mL）；

m——取样量，单位为克（g）；

wH2O——干样含水率（%）

6.7.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

# 7 方法验证

## 7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

组织6家实验室参加了方法验证工作，具体参加人员名单如下表7-1。

**表7-1 参加验证的人员情况登记表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 | 验证单位 |
| 韦业 | 男 | 42 | 工程师 | 环境工程 | 14 | 广西壮族自治区北海生态监测中心 |
| 吴鑫 | 男 | 38 | 副科长 | 生物技术 | 7 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 张文武 | 男 | 25 | 一级科员 | 环境工程 | 3 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 黄仕英 | 女 | 46 | 工程师 | 应用化学 | 13 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 高桂兰 | 女 | 47 | 教授 | 分析化学 | 21 | 上海第二工业大学 |
| 房琴 | 女 | 25 | / | 资源与环境 | 6 | 上海第二工业大学 |
| 陈帅 | 男 | 36 | 副教授 | 环境工程 | 9 | 上海第二工业大学 |
| 张雅迪 | 女 | 22 | / | 资源与环境 | 1 | 上海第二工业大学 |
| 窦立群 | 男 | 23 | / | 资源与环境 | 5 | 上海第二工业大学 |
| 张鹏 | 男 | 35 | 副教授 | 海洋化学 | 3 | 广东海洋大学 |
| 张际标 | 男 | 52 | 教授 | 海洋化学 | 20 | 广东海洋大学 |
| 赵利容 | 女 | 46 | 副教授 | 海洋化学 | 14 | 广东海洋大学 |
| 李业燕 | 女 | 36 | 高级工程师 | 环境科学 | 11年 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |
| 宋宝 | 男 | 27 | 助理工程师 | 应用化学 | 3年 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |

根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及实际样品加标回收率等。

7.1.2 方法验证方案如下：

方法检出限测定：配制浓度为1.0 μg/kg空白加标样7份进行全过程分析测定，计算7次测定结果的标准偏差S，此时检出限公式MDL＝S×3.143。

方法的测定下限：参照HJ168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度测定：配制浓度为5.0 μg/kg、10.0 μg/kg和25.0 μg/kg的加标样品，每个浓度水平各6份平行样进行全过程分析，对上述测定结果后将各自6次的结果计算平均值，标准偏差，相对标准偏差。

加标回收率：在生物体样品加入标准溶液为10.0 ng、20.0 ng和50.0 ng，平行配制6份，经全过程分析测定，将6次测定结果分别计算平均值、加标回收率。

## 7.2 方法验证过程

（1）通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

（2）《方法验证报告》见附件一。

## 7.3 方法验证结论

（1）由于不同品牌、不同型号液相色谱-串联质谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌液质联用仪，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。本方法检出限为方法检出限为0.5 µg/kg～1.9 µg/kg。

（2）本课题组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照GB/T 6379.6-2009标准进行，在统计分析时未发现异常值。

（3）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件《方法验证报告》。

# 8 重大分歧意见的处理经过和依据

本文件研制过程中无重大分歧意见。

# 9 自我承诺

承诺标准内容和各项指标不低于国家强制性标准。也不存在内容或某项指标低于推荐性国家标准的情况。

# 参考文献

1. 马帅,韩平,冯晓元.土壤环境中类固醇激素的来源､环境行为及检测研究[J].农产品质量与安全,2015(03):41-46+62.
2. ZHONG R,ZOU H,GAO J,et al.A critical review on the distribution and ecological risk assessment of steroid hormones in the environment in China [J]. Sci Total Environ, 2021, 786: 147452.
3. LIU S, CHEN H, ZHOU G J, et al. Occurrence,source, analysis and risk assessment of androgens, glucocorticoids and progestagens in the Hailing Bay region, South China Sea [J]. Sci Total Environ, 2015, 536: 99-107.
4. Kidd K A，Blanchfield P J，Mills K H，et al． Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen［J］．Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America，2007，104( 21) : 8897-8901．
5. Kugathas S, Runnalls T J, Sumpter J P. Metabolic and reproductive effects of relatively low concentrations of beclomethasone dipropionate, a synthetic glucocorticoid, on fathead minnows[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(16): 9487-9495.
6. Larsen M G, Baatrup E. Functional behavior and reproduction in androgenic sex reversed zebrafish (Danio rerio)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(8): 1828-1833.
7. Kidd, K.A., Graves, S.D., McKee, G.I., Dyszy, K., Podemski, C.L., 2020. Effects of whole-lake additions of ethynylestradiol on leech populations. Environ. Toxicol. Chem. 39 (8),1608–1619.
8. Kidd, K.A., Paterson, M.J., Rennie, M.D., Podemski, C.L., Findlay, D.L., Blanchfield, P.J., Liber,K., 2014. Direct and indirect responses of a freshwater food web to a potent synthetic oestrogen. Phil. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 369 (1656), 20130578. https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0578.
9. Liu S , Chen H , Xu X R ,et al.Three classes of steroids in typical freshwater aquaculture farms: Comparison to marine aquaculture farms[J].Science of the Total Environment, 2017, 609:942.DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.07.207.
10. Peck M, Gibson R W, Kortenkamp A, et al. Sediments aremajor sinks of steroidal estrogens in two United Kingdom rivers [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23( 4) : 945 -952.
11. 汪福顺, 刘丛强, 灌瑾, 等. 贵州阿哈水库生物体中重金属二次污染的趋势分析[J]. 长江流域资源与环境, 2009,18( 4) : 379 -383.
12. 米晓霞, 李思聪, 王凯强,等.猪血浆中33种类固醇激素的高效液相色谱-串联质谱测定[J].分析测试学报）, 2014, 33( 8) : 873 - 880.
13. 李贵洪,谭红,梁发明等.环境水体中类固醇激素的分析方法研究进展[J].贵州科学,2016,34(02):64-69.
14. Chen CY, Wen TY, Wang GS, et al. Sci Total Environ, 2007,378( 3) : 352.
15. Kumar V, Nakada N, Yasojim M, et al.Chemosphere, 2009,77( 10) : 1440.
16. 王玲.环境中类固醇类内分泌干扰物的检测技术及其降解行为研究[D].山东大学,2007.DOI:10.7666/d.y1067759.
17. 冯慧,徐欣,彭鹏等.环境固体样品中多种甾体激素的同步检测方法及条件优化[J].中国环境监测,2023,39(02):214-224.
18. 马有宁,桂文君,程敬丽等.超高效液相色谱-串联质谱法测定斑马鱼性腺中13种类固醇激素[J].分析测试学报,2016,35(04):460-465.
19. Nelius Swart, Edmund Pool. Rapid detection of selected steroid hormones from sewage effluents using an ELISA in the Kuils River water catchment area[J].Immunoassay Immunochem,2007,28(4):395–408.
20. T Manickum, W John. Occurrence fate and environmental risk assessment of endocrine disruptor compounds at the local wastewater works Darvill Pietermaritzburg South Africa[J]. Sci Total Environ,2013,468-469: 584–597.
21. Santos N.Garcia; Rebekh L.Clubbs; Jacok K.Stanley; Brian Scheffe;Joe C. Yelderman Jr.; Bryan W. Brooks. Comparative analysis of effluent water quality from a municipal treatment plant and tow on-site wastewater treatment systems[J]. Chemosphere,2013,92(1): 38-44.
22. Swart N，Pool E. Rapid detection of selected steroid hormones from sewage effluents using an ELISA in the Kuils River water catchment area［J］. Immunoassay Immunochem，2007，28 ( 4) : 395-408.
23. Shishida K, Echigo S, Kosaka K, et al. Evaluation of advanced sewage treatment processes for reuse of wastewater using bioassays[J]. Environmental technology, 2000, 21(5): 553-560.
24. 金伟, 黄斌, 王彬, 王道玮, 赵世民, 潘学军等. 气相色谱/ 质谱法测定水和生物体中雄激素与孕激素[J].分析化学,2013,41(2): 205-209.
25. 吴乾元,胡洪营,孙艳等.某市河流中雌激素活性物质浓度及生态风险[J].环境科学与技术,2014,37(06):110-114.
26. Rominder P. S. Suri, Tony Sarvinder Singh, Robert F. Chimchirian. Effect of process conditions on the analysis of free and conjugated estrogen hormones by solid- phase extraction–gas chromatography/mass spectrometry (SPE-GC/MS) [J]. Environ Monit Assess, 2012,184(3):1657–1669.
27. Wang S, Zhu Z, He J, et al. Steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in surface water of Bahe River, China: Distribution, bioaccumulation, risk assessment and estrogenic effect on Hemiculter leucisculus[J]. Environmental pollution, 2018, 243: 103-114.
28. Kolodziej E P, Harter T, Sedlak D L. Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment[J]. Environmental science & technology, 2004, 38(23): 6377-6384.
29. 周永顺,龚剑,杨可欣等.超声波提取-固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定生物体中24种皮质类固醇激素[J].色谱,2022,40(02):165-174.
30. 孙㑇琳.固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法用于地表水中类固醇激素测定[J].环境监控与预警,2018,10(05):26-29.
31. 王坤,方敏,吴辰熙等.液相色谱质谱法测定水体及土壤中的类固醇激素[J].地球与环境,2015,43(03):369-374.
32. 王代懿. 天然类固醇激素在土壤中的环境行为及风险控制研究[D].中国矿业大学(北京),2015.
33. 李贵洪.环境样品中典型类固醇激素分析方法研究及应用[D].贵州大学[2023-07-30].
34. Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y., 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: a critical review. Environ. Int. 99, 107–119.
35. 杨明, 李艳霞, 冯成洪, 等. 类固醇激素的环境行为及其影响因素 [J]. 农业环境科学学报, 2021, 31(5): 894-56.
36. SINGH S P, AZUA A, CHAUDHARY A, et al. Occurrence and distribution of steroids, hormones and selected pharmaceuticals in South Florida coastal environments [J]. Ecotoxicology, 2010, 19(2): 338-50.
37. HE K, HAIN E, TIMM A, et al. Occurrence of antibiotics, estrogenic hormon es,and UV-filters in water, sediment, and oyster tissue from the Chesapeake Bay [J].Science of the Total Environment, 2019, 650: 3101-9.
38. SONG J, NAGAE M, TAKAO Y, et al. Field survey of environmental estrogen pollution in the coastal area of Tokyo Bay and Nagasaki City using the Japanese common goby Acanthogobius flavimanus [J]. Environ Pollut, 2020, 258: 113673.
39. SAEED T, AL-JANDAL N, ABUSAM A, et al. Sources and levels of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Kuwait's coastal areas [J]. Mar Pollut Bull, 2017,118(1-2): 407-12.
40. POJANA G, GOMIERO A, JONKERS N, et al. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon [J].Environ Int, 2007, 33(7): 929-36.
41. Pal, A., Gin, K.Y.-H., Lin, A.Y.-C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. Sci. Total Environ. 408, 6062–6069.
42. LIU S, YING G G, ZHAO J L, et al. Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography -electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(10): 1367 -78.
43. DEICH C, FRAZãO H C, APPELT J-S, et al. Occurrence and distribution of estrogenic substances in the northern South China Sea [J]. Science of The Total Environment, 2021, 770.
44. GONG J, DUAN D, YANG Y, et al. Seasonal variation and partitioning of endocrine disrupting chemicals in waters and sediments of the Pearl River system, South China [J]. Environ Pollut, 2016, 219: 735-41.
45. XU W, YAN W, HUANG W, et al. Endocrine-disrupting chemicals in the Pearl River Delta and coastal environment: sources, transfer, and implications [J]. Environ Geochem Health, 2014, 36(6): 1095-104.
46. 吴世闽, 贾瑷, 彭辉, 等.辽东湾海水中甾体雌激素的检测及生态风险评价[J].中国环境科学, 2011, 31( 11) : 1904-1909.
47. HUANG B, XIONG D, HE H, et al. Characteristics and Bioaccumulation of Progestogens, Androgens, Estrogens, and Phenols in Erhai Lake Catchment, Yunnan, China [J]. Environmental Engineering Science, 2017, 34(5): 321-32.
48. Gomes R, Scrimshaw M, Cartmell E, et al. The fate of steroid estrogens：partitioning during wastewater treatment and onto river sediments [J].Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 175（1）：431-441.
49. CHEN Y, XIE H, JUNAID M, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and risk assessment of typical hormones and phenolic endocrine disrupting chemicals in environmental and biological samples from the mariculture areas in the Pearl River Delta, China [J]. Sci Total Environ, 2021, 807(Pt 1): 150752
50. 赵醒.广东重点海湾类固醇激素的时空分布和风险评估研究[D].河北地质大学,2023.DOI:10.27752/d.cnki.gsjzj.2022.000792.
51. DAN L, WU S, XU H, et al. Distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting chemicals in water, sediment and fishes in a shallow Chinese freshwater lake: Implications for ecological and human health risks [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2017, 140: 222-9.
52. 罗鑫. 太湖中甾体激素污染特征及生态风险研究[D] .中国江苏:江南大学,2021.
53. 谭丽超. 水环境中类固醇激素的污染特征及健康风险评价研究[D].南京农业大学,2014.
54. 杨雷, 张晋娜, 徐敏, 等. 中国南海流沙湾中雄激素､糖皮质激素､孕激素的污染特征及其生态风险评价 [J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4479-88.

Yang Lei, Zhang Jina, Xu Min, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of androgen, glucocorticoid and progesterone in Liusha Bay, South China Sea [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4479-88.

1. REN C, TAN X, HUANG C, et al. Sources, Pollution Characteristics, and Ecological Risk Assessment of Steroids in Beihai Bay, Guangxi [J]. Water, 2022, 14(9).
2. BRAGA O, SMYTHE G A, SCHAFER A I, et al. Steroid estrogens in ocean sediments [J]. Chemosphere, 2005, 61(6): 827-33.
3. FROEHNER S, MACHADO K S, STEFEN E, et al. Occurrence of Sexual Hormones in Sediments of Mangrove in Brazil [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 219(1 -4):591-9.
4. Pimentel, M.F., Damasceno, E.P., Jimenez, P.C., Araújo, P.F.R., Bezerra, M.F., Morais, P.C.V., Cavalcante, R.M., Loureiro, S., Lotufo, L.V.C., 2016. Endocrine disruption in Sphoeroides testudineus tissues and sediments highlights contamination in a northeastern Brazilian estuary. Environ. Monit. Assess. 188 (5), 298.
5. PUSCEDDU F H, SUGAUARA L E, DE MARCHI M R, et al. Estrogen levels in surface sediments from a multi-impacted Brazilian estuarine system [J]. Mar Pollut Bull,2019, 142: 576-80.
6. ISMAIL N A H, WEE S Y, HARON D E M, et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds in mariculture sediment of Pulau Kukup, Johor, Malaysia [J]. Mar Pollut Bull, 2020, 150: 110735.
7. LIU X, SHI J, BO T, et al. Distributions and ecological risk assessment of estrogens and bisphenol A in an arid and semiarid area in northwest China [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24(8): 7216-25.
8. 谭睿婕. 浑河水系典型 EDCs 的分布特征及风险评价 [D]:中国北京:首都经济贸易大学, 2016.
9. 岳海营. 长江口滨岸生物体中环境雌激素的分布与吸附特征研究.[D]中国上海:华东师范大学, 2015.
10. 康海宁, 程巧, 涂小珂, 等. 珠江八大河口表层生物体中典型环境内分泌干扰物的分布特征 [J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3386-93.
11. 杨可欣. 珠三角河流潮滩中环境皮质激素和环境雌激素的分布特征与迁移行为初探[D].中国广州:广州大学, 2022.
12. LIU S, TIAN F, PAN Y F, et al. Contamination and ecological risks of steroid metabolites require more attention in the environment: Evidence from the fishing ports[J]. Sci Total Environ, 2022, 807(Pt 1): 150814.
13. Froehner, S., Machado, K.S., Stefen, E., Bleininger, T., Da Rosa, E.C., Martins, C.D.C., 2012. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. Mar. Pollut. Bull. 64 (1), 75–79.
14. AL-ANSARI A M, SALEEM A, KIMPE L E, et al. Bioaccumulation of the pharmaceutical 17alpha-ethinylestradiol in shorthead redhorse suckers (Moxostoma macrolepidotum) from the St. Clair River, Canada [J]. Environ Pollut, 2010, 158(8):2566-71.
15. JAKIMSKA A, HUERTA B, BARGANSKA Z, et al. Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers [J]. J Chromatogr A, 2013,1306: 44-58.
16. OMAR T F T, ARIS A Z, YUSOFF F M, et al. Occurrence and level of emerging organic contaminant in fish and mollusk from Klang River estuary, Malaysia and assessment on human health risk [J]. Environ Pollut, 2019, 248: 763-73.
17. Liu, S., Chen, H., Xu, X.R., Liu, S.S., Sun, K.F., Zhao, J.L., Ying, G.G., 2015. Steroids in marine aquaculture farms surrounding Hailing Island, South China: occurrence,bioconcentration, and human dietary exposure. Sci. Total Environ. 502, 400–407.
18. LIU S, XU X R, QI Z H, et al. Steroid bioaccumulation profiles in typical freshwater aquaculture environments of South China and their human health risks via fish consumption [J]. Environ Pollut, 2017, 228: 72-81.

# 附件一 方法验证报告

**方法验证报告**

方法名称：《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

项目主编单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证单位：广西壮族自治区北海生态环境监测中心、上海第二工业大学、广西壮族自治区环境科学研究院、广东海洋大学

项目负责人及职称：任朝兴（高级工程师）

通讯地址：北海市海城区公园路49号 电话： 0779-6806806

报告编写人及职称： 贺亮（高级工程师）

报告日期： 2023 年 12 月 28 日

1 原始测试数据

本方法的6家验证实验室依次为：1-广西壮族自治区北海生态环境监测中心实验室一、2-广西壮族自治区北海生态环境监测中心实验室二、3-上海第二工业大学实验室一、4-上海第二工业大学实验室二、5-广西壮族自治区环境科学研究院、6-广东海洋大学。对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 | 验证单位 |
| 韦业 | 男 | 42 | 工程师 | 环境工程 | 14 | 广西壮族自治区北海生态监测中心 |
| 吴鑫 | 男 | 38 | 副科长 | 生物技术 | 7 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 张文武 | 男 | 25 | 一级科员 | 环境工程 | 3 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 黄仕英 | 女 | 46 | 工程师 | 应用化学 | 13 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 高桂兰 | 女 | 47 | 教授 | 分析化学 | 21 | 上海第二工业大学 |
| 房琴 | 女 | 25 | / | 资源与环境 | 6 | 上海第二工业大学 |
| 陈帅 | 男 | 36 | 副教授 | 环境工程 | 9 | 上海第二工业大学 |
| 张雅迪 | 女 | 22 | / | 资源与环境 | 1 | 上海第二工业大学 |
| 窦立群 | 男 | 23 | / | 资源与环境 | 5 | 上海第二工业大学 |
| 张鹏 | 男 | 35 | 副教授 | 海洋化学 | 3 | 广东海洋大学 |
| 张际标 | 男 | 52 | 教授 | 海洋化学 | 20 | 广东海洋大学 |
| 赵利容 | 女 | 46 | 副教授 | 海洋化学 | 14 | 广东海洋大学 |
| 李业燕 | 女 | 36 | 高级工程师 | 环境科学 | 11年 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |
| 宋宝 | 男 | 27 | 助理工程师 | 应用化学 | 3年 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器编号 | 性能状况 | 验证单位 |
| 超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪 | Waters H-class\_XEVO-TQD | 296 | 校准  2022.10.31～2023.10.30  2023.10.31-2024.10.30 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 固相萃取仪 | Warters/SPE-20 | 888 | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 氮吹仪 | Turbo VapII | 921 | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 超声波提取仪 | B2500S-MT | / | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 超高效液相色谱-质谱联用仪 | Waters XEVO TQ-S | 206-01 | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 半自动固相萃取仪 | 色谱科 | / | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 氮吹仪 | 12W位 | 201-02 | 良好 | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 液相色谱-三重四级杆质谱联用仪 | 岛津8040 | / | 良好 | 上海第二工业大学 |
| 固相萃取仪 | VisipREp24TMDL | / | 良好 | 上海第二工业大学 |
| 氮吹仪 | DC-12 | / | 良好 | 上海第二工业大学 |
| 超声波提取仪 | W-22DH | GTJ201504003 | 良好 | 上海第二工业大学 |
| 安捷伦/三重串联四级杆液质联用仪 | Agilent Technologies 1200 Infinity Series/6460Triple Quad LC/MS | SG13097210 | 良好 | 广东海洋大学 |
| 固相萃取仪 | CNW | / | 良好 | 广东海洋大学 |
| 旋转蒸发仪 | EYELA N-1200B | 11517878 | 良好 | 广东海洋大学 |
| 超声波提取仪 | FRQ-1030 | 20150624 | 良好 | 广东海洋大学 |
| 超高压液质联用仪 | H-CLASS XEVO TQ-S Micro | QEA0760 | 校准  2023.3.22-2024.3.21 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |
| 固相萃取仪 | HSE-12B | / | 良好 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |
| 氮吹仪 | Type HGC-12A | HGC-14-161 | 良好 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |
| 超声波提取仪 | KQ-400ES | 2020803965 | 良好 | 广西壮族自治区环境科学研究院 |

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

| 名称 | 厂家、规格 | 纯化处理方法 | 备注 | 验证单位 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 甲醇 | 赛默飞世尔科技有限公司 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 甲酸 | 麦克林 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 乙酸乙酯 | 赛默飞世尔科技有限公司 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 氨水 | 西陇科学股份有限公司 优级纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 甲醇 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 甲酸 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 乙酸乙酯 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 氨水 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | / | 广西壮族自治区北海生态环境监测中心 |
| 甲醇 | AQA 色谱纯 | 无 | / | 广东海洋大学 |
| 甲酸 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广东海洋大学 |
| 乙酸乙酯 | TEDIA 色谱纯 | 无 | / | 广东海洋大学 |
| 氨水 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | / | 广东海洋大学 |
| 氢氧化钠 | 天津市光复科技发展有限公司 优级纯 | 无 | / | 广东海洋大学 |
| 甲醇 | TEDIA 色谱纯 | 无 | / | 上海第二工业大学 |
| 乙酸乙酯 | TEDIA 色谱纯 | 无 | / | 上海第二工业大学 |
| 甲酸 | 国药集团化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | / | 上海第二工业大学 |
| 甲醇 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区环境保护科学研究院 |
| 甲酸 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区环境保护科学研究院 |
| 乙酸乙酯 | CNW 色谱纯 | 无 | / | 广西壮族自治区环境保护科学研究院 |
| 氨水 | 科隆化学品有限公司 优级纯 | 无 | / | 广西壮族自治区环境保护科学研究院 |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-4为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中目标化合物检出限的测试数据。

表1-4 方法检出限测试数据

| 化合物  名称 | 实验室号 | 测定值(µg/kg) | | | | | | | 平均值(µg/kg) | 标准  偏差 (µg/kg) | t 值 | 检出限 (µg/kg) | 测定  下限(µg/kg  ) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 | 第七次 |
| 诺龙 | 1 | 1.8 | 2.3 | 2.0 | 2.8 | 2.2 | 1.8 | 1.9 | 2.1 | 0.36 | 3.143 | 1.1 | 4.5 |
| 2 | 1.1 | 1.3 | 1.4 | 1.2 | 2.3 | 1.3 | 1.2 | 1.4 | 0.41 | 3.143 | 1.3 | 5.2 |
| 3 | 2.1 | 1.7 | 2.0 | 1.3 | 1.8 | 2.1 | 1.4 | 1.8 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.2 |
| 4 | 1.0 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 2.0 | 1.6 | 0.32 | 3.143 | 1.0 | 4.0 |
| 5 | 1.6 | 1.8 | 1.8 | 1.2 | 2.1 | 1.9 | 1.5 | 1.7 | 0.29 | 3.143 | 0.9 | 3.6 |
| 6 | 1.4 | 1.6 | 1.7 | 1.7 | 2.0 | 1.9 | 1.4 | 1.7 | 0.23 | 3.143 | 0.7 | 2.9 |
| 雄烯二酮 | 1 | 2.9 | 2.7 | 2.4 | 3.3 | 2.7 | 2.9 | 1.8 | 2.7 | 0.47 | 3.143 | 1.5 | 5.9 |
| 2 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 2.1 | 2.3 | 1.2 | 2.4 | 2.0 | 0.37 | 3.143 | 1.2 | 4.7 |
| 3 | 1.4 | 1.7 | 1.5 | 1.1 | 0.8 | 1.7 | 1.8 | 1.4 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 4 | 2.7 | 1.8 | 1.6 | 2.0 | 2.1 | 1.8 | 1.6 | 1.9 | 0.37 | 3.143 | 1.2 | 4.6 |
| 5 | 2.1 | 2.3 | 2.3 | 2.5 | 1.0 | 1.8 | 2.0 | 2.0 | 0.50 | 3.143 | 1.6 | 6.2 |
| 6 | 1.8 | 1.9 | 2.4 | 2.0 | 2.3 | 2.3 | 2.6 | 2.2 | 0.12 | 3.143 | 0.9 | 3.8 |
| 表睾酮 | 1 | 2.0 | 0.8 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.6 | 1.7 | 1.3 | 0.45 | 3.143 | 1.4 | 5.6 |
| 2 | 2.0 | 2.6 | 2.4 | 1.5 | 2.8 | 2.4 | 1.7 | 2.2 | 0.47 | 3.143 | 1.5 | 5.9 |
| 3 | 1.8 | 1.5 | 0.7 | 1.0 | 1.5 | 1.3 | 0.9 | 1.2 | 0.39 | 3.143 | 1.2 | 4.9 |
| 4 | 1.7 | 1.5 | 2.1 | 1.4 | 1.3 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 0.33 | 3.143 | 1.1 | 4.2 |
| 5 | 2.1 | 1.5 | 1.8 | 1.9 | 2.3 | 2.4 | 1.7 | 1.9 | 0.32 | 3.143 | 1.0 | 4.0 |
| 6 | 0.9 | 1.0 | 1.1 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.0 | 1.3 | 0.15 | 3.143 | 1.2 | 4.7 |
| 甲睾酮 | 1 | 1.5 | 1.3 | 1.8 | 1.5 | 3.0 | 1.4 | 1.4 | 1.7 | 0.60 | 3.143 | 1.9 | 7.5 |
| 2 | 1.5 | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 2.0 | 2.6 | 2.3 | 1.9 | 0.39 | 3.143 | 1.2 | 4.9 |
| 3 | 1.6 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 1.8 | 1.4 | 2.0 | 1.9 | 0.36 | 3.143 | 1.1 | 4.5 |
| 4 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 2.1 | 2.3 | 2.8 | 2.2 | 2.3 | 0.50 | 3.143 | 1.6 | 6.3 |
| 5 | 2.6 | 2.5 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 1.4 | 1.8 | 2.0 | 0.42 | 3.143 | 1.3 | 5.3 |
| 6 | 1.5 | 1.6 | 1.9 | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 2.0 | 1.5 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 炔诺酮 | 1 | 1.6 | 1.0 | 1.0 | 1.6 | 1.9 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.2 |
| 2 | 1.8 | 2.0 | 1.8 | 1.6 | 1.0 | 1.5 | 1.7 | 1.6 | 0.32 | 3.143 | 1.0 | 4.0 |
| 3 | 1.8 | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.3 | 1.0 | 1.9 | 1.6 | 0.32 | 3.143 | 1.0 | 4.0 |
| 4 | 1.8 | 2.0 | 1.3 | 1.2 | 1.3 | 1.6 | 1.8 | 1.6 | 0.30 | 3.143 | 1.0 | 3.8 |
| 5 | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.7 | 1.8 | 2.1 | 1.6 | 1.6 | 0.30 | 3.143 | 1.0 | 3.8 |
| 6 | 1.0 | 1.2 | 1.5 | 1.3 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 0.09 | 3.143 | 0.7 | 2.8 |
| 孕酮 | 1 | 1.1 | 1.4 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | 1.0 | 1.6 | 1.1 | 0.30 | 3.143 | 0.9 | 3.7 |
| 2 | 1.6 | 1.5 | 1.3 | 0.9 | 1.8 | 1.4 | 1.2 | 1.4 | 0.29 | 3.143 | 0.9 | 3.7 |
| 3 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | 1.1 | 1.8 | 1.2 | 0.33 | 3.143 | 1.0 | 4.1 |
| 4 | 1.1 | 1.6 | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 1.4 | 1.7 | 1.3 | 0.24 | 3.143 | 0.8 | 3.1 |
| 5 | 1.5 | 1.7 | 1.4 | 0.8 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 0.29 | 3.143 | 0.9 | 3.6 |
| 6 | 0.8 | 1.1 | 1.3 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 0.06 | 3.143 | 0.5 | 2.0 |
| 甲地孕酮 | 1 | 2.1 | 1.7 | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 3.4 | 2.1 | 2.1 | 0.62 | 3.143 | 1.9 | 7.7 |
| 2 | 2.3 | 1.9 | 2.1 | 2.1 | 1.7 | 1.6 | 1.3 | 1.8 | 0.33 | 3.143 | 1.0 | 4.2 |
| 3 | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.8 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 1.6 | 0.26 | 3.143 | 0.8 | 3.3 |
| 4 | 1.2 | 1.4 | 1.8 | 1.4 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1.4 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 3.0 | 3.3 | 2.8 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 2.6 | 2.5 | 0.56 | 3.143 | 1.8 | 7.1 |
| 6 | 1.7 | 2.0 | 1.8 | 2.1 | 1.8 | 2.1 | 2.4 | 2.0 | 0.10 | 3.143 | 0.8 | 3.0 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 2.2 | 2.7 | 2.2 | 1.6 | 1.9 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.3 |
| 2 | 1.2 | 1.3 | 1.5 | 1.1 | 1.4 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 0.16 | 3.143 | 0.5 | 1.9 |
| 3 | 2.0 | 1.3 | 1.5 | 2.3 | 1.5 | 1.8 | 1.4 | 1.7 | 0.35 | 3.143 | 1.1 | 4.4 |
| 4 | 1.0 | 1.2 | 1.8 | 1.7 | 2.1 | 2.6 | 2.6 | 1.8 | 0.62 | 3.143 | 1.9 | 7.8 |
| 5 | 2.2 | 2.3 | 1.7 | 2.0 | 2.0 | 1.6 | 2.7 | 2.1 | 0.37 | 3.143 | 1.2 | 4.7 |
| 6 | 1.3 | 1.0 | 1.5 | 1.2 | 1.9 | 2.1 | 2.0 | 1.6 | 0.17 | 3.143 | 1.4 | 5.4 |
| 可的松 | 1 | 2.3 | 2.2 | 2.3 | 2.0 | 1.9 | 2.6 | 1.7 | 2.1 | 0.30 | 3.143 | 1.0 | 3.8 |
| 2 | 3.0 | 3.0 | 3.7 | 4.3 | 4.0 | 2.9 | 4.1 | 3.5 | 0.58 | 3.143 | 1.8 | 7.3 |
| 3 | 2.3 | 1.8 | 2.9 | 3.0 | 1.7 | 2.1 | 2.0 | 2.3 | 0.51 | 3.143 | 1.6 | 6.4 |
| 4 | 2.0 | 3.1 | 2.1 | 2.3 | 2.1 | 2.5 | 2.0 | 2.3 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 2.6 | 3.2 | 2.3 | 3.1 | 3.0 | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 0.45 | 3.143 | 1.4 | 5.6 |
| 6 | 2.1 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | 2.3 | 3.0 | 2.1 | 2.2 | 0.16 | 3.143 | 1.3 | 5.1 |
| 氢化可的松 | 1 | 1.9 | 2.2 | 1.9 | 2.4 | 1.8 | 2.0 | 2.5 | 2.1 | 0.28 | 3.143 | 0.9 | 3.5 |
| 2 | 1.4 | 2.3 | 1.4 | 1.9 | 1.5 | 1.3 | 1.7 | 1.6 | 0.35 | 3.143 | 1.1 | 4.4 |
| 3 | 3.2 | 2.9 | 2.1 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 2.3 | 2.5 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 4 | 1.8 | 1.8 | 1.5 | 2.1 | 2.6 | 1.7 | 2.1 | 1.9 | 0.37 | 3.143 | 1.2 | 4.7 |
| 5 | 2.2 | 1.6 | 1.8 | 2.1 | 1.9 | 1.7 | 1.3 | 1.8 | 0.30 | 3.143 | 0.9 | 3.7 |
| 6 | 1.6 | 2.6 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.2 | 2.2 | 1.9 | 0.18 | 3.143 | 1.4 | 5.6 |
| 地塞米松 | 1 | 1.5 | 2.0 | 1.3 | 1.5 | 2.1 | 1.7 | 1.2 | 1.6 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.2 |
| 2 | 1.2 | 1.1 | 1.7 | 1.7 | 1.1 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 0.27 | 3.143 | 0.8 | 3.4 |
| 3 | 1.4 | 1.1 | 1.0 | 1.4 | 1.6 | 1.5 | 0.8 | 1.2 | 0.28 | 3.143 | 0.9 | 3.6 |
| 4 | 1.6 | 1.1 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 2.2 | 1.7 | 1.5 | 0.36 | 3.143 | 1.1 | 4.5 |
| 5 | 1.1 | 0.8 | 1.0 | 1.8 | 1.6 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 0.38 | 3.143 | 1.2 | 4.8 |
| 6 | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.0 | 1.1 | 1.8 | 1.9 | 1.3 | 0.14 | 3.143 | 1.1 | 4.3 |
| 雌酮 | 1 | 2.4 | 2.1 | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 2.4 | 2.2 | 2.3 | 0.16 | 3.143 | 0.5 | 2.0 |
| 2 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.0 | 2.6 | 2.3 | 2.5 | 2.4 | 0.18 | 3.143 | 0.6 | 2.2 |
| 3 | 2.5 | 2.3 | 2.3 | 2.6 | 2.2 | 2.0 | 2.3 | 2.3 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 4 | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 2.3 | 2.6 | 2.2 | 2.2 | 2.3 | 0.19 | 3.143 | 0.6 | 2.4 |
| 5 | 2.5 | 2.1 | 2.6 | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 2.1 | 2.3 | 0.18 | 3.143 | 0.6 | 2.3 |
| 6 | 2.2 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 0.08 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 2.3 | 2.2 | 2.7 | 2.3 | 2.6 | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 0.16 | 3.143 | 0.5 | 2.0 |
| 2 | 2.3 | 2.2 | 2.5 | 2.4 | 2.7 | 2.2 | 2.6 | 2.4 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 3 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 2.0 | 2.4 | 2.6 | 2.5 | 2.4 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 4 | 2.5 | 2.3 | 2.3 | 2.1 | 2.3 | 2.9 | 2.5 | 2.4 | 0.24 | 3.143 | 0.8 | 3.1 |
| 5 | 1.8 | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 1.8 | 1.7 | 2.1 | 1.8 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 6 | 2.2 | 2.3 | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 2.0 | 2.6 | 2.2 | 0.08 | 3.143 | 0.6 | 2.4 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 2.3 | 2.8 | 2.2 | 2.2 | 2.6 | 2.5 | 2.3 | 2.4 | 0.22 | 3.143 | 0.7 | 2.8 |
| 2 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.0 | 2.6 | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 3 | 2.0 | 2.4 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.8 | 2.2 | 2.3 | 0.27 | 3.143 | 0.9 | 3.4 |
| 4 | 2.7 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.2 | 2.4 | 1.9 | 2.3 | 0.30 | 3.143 | 0.9 | 3.7 |
| 5 | 2.3 | 2.2 | 2.0 | 2.0 | 2.5 | 2.3 | 2.4 | 2.2 | 0.18 | 3.143 | 0.6 | 2.3 |
| 6 | 2.7 | 2.6 | 2.7 | 2.1 | 2.4 | 2.2 | 2.2 | 2.4 | 0.10 | 3.143 | 0.8 | 3.2 |
| 雌三醇 | 1 | 2.3 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 2.7 | 1.8 | 1.9 | 2.2 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.2 |
| 2 | 1.7 | 2.4 | 2.2 | 2.5 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.1 | 0.28 | 3.143 | 0.9 | 3.5 |
| 3 | 2.0 | 1.8 | 2.4 | 1.9 | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | 0.20 | 3.143 | 0.6 | 2.5 |
| 4 | 2.0 | 2.4 | 2.0 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 3.0 | 2.3 | 0.34 | 3.143 | 1.1 | 4.3 |
| 5 | 1.8 | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 2.1 | 1.7 | 1.6 | 1.8 | 0.22 | 3.143 | 0.7 | 2.7 |
| 6 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 1.8 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 0.11 | 3.143 | 0.8 | 3.4 |

1.3 方法精密度测试数据

表1-5为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中低浓度样品测试的精密度数据。

表1-5 低浓度样品测试的精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 实验室号 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 标准偏差(µg/kg) | 相对标准偏差(%) |
|
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 5.7 | 5.0 | 4.6 | 4.6 | 5.5 | 4.9 | 5.1 | 0.46 | 9.0 |
| 2 | 5.1 | 6.4 | 4.7 | 5.5 | 6.8 | 5.1 | 5.6 | 0.82 | 14.8 |
| 3 | 3.9 | 3.4 | 3.4 | 4.1 | 4.4 | 4.1 | 3.9 | 0.41 | 10.4 |
| 4 | 4.2 | 3.8 | 4.0 | 3.6 | 3.6 | 4.5 | 4.0 | 0.36 | 9.0 |
| 5 | 3.1 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 2.8 | 2.8 | 3.0 | 0.34 | 11.4 |
| 6 | 3.1 | 3.9 | 3.6 | 4.7 | 3.1 | 3.3 | 3.6 | 0.60 | 16.8 |
| 雄烯二酮 | 1 | 5.6 | 6.3 | 6.1 | 5.1 | 4.6 | 5.2 | 5.5 | 0.64 | 11.8 |
| 2 | 4.8 | 4.5 | 4.8 | 4.6 | 5.0 | 4.3 | 4.7 | 0.24 | 5.2 |
| 3 | 3.9 | 3.8 | 3.8 | 3.9 | 3.7 | 4.2 | 3.9 | 0.16 | 4.2 |
| 4 | 4.0 | 5.3 | 4.4 | 4.0 | 5.6 | 4.5 | 4.6 | 0.67 | 14.4 |
| 5 | 3.9 | 3.8 | 3.6 | 3.4 | 3.5 | 4.2 | 3.7 | 0.29 | 7.8 |
| 6 | 3.1 | 2.7 | 4.0 | 4.3 | 4.1 | 3.5 | 3.6 | 0.63 | 17.6 |
| 表睾酮 | 1 | 5.4 | 4.5 | 6.4 | 4.5 | 4.8 | 4.5 | 5.0 | 0.77 | 15.4 |
| 2 | 4.0 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 4.3 | 3.8 | 3.8 | 0.28 | 7.4 |
| 3 | 3.5 | 3.0 | 2.8 | 3.3 | 3.8 | 3.5 | 3.3 | 0.37 | 11.2 |
| 4 | 5.5 | 5.5 | 5.9 | 5.2 | 6.0 | 5.4 | 5.6 | 0.29 | 5.2 |
| 5 | 4.8 | 4.5 | 4.2 | 3.5 | 3.4 | 3.9 | 4.1 | 0.55 | 13.6 |
| 6 | 3.4 | 4.2 | 3.5 | 4.9 | 3.8 | 3.7 | 3.9 | 0.56 | 14.2 |
| 甲睾酮 | 1 | 4.4 | 4.0 | 4.4 | 4.2 | 3.6 | 3.8 | 4.1 | 0.34 | 8.2 |
| 2 | 2.6 | 3.4 | 3.6 | 3.9 | 3.2 | 3.0 | 3.3 | 0.46 | 14.0 |
| 3 | 3.9 | 4.4 | 3.8 | 4.2 | 3.4 | 3.6 | 3.9 | 0.39 | 10.0 |
| 4 | 4.8 | 3.9 | 5.2 | 4.1 | 3.8 | 4.0 | 4.3 | 0.57 | 13.2 |
| 5 | 5.3 | 4.6 | 4.7 | 4.5 | 4.3 | 4.1 | 4.6 | 0.39 | 8.6 |
| 6 | 3.6 | 3.4 | 3.2 | 2.7 | 3.3 | 4.0 | 3.4 | 0.42 | 12.6 |
| 炔诺酮 | 1 | 4.0 | 3.6 | 4.4 | 4.2 | 3.6 | 3.2 | 3.8 | 0.45 | 11.6 |
| 2 | 3.6 | 3.0 | 3.8 | 3.2 | 3.2 | 2.9 | 3.3 | 0.35 | 10.8 |
| 3 | 4.4 | 4.2 | 3.6 | 3.8 | 3.9 | 4.2 | 4.0 | 0.29 | 7.4 |
| 4 | 3.8 | 3.3 | 4.4 | 3.8 | 3.4 | 3.5 | 3.7 | 0.39 | 10.6 |
| 5 | 4.8 | 5.2 | 4.8 | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 0.29 | 6.2 |
| 6 | 3.7 | 5.0 | 4.3 | 4.8 | 3.8 | 4.7 | 4.4 | 0.55 | 12.6 |
| 孕酮 | 1 | 3.3 | 3.4 | 3.1 | 3.5 | 3.4 | 3.1 | 3.3 | 0.18 | 5.6 |
| 2 | 5.0 | 4.6 | 4.8 | 5.0 | 4.0 | 4.8 | 4.7 | 0.37 | 8.0 |
| 3 | 3.3 | 3.9 | 3.2 | 3.5 | 3.0 | 3.6 | 3.4 | 0.33 | 9.6 |
| 4 | 4.1 | 4.4 | 4.2 | 4.0 | 4.7 | 3.8 | 4.2 | 0.31 | 7.6 |
| 5 | 5.1 | 4.2 | 3.6 | 4.5 | 4.2 | 4.2 | 4.3 | 0.48 | 11.2 |
| 6 | 3.6 | 4.1 | 4.3 | 3.0 | 3.3 | 2.8 | 3.5 | 0.60 | 17.2 |
| 甲地孕酮 | 1 | 4.4 | 4.4 | 4.9 | 4.7 | 3.9 | 4.6 | 4.5 | 0.34 | 7.6 |
| 2 | 3.9 | 4.0 | 3.4 | 3.3 | 3.5 | 3.8 | 3.6 | 0.29 | 8.0 |
| 3 | 5.2 | 4.8 | 4.9 | 5.2 | 4.6 | 5.3 | 5.0 | 0.27 | 5.4 |
| 4 | 5.6 | 5.3 | 4.9 | 5.6 | 4.8 | 5.2 | 5.2 | 0.35 | 6.8 |
| 5 | 5.9 | 5.3 | 5.2 | 4.7 | 4.5 | 4.4 | 5.0 | 0.55 | 11.0 |
| 6 | 3.6 | 3.8 | 4.4 | 4.1 | 3.3 | 3.9 | 3.8 | 0.39 | 10.2 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 4.0 | 4.1 | 4.4 | 4.3 | 4.6 | 4.2 | 4.3 | 0.22 | 5.0 |
| 2 | 4.4 | 4.1 | 4.2 | 3.8 | 3.8 | 3.5 | 4.0 | 0.33 | 8.4 |
| 3 | 3.0 | 4.2 | 3.3 | 3.2 | 3.5 | 3.9 | 3.5 | 0.46 | 13.2 |
| 4 | 5.8 | 5.0 | 5.1 | 4.8 | 4.6 | 4.7 | 5.0 | 0.43 | 8.6 |
| 5 | 3.3 | 3.3 | 4.1 | 3.3 | 3.5 | 3.7 | 3.5 | 0.32 | 9.0 |
| 6 | 4.3 | 4.2 | 4.6 | 5.2 | 4.4 | 3.8 | 4.4 | 0.48 | 10.8 |
| 可的松 | 1 | 4.5 | 3.9 | 4.1 | 3.3 | 3.7 | 3.6 | 3.8 | 0.41 | 10.6 |
| 2 | 4.5 | 4.5 | 4.3 | 4.9 | 3.5 | 4.1 | 4.3 | 0.47 | 11.0 |
| 3 | 3.5 | 3.7 | 3.3 | 3.9 | 3.5 | 4.1 | 3.7 | 0.31 | 8.4 |
| 4 | 3.3 | 3.8 | 3.5 | 4.1 | 3.3 | 3.6 | 3.6 | 0.32 | 8.8 |
| 5 | 6.1 | 5.9 | 6.0 | 6.1 | 6.3 | 4.8 | 5.8 | 0.52 | 9.0 |
| 6 | 3.6 | 3.6 | 3.5 | 4.2 | 3.3 | 3.3 | 3.6 | 0.31 | 8.6 |
| 氢化可的松 | 1 | 2.9 | 3.2 | 3.2 | 3.7 | 3.2 | 2.9 | 3.2 | 0.29 | 9.2 |
| 2 | 4.6 | 5.5 | 4.3 | 4.0 | 4.3 | 4.1 | 4.4 | 0.55 | 12.4 |
| 3 | 4.7 | 5.0 | 5.3 | 5.5 | 6.0 | 4.5 | 5.1 | 0.56 | 10.8 |
| 4 | 5.5 | 4.5 | 5.9 | 5.7 | 5.4 | 4.9 | 5.3 | 0.51 | 9.6 |
| 5 | 4.3 | 3.4 | 3.8 | 4.0 | 4.3 | 3.5 | 3.9 | 0.38 | 9.8 |
| 6 | 3.6 | 3.7 | 3.1 | 2.9 | 3.2 | 4.0 | 3.4 | 0.41 | 12.2 |
| 地塞米松 | 1 | 4.4 | 3.3 | 4.1 | 3.4 | 3.5 | 3.7 | 3.7 | 0.42 | 11.2 |
| 2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.1 | 4.0 | 4.9 | 4.3 | 0.32 | 7.6 |
| 3 | 3.7 | 3.7 | 3.3 | 4.3 | 3.6 | 3.9 | 3.7 | 0.32 | 8.4 |
| 4 | 3.2 | 3.1 | 3.6 | 3.4 | 3.8 | 3.0 | 3.3 | 0.29 | 8.8 |
| 5 | 5.7 | 5.7 | 4.6 | 4.9 | 5.1 | 4.6 | 5.1 | 0.51 | 10.0 |
| 6 | 4.9 | 4.4 | 4.6 | 4.2 | 4.0 | 4.1 | 4.4 | 0.34 | 7.8 |
| 雌酮 | 1 | 4.4 | 4.5 | 5.4 | 5.4 | 5.2 | 4.8 | 4.9 | 0.44 | 9.0 |
| 2 | 3.8 | 4.0 | 3.9 | 4.3 | 4.2 | 4.1 | 4.0 | 0.18 | 4.4 |
| 3 | 3.3 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 0.24 | 7.6 |
| 4 | 5.4 | 5.4 | 5.6 | 5.1 | 4.6 | 4.4 | 5.1 | 0.48 | 9.4 |
| 5 | 4.2 | 3.0 | 3.7 | 4.0 | 3.9 | 3.6 | 3.7 | 0.41 | 11.0 |
| 6 | 6.4 | 5.6 | 5.5 | 5.4 | 5.5 | 4.6 | 5.5 | 0.57 | 10.4 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 5.6 | 5.1 | 4.8 | 5.4 | 4.8 | 4.7 | 5.1 | 0.36 | 7.0 |
| 2 | 4.1 | 4.7 | 4.4 | 4.2 | 4.6 | 4.4 | 4.4 | 0.23 | 5.2 |
| 3 | 3.8 | 3.6 | 3.2 | 3.1 | 3.9 | 3.5 | 3.5 | 0.32 | 9.2 |
| 4 | 4.2 | 5.0 | 5.7 | 5.3 | 4.5 | 4.9 | 4.9 | 0.54 | 11.0 |
| 5 | 5.4 | 4.8 | 4.6 | 4.2 | 4.9 | 4.0 | 4.6 | 0.49 | 10.4 |
| 6 | 5.2 | 4.8 | 5.1 | 5.3 | 4.3 | 4.7 | 4.9 | 0.39 | 8.0 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 4.1 | 4.0 | 4.8 | 4.6 | 5.2 | 5.3 | 4.6 | 0.53 | 11.4 |
| 2 | 4.1 | 3.2 | 3.9 | 3.6 | 3.3 | 3.6 | 3.6 | 0.33 | 9.2 |
| 3 | 5.3 | 4.1 | 5.1 | 5.5 | 5.3 | 4.9 | 5.0 | 0.50 | 10.0 |
| 4 | 3.5 | 4.0 | 3.9 | 4.1 | 3.7 | 4.4 | 3.9 | 0.29 | 7.6 |
| 5 | 4.3 | 6.3 | 5.9 | 5.5 | 5.3 | 4.9 | 5.4 | 0.71 | 13.2 |
| 6 | 4.5 | 4.4 | 4.6 | 4.0 | 4.8 | 5.0 | 4.6 | 0.34 | 7.4 |
| 雌三醇 | 1 | 5.4 | 5.5 | 4.9 | 4.5 | 5.6 | 5.9 | 5.3 | 0.51 | 9.6 |
| 2 | 5.6 | 4.8 | 5.5 | 5.4 | 5.0 | 4.6 | 5.2 | 0.41 | 8.0 |
| 3 | 4.2 | 3.7 | 3.8 | 4.7 | 3.6 | 3.7 | 3.9 | 0.41 | 10.4 |
| 4 | 4.1 | 4.2 | 4.0 | 4.5 | 5.2 | 4.3 | 4.4 | 0.44 | 10.0 |
| 5 | 4.1 | 3.8 | 4.4 | 3.9 | 4.2 | 4.4 | 4.1 | 0.24 | 6.0 |
| 6 | 3.5 | 4.1 | 3.8 | 3.2 | 4.4 | 3.8 | 3.8 | 0.42 | 11.4 |

表1-6为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中中浓度样品的精密度测试数据。

表1-6 中浓度样品测试的精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 实验室号 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 标准偏差(µg/kg) | 相对标准偏差(%) |
|
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 9.2 | 8.1 | 8.1 | 8.0 | 9.8 | 9.5 | 8.8 | 0.81 | 9.2 |
| 2 | 12.0 | 11.7 | 11.8 | 12.3 | 11.4 | 12.7 | 12.0 | 0.46 | 3.8 |
| 3 | 6.9 | 7.6 | 7.8 | 6.2 | 7.6 | 8.1 | 7.4 | 0.69 | 9.4 |
| 4 | 9.0 | 9.8 | 8.8 | 8.2 | 8.0 | 8.5 | 8.7 | 0.65 | 7.4 |
| 5 | 8.0 | 9.4 | 8.1 | 8.5 | 7.9 | 9.5 | 8.6 | 0.71 | 8.4 |
| 6 | 5.9 | 7.4 | 7.2 | 7.0 | 7.1 | 7.0 | 6.9 | 0.54 | 7.8 |
| 雄烯二酮 | 1 | 9.1 | 7.9 | 7.6 | 8.9 | 8.8 | 7.2 | 8.2 | 0.78 | 9.6 |
| 2 | 6.9 | 8.9 | 7.0 | 6.6 | 7.3 | 8.6 | 7.6 | 0.96 | 12.8 |
| 3 | 5.9 | 5.2 | 5.9 | 6.5 | 5.4 | 6.9 | 6.0 | 0.64 | 10.8 |
| 4 | 6.2 | 6.0 | 7.5 | 6.8 | 6.4 | 7.0 | 6.6 | 0.56 | 8.4 |
| 5 | 7.4 | 8.0 | 8.5 | 7.7 | 7.9 | 8.6 | 8.0 | 0.46 | 5.8 |
| 6 | 9.0 | 8.3 | 6.5 | 9.6 | 7.9 | 6.4 | 7.9 | 1.30 | 16.4 |
| 表睾酮 | 1 | 11.8 | 9.7 | 11.0 | 9.4 | 8.6 | 9.2 | 9.9 | 1.18 | 12.0 |
| 2 | 10.7 | 12.5 | 10.3 | 11.8 | 10.6 | 11.6 | 11.3 | 0.85 | 7.6 |
| 3 | 7.0 | 6.3 | 7.9 | 7.1 | 6.8 | 7.7 | 7.1 | 0.59 | 8.2 |
| 4 | 8.7 | 9.7 | 8.9 | 8.4 | 7.6 | 7.0 | 8.4 | 0.96 | 11.4 |
| 5 | 9.0 | 9.8 | 8.8 | 8.9 | 7.5 | 9.5 | 8.9 | 0.79 | 8.8 |
| 6 | 5.4 | 5.0 | 5.6 | 6.5 | 5.1 | 6.9 | 5.8 | 0.79 | 13.6 |
| 甲睾酮 | 1 | 7.6 | 7.8 | 6.0 | 7.6 | 7.4 | 6.6 | 7.2 | 0.71 | 9.8 |
| 2 | 6.0 | 5.8 | 6.2 | 5.8 | 6.2 | 6.2 | 6.0 | 0.20 | 3.2 |
| 3 | 7.1 | 7.6 | 7.7 | 6.6 | 8.0 | 8.2 | 7.5 | 0.59 | 7.8 |
| 4 | 8.2 | 8.6 | 8.9 | 8.4 | 8.2 | 9.1 | 8.6 | 0.39 | 4.6 |
| 5 | 10.0 | 10.2 | 10.4 | 9.3 | 9.5 | 9.8 | 9.9 | 0.43 | 4.4 |
| 6 | 5.6 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 6.3 | 7.0 | 6.4 | 0.58 | 9.0 |
| 炔诺酮 | 1 | 7.7 | 5.9 | 6.8 | 8.3 | 8.3 | 7.0 | 7.3 | 0.93 | 12.8 |
| 2 | 9.0 | 8.3 | 9.3 | 9.3 | 8.5 | 8.8 | 8.8 | 0.41 | 4.6 |
| 3 | 7.5 | 8.1 | 7.3 | 7.0 | 7.8 | 8.4 | 7.7 | 0.52 | 6.8 |
| 4 | 7.2 | 6.8 | 7.8 | 6.7 | 8.1 | 6.8 | 7.2 | 0.60 | 8.2 |
| 5 | 11.6 | 10.3 | 9.0 | 9.0 | 9.7 | 8.8 | 9.7 | 1.08 | 11.0 |
| 6 | 8.1 | 6.7 | 8.5 | 7.7 | 6.6 | 9.0 | 7.8 | 0.98 | 12.6 |
| 孕酮 | 1 | 7.8 | 8.1 | 8.8 | 9.2 | 6.6 | 8.5 | 8.2 | 0.91 | 11.2 |
| 2 | 9.3 | 8.5 | 9.1 | 8.1 | 9.9 | 8.7 | 8.9 | 0.64 | 7.2 |
| 3 | 8.3 | 6.2 | 9.1 | 7.7 | 7.9 | 8.4 | 7.9 | 0.97 | 12.2 |
| 4 | 8.2 | 8.5 | 8.4 | 8.0 | 7.9 | 8.3 | 8.2 | 0.24 | 3.0 |
| 5 | 6.2 | 8.0 | 7.7 | 6.0 | 8.6 | 6.7 | 7.2 | 1.06 | 14.8 |
| 6 | 5.9 | 6.8 | 5.2 | 6.5 | 6.1 | 6.9 | 6.2 | 0.64 | 10.4 |
| 甲地孕酮 | 1 | 8.2 | 6.8 | 6.7 | 6.0 | 6.7 | 5.9 | 6.7 | 0.76 | 11.4 |
| 2 | 7.7 | 8.5 | 7.8 | 8.2 | 7.8 | 8.4 | 8.1 | 0.31 | 3.8 |
| 3 | 9.1 | 11.3 | 10.5 | 9.1 | 8.6 | 11.8 | 10.1 | 1.22 | 12.2 |
| 4 | 11.8 | 10.6 | 9.3 | 9.3 | 8.8 | 9.6 | 9.9 | 1.01 | 10.2 |
| 5 | 6.2 | 9.2 | 9.6 | 8.8 | 9.0 | 8.7 | 8.6 | 1.10 | 12.8 |
| 6 | 7.6 | 8.5 | 6.2 | 7.7 | 6.4 | 6.0 | 7.1 | 0.90 | 12.6 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 8.3 | 9.0 | 8.0 | 8.3 | 8.8 | 8.9 | 8.5 | 0.37 | 4.4 |
| 2 | 8.9 | 8.3 | 8.0 | 8.4 | 8.6 | 8.5 | 8.5 | 0.28 | 3.2 |
| 3 | 11.0 | 9.1 | 8.6 | 8.0 | 8.6 | 8.2 | 8.9 | 0.99 | 11.2 |
| 4 | 9.3 | 9.6 | 11.8 | 8.4 | 11.5 | 9.4 | 10.0 | 1.22 | 12.2 |
| 5 | 6.4 | 7.4 | 6.3 | 6.8 | 7.6 | 6.5 | 6.8 | 0.50 | 7.4 |
| 6 | 5.0 | 5.5 | 6.6 | 5.4 | 6.1 | 7.0 | 5.9 | 0.68 | 11.6 |
| 可的松 | 1 | 8.0 | 6.8 | 7.3 | 6.5 | 6.2 | 8.5 | 7.2 | 0.92 | 12.8 |
| 2 | 10.5 | 9.3 | 12.0 | 9.1 | 9.9 | 10.3 | 10.2 | 1.03 | 10.2 |
| 3 | 11.3 | 11.7 | 9.4 | 8.3 | 9.1 | 9.9 | 10.0 | 1.31 | 13.2 |
| 4 | 9.1 | 10.2 | 12.6 | 9.1 | 10.2 | 10.6 | 10.3 | 1.28 | 12.4 |
| 5 | 7.9 | 8.2 | 8.2 | 7.1 | 6.8 | 6.8 | 7.5 | 0.70 | 9.4 |
| 6 | 8.2 | 8.0 | 8.3 | 8.0 | 8.1 | 6.5 | 7.9 | 0.69 | 8.8 |
| 氢化可的松 | 1 | 8.1 | 6.5 | 6.1 | 6.9 | 5.9 | 7.6 | 6.8 | 0.87 | 12.6 |
| 2 | 9.8 | 9.8 | 10.1 | 11.1 | 12.0 | 9.4 | 10.3 | 0.99 | 9.6 |
| 3 | 10.0 | 10.4 | 11.3 | 11.9 | 8.9 | 9.2 | 10.3 | 1.17 | 11.4 |
| 4 | 7.3 | 8.0 | 6.9 | 7.3 | 7.9 | 8.1 | 7.6 | 0.48 | 6.4 |
| 5 | 6.8 | 6.5 | 7.7 | 7.0 | 7.3 | 6.7 | 7.0 | 0.43 | 6.2 |
| 6 | 8.3 | 7.7 | 6.8 | 6.7 | 8.3 | 7.4 | 7.5 | 0.72 | 9.6 |
| 地塞米松 | 1 | 8.6 | 9.6 | 9.9 | 9.1 | 8.9 | 9.0 | 9.2 | 0.48 | 5.2 |
| 2 | 8.7 | 8.9 | 9.8 | 8.0 | 8.4 | 8.7 | 8.7 | 0.61 | 7.0 |
| 3 | 8.2 | 9.5 | 8.9 | 8.6 | 8.0 | 9.3 | 8.7 | 0.59 | 6.8 |
| 4 | 7.6 | 7.0 | 7.7 | 6.8 | 7.5 | 7.3 | 7.3 | 0.35 | 4.8 |
| 5 | 11.8 | 10.0 | 11.5 | 11.7 | 9.3 | 9.6 | 10.6 | 1.15 | 10.8 |
| 6 | 7.7 | 6.9 | 7.2 | 6.2 | 6.6 | 7.4 | 7.0 | 0.57 | 8.0 |
| 雌酮 | 1 | 11.4 | 11.1 | 10.4 | 10.2 | 11.2 | 11.3 | 10.9 | 0.49 | 4.4 |
| 2 | 8.8 | 8.5 | 7.4 | 7.8 | 8.0 | 7.1 | 7.9 | 0.62 | 7.8 |
| 3 | 6.8 | 6.1 | 5.9 | 8.3 | 7.4 | 6.6 | 6.8 | 0.90 | 13.0 |
| 4 | 10.1 | 10.0 | 11.3 | 11.0 | 9.2 | 9.4 | 10.2 | 0.82 | 8.0 |
| 5 | 8.8 | 8.5 | 7.8 | 10.1 | 10.0 | 10.5 | 9.3 | 1.08 | 11.6 |
| 6 | 9.2 | 8.7 | 7.2 | 7.2 | 7.4 | 7.6 | 7.9 | 0.84 | 10.8 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 8.7 | 8.2 | 9.8 | 10.1 | 11.4 | 9.1 | 9.6 | 1.15 | 12.0 |
| 2 | 10.0 | 8.2 | 8.2 | 9.2 | 9.6 | 8.8 | 9.0 | 0.72 | 8.0 |
| 3 | 7.1 | 6.7 | 6.6 | 8.8 | 8.2 | 8.2 | 7.6 | 0.91 | 12.0 |
| 4 | 9.3 | 9.6 | 8.8 | 9.6 | 10.4 | 10.9 | 9.7 | 0.75 | 7.8 |
| 5 | 9.0 | 9.6 | 8.5 | 9.2 | 9.0 | 9.4 | 9.1 | 0.40 | 4.4 |
| 6 | 8.2 | 8.0 | 7.9 | 10.0 | 7.3 | 7.3 | 8.1 | 0.98 | 12.0 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 8.4 | 8.3 | 9.9 | 10.4 | 10.8 | 9.0 | 9.5 | 1.05 | 11.2 |
| 2 | 9.9 | 7.9 | 7.6 | 9.1 | 9.8 | 8.1 | 8.7 | 1.00 | 11.4 |
| 3 | 7.6 | 7.7 | 7.0 | 7.2 | 7.5 | 6.9 | 7.3 | 0.34 | 4.6 |
| 4 | 10.5 | 10.1 | 9.0 | 11.0 | 9.7 | 9.0 | 9.9 | 0.79 | 8.0 |
| 5 | 10.0 | 9.1 | 9.8 | 10.1 | 12.4 | 9.2 | 10.1 | 1.18 | 11.8 |
| 6 | 8.1 | 7.4 | 7.9 | 7.6 | 8.4 | 7.9 | 7.9 | 0.36 | 4.6 |
| 雌三醇 | 1 | 7.6 | 8.0 | 7.4 | 8.5 | 7.2 | 8.6 | 7.9 | 0.58 | 7.4 |
| 2 | 10.6 | 10.1 | 10.4 | 10.0 | 10.2 | 9.6 | 10.1 | 0.36 | 3.6 |
| 3 | 7.1 | 6.6 | 6.8 | 8.3 | 8.6 | 8.4 | 7.6 | 0.92 | 12.2 |
| 4 | 6.3 | 8.4 | 8.0 | 7.7 | 6.4 | 6.6 | 7.2 | 0.92 | 12.8 |
| 5 | 7.2 | 7.7 | 8.0 | 6.8 | 9.6 | 8.4 | 7.9 | 1.00 | 12.6 |
| 6 | 9.6 | 9.6 | 11.2 | 9.2 | 10.4 | 12.0 | 10.3 | 1.09 | 10.6 |

表1-7为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中高浓度样品测试的精密度数据。

表1-7高浓度样品测试的精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 实验室号 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 标准偏差(µg/kg) | 相对标准偏差(%) |
|
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 30.3 | 27.1 | 25.5 | 25.1 | 24.2 | 26.2 | 26.4 | 2.15 | 8.2 |
| 2 | 30.1 | 26.7 | 25.6 | 27.6 | 28.8 | 26.3 | 27.5 | 1.69 | 6.2 |
| 3 | 13.7 | 17.6 | 18.2 | 17.8 | 16.8 | 17.0 | 16.9 | 1.63 | 9.6 |
| 4 | 18.0 | 20.4 | 20.7 | 23.2 | 19.7 | 24.2 | 21.0 | 2.29 | 10.8 |
| 5 | 15.0 | 16.1 | 19.8 | 17.6 | 18.4 | 17.9 | 17.5 | 1.70 | 9.8 |
| 6 | 15.6 | 17.9 | 13.8 | 15.2 | 15.8 | 17.3 | 15.9 | 1.46 | 9.2 |
| 雄烯二酮 | 1 | 22.0 | 20.7 | 26.4 | 25.8 | 30.1 | 24.6 | 24.9 | 3.35 | 13.4 |
| 2 | 17.2 | 16.1 | 18.3 | 18.3 | 15.2 | 16.6 | 17.0 | 1.23 | 7.2 |
| 3 | 25.6 | 25.0 | 27.4 | 29.4 | 22.4 | 22.2 | 25.3 | 2.81 | 11.0 |
| 4 | 15.8 | 15.4 | 17.1 | 17.1 | 17.9 | 15.2 | 16.4 | 1.10 | 6.6 |
| 5 | 26.5 | 22.5 | 20.8 | 26.9 | 21.1 | 19.8 | 22.9 | 3.05 | 13.2 |
| 6 | 19.4 | 18.7 | 21.2 | 13.5 | 17.4 | 18.2 | 18.1 | 2.57 | 14.2 |
| 表睾酮 | 1 | 25.6 | 25.2 | 30.2 | 28.8 | 29.9 | 25.0 | 27.5 | 2.44 | 9.0 |
| 2 | 31.4 | 32.4 | 25.0 | 23.3 | 28.0 | 30.9 | 28.5 | 3.71 | 13.0 |
| 3 | 14.0 | 16.5 | 13.2 | 14.0 | 13.5 | 15.0 | 14.4 | 1.21 | 8.4 |
| 4 | 17.8 | 21.0 | 20.1 | 20.5 | 21.5 | 22.3 | 20.5 | 1.54 | 7.6 |
| 5 | 21.3 | 23.2 | 24.1 | 19.3 | 20.2 | 18.4 | 21.1 | 2.24 | 10.6 |
| 6 | 17.9 | 14.6 | 15.9 | 18.3 | 13.7 | 17.5 | 16.3 | 1.88 | 11.6 |
| 甲睾酮 | 1 | 17.4 | 19.8 | 18.0 | 17.5 | 19.0 | 20.8 | 18.7 | 1.35 | 7.2 |
| 2 | 15.8 | 14.8 | 14.1 | 16.5 | 18.1 | 15.2 | 15.7 | 1.42 | 9.0 |
| 3 | 19.7 | 20.4 | 20.8 | 21.8 | 19.4 | 24.2 | 21.0 | 1.77 | 8.4 |
| 4 | 21.9 | 20.7 | 21.1 | 21.5 | 22.0 | 20.8 | 21.3 | 0.56 | 2.6 |
| 5 | 24.4 | 24.9 | 26.2 | 24.6 | 23.7 | 27.0 | 25.1 | 1.24 | 5.0 |
| 6 | 15.6 | 16.4 | 16.1 | 15.2 | 14.6 | 17.3 | 15.9 | 0.96 | 6.0 |
| 炔诺酮 | 1 | 17.0 | 17.6 | 20.3 | 18.3 | 20.0 | 18.0 | 18.5 | 1.32 | 7.2 |
| 2 | 17.6 | 19.4 | 19.6 | 17.1 | 18.2 | 20.8 | 18.8 | 1.40 | 7.4 |
| 3 | 16.8 | 17.6 | 16.2 | 16.5 | 17.9 | 20.3 | 17.5 | 1.48 | 8.4 |
| 4 | 14.4 | 18.6 | 15.3 | 14.0 | 18.3 | 15.9 | 16.1 | 1.94 | 12.0 |
| 5 | 27.4 | 29.5 | 22.3 | 22.0 | 23.3 | 23.5 | 24.7 | 3.07 | 12.4 |
| 6 | 17.6 | 20.7 | 22.3 | 17.6 | 18.1 | 21.6 | 19.6 | 2.12 | 10.8 |
| 孕酮 | 1 | 17.6 | 18.6 | 17.9 | 16.3 | 16.7 | 16.5 | 17.2 | 0.91 | 5.2 |
| 2 | 27.1 | 23.1 | 23.1 | 22.6 | 21.3 | 21.8 | 23.2 | 2.06 | 9.0 |
| 3 | 16.1 | 18.3 | 17.0 | 17.9 | 19.2 | 17.1 | 17.6 | 1.10 | 6.2 |
| 4 | 20.1 | 17.8 | 17.4 | 17.9 | 21.3 | 20.5 | 19.2 | 1.66 | 8.6 |
| 5 | 14.1 | 18.0 | 16.4 | 15.7 | 15.0 | 14.9 | 15.7 | 1.38 | 8.8 |
| 6 | 15.7 | 16.9 | 16.7 | 17.2 | 16.9 | 16.2 | 16.6 | 0.54 | 3.2 |
| 甲地孕酮 | 1 | 22.8 | 21.6 | 16.8 | 20.5 | 21.5 | 19.2 | 20.4 | 2.13 | 10.4 |
| 2 | 25.0 | 30.6 | 26.8 | 24.4 | 28.4 | 27.4 | 27.1 | 2.27 | 8.4 |
| 3 | 24.5 | 19.2 | 25.4 | 24.2 | 24.7 | 21.6 | 23.3 | 2.39 | 10.2 |
| 4 | 25.8 | 27.8 | 26.3 | 26.4 | 25.2 | 21.9 | 25.6 | 1.99 | 7.8 |
| 5 | 16.3 | 16.8 | 19.4 | 18.1 | 18.0 | 19.0 | 17.9 | 1.22 | 6.8 |
| 6 | 18.3 | 22.4 | 15.5 | 18.9 | 21.4 | 17.1 | 18.9 | 2.59 | 13.6 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 21.1 | 22.1 | 22.1 | 21.5 | 20.1 | 21.7 | 21.4 | 0.75 | 3.6 |
| 2 | 22.7 | 21.5 | 23.7 | 24.0 | 20.2 | 21.3 | 22.2 | 1.49 | 6.8 |
| 3 | 20.4 | 18.4 | 18.4 | 18.8 | 17.8 | 16.3 | 18.3 | 1.34 | 7.4 |
| 4 | 29.4 | 27.1 | 29.5 | 22.5 | 25.3 | 24.1 | 26.3 | 2.86 | 10.8 |
| 5 | 21.8 | 20.5 | 17.8 | 19.2 | 20.3 | 19.6 | 19.9 | 1.35 | 6.8 |
| 6 | 17.7 | 20.4 | 22.4 | 22.5 | 20.6 | 19.6 | 20.5 | 1.81 | 8.8 |
| 可的松 | 1 | 15.2 | 20.1 | 21.8 | 21.3 | 18.7 | 21.6 | 19.8 | 2.52 | 12.8 |
| 2 | 20.3 | 21.3 | 20.4 | 19.2 | 20.7 | 20.3 | 20.3 | 0.71 | 3.4 |
| 3 | 23.8 | 28.3 | 24.6 | 32.5 | 27.2 | 25.0 | 26.9 | 3.20 | 12.0 |
| 4 | 18.3 | 19.6 | 19.5 | 19.3 | 17.9 | 20.3 | 19.1 | 0.88 | 4.6 |
| 5 | 15.5 | 16.3 | 18.0 | 18.1 | 19.9 | 19.3 | 17.8 | 1.69 | 9.4 |
| 6 | 20.5 | 24.1 | 19.9 | 18.0 | 18.4 | 21.2 | 20.3 | 2.20 | 10.8 |
| 氢化可的松 | 1 | 22.8 | 24.4 | 22.8 | 22.9 | 25.3 | 23.8 | 23.6 | 1.05 | 4.4 |
| 2 | 29.1 | 28.6 | 30.6 | 27.9 | 23.3 | 21.9 | 26.9 | 3.46 | 12.8 |
| 3 | 30.3 | 29.3 | 27.4 | 26.7 | 25.0 | 24.1 | 27.1 | 2.40 | 8.8 |
| 4 | 16.7 | 19.0 | 17.4 | 16.4 | 17.2 | 20.3 | 17.8 | 1.50 | 8.4 |
| 5 | 20.4 | 20.8 | 19.2 | 18.6 | 18.4 | 20.5 | 19.6 | 1.04 | 5.2 |
| 6 | 21.0 | 21.5 | 22.6 | 21.6 | 22.3 | 28.1 | 22.8 | 2.64 | 11.6 |
| 地塞米松 | 1 | 19.0 | 20.9 | 20.1 | 19.2 | 18.8 | 19.0 | 19.5 | 0.82 | 4.2 |
| 2 | 18.4 | 18.0 | 21.7 | 18.6 | 21.6 | 18.9 | 19.5 | 1.68 | 8.6 |
| 3 | 17.6 | 19.4 | 16.7 | 15.9 | 20.3 | 16.2 | 17.7 | 1.80 | 10.2 |
| 4 | 29.3 | 24.3 | 24.1 | 25.1 | 24.6 | 24.4 | 25.3 | 1.98 | 7.8 |
| 5 | 25.7 | 25.0 | 24.3 | 30.0 | 25.1 | 29.8 | 26.7 | 2.56 | 9.6 |
| 6 | 21.4 | 18.8 | 19.6 | 21.6 | 24.4 | 22.3 | 21.3 | 1.97 | 9.2 |
| 雌酮 | 1 | 25.3 | 25.4 | 23.9 | 28.5 | 25.7 | 25.2 | 25.7 | 1.53 | 6.0 |
| 2 | 24.5 | 21.1 | 24.3 | 25.0 | 26.9 | 29.9 | 25.3 | 2.94 | 11.6 |
| 3 | 17.1 | 14.8 | 18.2 | 21.1 | 19.6 | 21.1 | 18.6 | 2.47 | 13.2 |
| 4 | 19.8 | 28.0 | 22.3 | 26.5 | 23.3 | 26.3 | 24.4 | 3.09 | 12.6 |
| 5 | 24.5 | 21.1 | 23.2 | 26.8 | 28.5 | 28.8 | 25.5 | 3.08 | 12.0 |
| 6 | 23.3 | 23.4 | 21.0 | 24.1 | 24.1 | 20.5 | 22.7 | 1.57 | 7.0 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 24.0 | 29.2 | 31.7 | 28.9 | 25.6 | 22.9 | 27.1 | 3.41 | 12.6 |
| 2 | 25.2 | 23.3 | 20.8 | 25.1 | 23.9 | 24.3 | 23.7 | 1.63 | 6.8 |
| 3 | 18.8 | 16.3 | 18.2 | 16.5 | 20.1 | 19.2 | 18.1 | 1.51 | 8.4 |
| 4 | 22.1 | 23.4 | 20.2 | 26.0 | 25.1 | 20.8 | 22.9 | 2.34 | 10.2 |
| 5 | 26.6 | 22.2 | 21.1 | 24.6 | 21.3 | 28.0 | 24.0 | 2.92 | 12.2 |
| 6 | 22.4 | 20.7 | 20.3 | 24.5 | 22.8 | 21.4 | 22.0 | 1.56 | 7.0 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 24.6 | 27.5 | 30.1 | 28.0 | 30.7 | 23.4 | 27.4 | 2.91 | 10.6 |
| 2 | 23.7 | 23.5 | 21.7 | 23.9 | 23.3 | 23.2 | 23.2 | 0.78 | 3.4 |
| 3 | 18.4 | 24.9 | 23.1 | 25.6 | 21.8 | 22.1 | 22.6 | 2.57 | 11.4 |
| 4 | 21.8 | 20.9 | 17.3 | 18.5 | 20.7 | 17.3 | 19.4 | 1.95 | 10.0 |
| 5 | 23.7 | 20.4 | 18.5 | 20.2 | 21.7 | 22.9 | 21.2 | 1.92 | 9.0 |
| 6 | 19.8 | 18.9 | 19.5 | 20.7 | 16.8 | 20.1 | 19.3 | 1.36 | 7.0 |
| 雌三醇 | 1 | 22.8 | 28.5 | 27.3 | 22.8 | 22.7 | 23.2 | 24.6 | 2.63 | 10.8 |
| 2 | 25.0 | 27.0 | 23.5 | 24.1 | 24.3 | 22.9 | 24.5 | 1.44 | 5.8 |
| 3 | 19.0 | 16.5 | 17.7 | 18.8 | 21.7 | 19.7 | 18.9 | 1.79 | 9.4 |
| 4 | 17.4 | 21.2 | 21.7 | 18.5 | 15.8 | 19.0 | 18.9 | 2.23 | 11.8 |
| 5 | 20.3 | 21.4 | 24.1 | 19.4 | 18.3 | 19.0 | 20.4 | 2.09 | 10.2 |
| 6 | 21.1 | 18.3 | 19.3 | 18.7 | 19.4 | 17.4 | 19.0 | 1.25 | 6.6 |

1.4 方法正确度测试数据

表1-8为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中低浓度样品测试的正确度数据。

表1-8 低浓度样品测试的正确度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物  名称 | 实验室号 | 样品 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 加标回收率(%) |
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 11.4 | 10.0 | 9.2 | 9.2 | 11.0 | 9.8 | 10.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 112 |
| 加标样品 | 10.2 | 12.8 | 9.4 | 11.0 | 13.6 | 10.2 | 11.2 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.7 |
| 加标样品 | 7.8 | 6.8 | 6.8 | 8.2 | 8.8 | 8.2 | 7.8 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.0 |
| 加标样品 | 8.4 | 7.6 | 8.0 | 7.2 | 7.2 | 9.0 | 7.9 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 59.0 |
| 加标样品 | 6.2 | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 5.6 | 5.6 | 5.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.8 |
| 加标样品 | 6.2 | 7.8 | 7.1 | 9.3 | 6.2 | 6.5 | 7.2 |
| 雄烯二酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 110 |
| 加标样品 | 11.2 | 12.6 | 12.2 | 10.2 | 9.2 | 10.4 | 11.0 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 93.3 |
| 加标样品 | 9.6 | 9.0 | 9.7 | 9.2 | 9.9 | 8.6 | 9.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.0 |
| 加标样品 | 7.8 | 7.5 | 7.5 | 7.7 | 7.4 | 8.3 | 7.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.7 |
| 加标样品 | 8.0 | 10.6 | 8.8 | 8.0 | 11.2 | 9.0 | 9.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.7 |
| 加标样品 | 7.8 | 7.6 | 7.2 | 6.8 | 7.0 | 8.4 | 7.5 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.7 |
| 加标样品 | 6.1 | 5.3 | 7.9 | 8.5 | 8.2 | 7.0 | 7.2 |
| 表睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.8 |
| 加标样品 | 10.7 | 9.0 | 12.8 | 8.9 | 9.5 | 9.0 | 10.0 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.0 |
| 加标样品 | 8.0 | 7.2 | 7.1 | 7.2 | 8.5 | 7.6 | 7.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.8 |
| 加标样品 | 7.0 | 6.0 | 5.5 | 6.5 | 7.5 | 7.0 | 6.6 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 112 |
| 加标样品 | 11.0 | 11.0 | 11.8 | 10.4 | 11.9 | 10.8 | 11.2 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.0 |
| 加标样品 | 9.6 | 9.0 | 8.4 | 7.0 | 6.8 | 7.8 | 8.1 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.3 |
| 加标样品 | 6.8 | 8.4 | 7.0 | 9.8 | 7.6 | 7.4 | 7.8 |
| 甲睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.2 |
| 加标样品 | 8.8 | 8.0 | 8.8 | 8.4 | 7.2 | 7.5 | 8.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.7 |
| 加标样品 | 5.2 | 6.8 | 7.2 | 7.8 | 6.4 | 6.0 | 6.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.3 |
| 加标样品 | 7.8 | 8.8 | 7.5 | 8.4 | 6.7 | 7.2 | 7.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 86.0 |
| 加标样品 | 9.6 | 7.8 | 10.4 | 8.2 | 7.6 | 8.0 | 8.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.3 |
| 加标样品 | 10.5 | 9.2 | 9.3 | 9.0 | 8.6 | 8.2 | 9.1 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 67.2 |
| 加标样品 | 7.1 | 6.8 | 6.3 | 5.5 | 6.5 | 8.0 | 6.7 |
| 炔诺酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.7 |
| 加标样品 | 8.0 | 7.2 | 8.8 | 8.4 | 7.2 | 6.4 | 7.7 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.5 |
| 加标样品 | 7.2 | 6.0 | 7.6 | 6.4 | 6.3 | 5.8 | 6.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 80.0 |
| 加标样品 | 8.7 | 8.4 | 7.2 | 7.5 | 7.8 | 8.4 | 8.0 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.3 |
| 加标样品 | 7.5 | 6.5 | 8.7 | 7.5 | 6.8 | 7.0 | 7.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 94.2 |
| 加标样品 | 9.6 | 10.4 | 9.6 | 8.8 | 9.0 | 9.1 | 9.4 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.4 |
| 加标样品 | 7.4 | 10.1 | 8.5 | 9.6 | 7.5 | 9.3 | 8.7 |
| 孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.7 |
| 加标样品 | 6.5 | 6.8 | 6.1 | 7.0 | 6.8 | 6.2 | 6.6 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 94.0 |
| 加标样品 | 10.0 | 9.2 | 9.6 | 10.0 | 8.0 | 9.6 | 9.4 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 68.2 |
| 加标样品 | 6.6 | 7.8 | 6.3 | 7.0 | 6.0 | 7.2 | 6.8 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 83.7 |
| 加标样品 | 8.2 | 8.8 | 8.4 | 8.0 | 9.3 | 7.5 | 8.4 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.7 |
| 加标样品 | 10.1 | 8.4 | 7.2 | 9.0 | 8.4 | 8.3 | 8.6 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.2 |
| 加标样品 | 7.1 | 8.2 | 8.6 | 6.0 | 6.6 | 5.6 | 7.0 |
| 甲地孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.3 |
| 加标样品 | 8.8 | 8.7 | 9.8 | 9.3 | 7.8 | 9.2 | 8.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.7 |
| 加标样品 | 7.8 | 8.0 | 6.7 | 6.6 | 7.0 | 7.5 | 7.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.8 |
| 加标样品 | 10.3 | 9.6 | 9.8 | 10.4 | 9.2 | 10.6 | 10.0 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 104 |
| 加标样品 | 11.2 | 10.5 | 9.7 | 11.1 | 9.5 | 10.3 | 10.4 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.7 |
| 加标样品 | 11.7 | 10.5 | 10.4 | 9.4 | 9.0 | 8.8 | 10.0 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.9 |
| 加标样品 | 7.2 | 7.6 | 8.8 | 8.2 | 6.6 | 7.8 | 7.7 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.3 |
| 加标样品 | 8.0 | 8.2 | 8.8 | 8.6 | 9.2 | 8.4 | 8.5 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.2 |
| 加标样品 | 8.8 | 8.2 | 8.4 | 7.5 | 7.6 | 7.0 | 7.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.0 |
| 加标样品 | 6.0 | 8.4 | 6.5 | 6.4 | 6.9 | 7.8 | 7.0 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 100 |
| 加标样品 | 11.6 | 10.0 | 10.2 | 9.6 | 9.2 | 9.4 | 10.0 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.5 |
| 加标样品 | 6.6 | 6.6 | 8.2 | 6.6 | 7.0 | 7.3 | 7.1 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 88.2 |
| 加标样品 | 8.6 | 8.4 | 9.2 | 10.4 | 8.8 | 7.5 | 8.8 |
| 可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.7 |
| 加标样品 | 8.9 | 7.8 | 8.2 | 6.6 | 7.4 | 7.1 | 7.7 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.7 |
| 加标样品 | 9.0 | 8.9 | 8.5 | 9.8 | 7.0 | 8.2 | 8.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.0 |
| 加标样品 | 7.0 | 7.3 | 6.5 | 7.8 | 7.0 | 8.2 | 7.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.5 |
| 加标样品 | 6.6 | 7.5 | 6.9 | 8.2 | 6.5 | 7.2 | 7.2 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 117 |
| 加标样品 | 12.1 | 11.7 | 11.9 | 12.2 | 12.5 | 9.6 | 11.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.6 |
| 加标样品 | 7.2 | 7.1 | 7.0 | 8.3 | 6.6 | 6.7 | 7.2 |
| 氢化可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 63.5 |
| 加标样品 | 5.8 | 6.4 | 6.4 | 7.4 | 6.3 | 5.8 | 6.4 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 88.8 |
| 加标样品 | 9.1 | 11.0 | 8.5 | 8.0 | 8.5 | 8.2 | 8.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 9.3 | 9.9 | 10.5 | 11.0 | 12.0 | 9.0 | 10.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 106 |
| 加标样品 | 11.0 | 9.0 | 11.7 | 11.4 | 10.7 | 9.8 | 10.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.5 |
| 加标样品 | 8.6 | 6.8 | 7.6 | 8.0 | 8.5 | 7.0 | 7.8 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 68.4 |
| 加标样品 | 7.2 | 7.4 | 6.2 | 5.8 | 6.4 | 8.0 | 6.8 |
| 地塞米松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.2 |
| 加标样品 | 8.7 | 6.5 | 8.1 | 6.8 | 7.0 | 7.4 | 7.4 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.3 |
| 加标样品 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 8.2 | 8.0 | 9.8 | 8.5 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.8 |
| 加标样品 | 7.4 | 7.4 | 6.6 | 8.5 | 7.2 | 7.8 | 7.5 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 66.4 |
| 加标样品 | 6.3 | 6.2 | 7.1 | 6.8 | 7.5 | 6.0 | 6.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 11.4 | 11.4 | 9.2 | 9.7 | 10.2 | 9.2 | 10.2 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.0 |
| 加标样品 | 9.8 | 8.8 | 9.1 | 8.4 | 7.9 | 8.2 | 8.7 |
| 雌酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.7 |
| 加标样品 | 8.8 | 9.0 | 10.7 | 10.8 | 10.4 | 9.5 | 9.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 80.3 |
| 加标样品 | 7.6 | 7.9 | 7.7 | 8.5 | 8.3 | 8.2 | 8.0 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 62.3 |
| 加标样品 | 6.5 | 5.5 | 6.0 | 6.3 | 6.9 | 6.2 | 6.2 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 10.8 | 10.7 | 11.2 | 10.2 | 9.2 | 8.8 | 10.2 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.3 |
| 加标样品 | 8.3 | 6.0 | 7.3 | 8.0 | 7.8 | 7.2 | 7.4 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 110 |
| 加标样品 | 12.8 | 11.2 | 11.0 | 10.8 | 11.0 | 9.2 | 11.0 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 11.2 | 10.2 | 9.6 | 10.7 | 9.6 | 9.4 | 10.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.5 |
| 加标样品 | 8.2 | 9.4 | 8.7 | 8.3 | 9.1 | 8.8 | 8.8 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.0 |
| 加标样品 | 7.5 | 7.2 | 6.3 | 6.2 | 7.8 | 7.0 | 7.0 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.8 |
| 加标样品 | 8.4 | 10.0 | 11.4 | 10.7 | 9.0 | 9.8 | 9.9 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.7 |
| 加标样品 | 10.7 | 9.6 | 9.2 | 8.4 | 9.7 | 8.0 | 9.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 97.8 |
| 加标样品 | 10.4 | 9.6 | 10.2 | 10.7 | 8.5 | 9.4 | 9.8 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.8 |
| 加标样品 | 8.1 | 8.0 | 9.6 | 9.2 | 10.3 | 10.5 | 9.3 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.7 |
| 加标样品 | 8.1 | 6.4 | 7.7 | 7.1 | 6.5 | 7.2 | 7.2 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.8 |
| 加标样品 | 10.5 | 8.1 | 10.1 | 10.9 | 10.5 | 9.8 | 10.0 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.3 |
| 加标样品 | 7.0 | 8.0 | 7.8 | 8.1 | 7.4 | 8.7 | 7.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 107 |
| 加标样品 | 8.6 | 12.6 | 11.8 | 10.9 | 10.5 | 9.8 | 10.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.1 |
| 加标样品 | 9.0 | 8.8 | 9.2 | 8.0 | 9.6 | 10.0 | 9.1 |
| 雌三醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 106 |
| 加标样品 | 10.8 | 11.0 | 9.8 | 9.0 | 11.2 | 11.8 | 10.6 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 11.2 | 9.6 | 11.0 | 10.8 | 10.0 | 9.2 | 10.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.5 |
| 加标样品 | 8.3 | 7.4 | 7.6 | 9.3 | 7.1 | 7.4 | 7.9 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.5 |
| 加标样品 | 8.2 | 8.4 | 8.0 | 9.0 | 10.4 | 8.5 | 8.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 82.0 |
| 加标样品 | 8.1 | 7.5 | 8.7 | 7.8 | 8.4 | 8.7 | 8.2 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.0 |
| 加标样品 | 6.9 | 8.1 | 7.5 | 6.3 | 8.7 | 7.5 | 7.5 |

表1-9为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中中浓度样品测试的正确度数据。

表1-9中浓度样品测试的正确度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物  名称 | 实验室号 | 样品 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 加标回收率(%) |
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.8 |
| 加标样品 | 18.4 | 16.2 | 16.2 | 16.0 | 19.6 | 19.0 | 17.6 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 120 |
| 加标样品 | 24.0 | 23.4 | 23.6 | 24.6 | 22.8 | 25.4 | 24.0 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.7 |
| 加标样品 | 13.8 | 15.2 | 15.6 | 12.4 | 15.2 | 16.2 | 14.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.2 |
| 加标样品 | 18.0 | 19.6 | 17.6 | 16.4 | 16.0 | 17.0 | 17.4 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.7 |
| 加标样品 | 16.0 | 18.8 | 16.2 | 17.0 | 15.8 | 19.0 | 17.1 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 69.4 |
| 加标样品 | 11.8 | 14.8 | 14.5 | 13.9 | 14.3 | 13.9 | 13.9 |
| 雄烯二酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 82.3 |
| 加标样品 | 18.2 | 15.7 | 15.2 | 17.8 | 17.5 | 14.4 | 16.5 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.5 |
| 加标样品 | 13.8 | 17.8 | 14.0 | 13.2 | 14.6 | 17.2 | 15.1 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 59.7 |
| 加标样品 | 11.8 | 10.4 | 11.8 | 13.0 | 10.8 | 13.8 | 11.9 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 66.5 |
| 加标样品 | 12.4 | 12.0 | 15.0 | 13.6 | 12.8 | 14.0 | 13.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 80.2 |
| 加标样品 | 14.8 | 16.0 | 17.0 | 15.4 | 15.8 | 17.2 | 16.0 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.1 |
| 加标样品 | 17.9 | 16.5 | 12.9 | 19.1 | 15.8 | 12.7 | 15.8 |
| 表睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.3 |
| 加标样品 | 23.5 | 19.3 | 21.9 | 18.8 | 17.2 | 18.4 | 19.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 113 |
| 加标样品 | 21.4 | 25.0 | 20.6 | 23.6 | 21.2 | 23.2 | 22.5 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.2 |
| 加标样品 | 14.0 | 12.6 | 15.8 | 14.1 | 13.6 | 15.4 | 14.2 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 83.8 |
| 加标样品 | 17.4 | 19.4 | 17.8 | 16.8 | 15.2 | 14.0 | 16.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.2 |
| 加标样品 | 18.0 | 19.6 | 17.6 | 17.8 | 15.0 | 19.0 | 17.8 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 57.7 |
| 加标样品 | 10.8 | 10.0 | 11.2 | 13.1 | 10.2 | 13.9 | 11.5 |
| 甲睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.7 |
| 加标样品 | 15.2 | 15.6 | 12.0 | 15.2 | 14.8 | 13.2 | 14.3 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 60.3 |
| 加标样品 | 12.0 | 11.6 | 12.4 | 11.6 | 12.4 | 12.4 | 12.1 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.3 |
| 加标样品 | 14.2 | 15.2 | 15.4 | 13.2 | 16.0 | 16.4 | 15.1 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.5 |
| 加标样品 | 16.3 | 17.2 | 17.8 | 16.8 | 16.3 | 18.2 | 17.1 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.5 |
| 加标样品 | 20.0 | 20.4 | 20.8 | 18.5 | 19.0 | 19.5 | 19.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 64.0 |
| 加标样品 | 11.1 | 12.0 | 13.1 | 14.1 | 12.6 | 14.0 | 12.8 |
| 炔诺酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.1 |
| 加标样品 | 15.4 | 11.8 | 13.5 | 16.5 | 16.5 | 14.0 | 14.6 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 88.3 |
| 加标样品 | 18.0 | 16.5 | 18.5 | 18.5 | 17.0 | 17.5 | 17.7 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.8 |
| 加标样品 | 15.0 | 16.2 | 14.6 | 14.0 | 15.5 | 16.8 | 15.4 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.3 |
| 加标样品 | 14.4 | 13.6 | 15.6 | 13.4 | 16.2 | 13.5 | 14.5 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 97.3 |
| 加标样品 | 23.2 | 20.5 | 18.0 | 18.0 | 19.4 | 17.6 | 19.5 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.6 |
| 加标样品 | 16.1 | 13.3 | 16.9 | 15.4 | 13.2 | 18.1 | 15.5 |
| 孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.6 |
| 加标样品 | 15.6 | 16.2 | 17.5 | 18.4 | 13.2 | 17.0 | 16.3 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.3 |
| 加标样品 | 18.6 | 17.0 | 18.2 | 16.2 | 19.8 | 17.4 | 17.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.3 |
| 加标样品 | 16.5 | 12.4 | 18.2 | 15.4 | 15.8 | 16.8 | 15.9 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 82.0 |
| 加标样品 | 16.4 | 17.0 | 16.8 | 16.0 | 15.7 | 16.5 | 16.4 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.8 |
| 加标样品 | 12.4 | 15.9 | 15.4 | 11.9 | 17.2 | 13.4 | 14.4 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 62.3 |
| 加标样品 | 11.8 | 13.5 | 10.3 | 13.1 | 12.2 | 13.8 | 12.5 |
| 甲地孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 67.0 |
| 加标样品 | 16.4 | 13.5 | 13.5 | 11.9 | 13.3 | 11.8 | 13.4 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 80.7 |
| 加标样品 | 15.5 | 17.0 | 15.5 | 16.5 | 15.7 | 16.8 | 16.1 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 18.2 | 22.6 | 21.0 | 18.1 | 17.1 | 23.6 | 20.1 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.9 |
| 加标样品 | 23.6 | 21.1 | 18.6 | 18.7 | 17.5 | 19.2 | 19.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.8 |
| 加标样品 | 12.4 | 18.4 | 19.2 | 17.6 | 18.0 | 17.3 | 17.2 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.7 |
| 加标样品 | 15.2 | 16.9 | 12.5 | 15.4 | 12.8 | 12.1 | 14.1 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.3 |
| 加标样品 | 16.6 | 18.0 | 16.0 | 16.5 | 17.5 | 17.8 | 17.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 84.5 |
| 加标样品 | 17.8 | 16.6 | 16.0 | 16.8 | 17.2 | 17.0 | 16.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.2 |
| 加标样品 | 22.0 | 18.2 | 17.2 | 16.0 | 17.2 | 16.4 | 17.8 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.9 |
| 加标样品 | 18.6 | 19.2 | 23.6 | 16.8 | 22.9 | 18.8 | 20.0 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 68.3 |
| 加标样品 | 12.8 | 14.8 | 12.6 | 13.5 | 15.2 | 13.0 | 13.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.0 |
| 加标样品 | 10.1 | 11.0 | 13.2 | 10.8 | 12.2 | 13.9 | 11.9 |
| 可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.0 |
| 加标样品 | 16.0 | 13.6 | 14.5 | 12.9 | 12.3 | 17.1 | 14.4 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 20.9 | 18.6 | 23.9 | 18.1 | 19.9 | 20.5 | 20.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.5 |
| 加标样品 | 22.6 | 23.4 | 18.8 | 16.6 | 18.2 | 19.8 | 19.9 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 18.2 | 20.4 | 25.1 | 18.1 | 20.4 | 21.2 | 20.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.8 |
| 加标样品 | 15.8 | 16.4 | 16.4 | 14.1 | 13.5 | 13.5 | 15.0 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.6 |
| 加标样品 | 16.5 | 16.0 | 16.6 | 16.0 | 16.3 | 12.9 | 15.7 |
| 氢化可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 68.3 |
| 加标样品 | 16.2 | 12.9 | 12.2 | 13.7 | 11.8 | 15.2 | 13.7 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 19.5 | 19.6 | 20.1 | 22.2 | 23.9 | 18.7 | 20.7 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 20.1 | 20.8 | 22.6 | 23.7 | 17.7 | 18.3 | 20.5 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.8 |
| 加标样品 | 14.6 | 16.0 | 13.8 | 14.6 | 15.8 | 16.2 | 15.2 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 69.7 |
| 加标样品 | 13.5 | 12.9 | 15.3 | 14.0 | 14.5 | 13.4 | 13.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.3 |
| 加标样品 | 16.7 | 15.3 | 13.6 | 13.3 | 16.6 | 14.8 | 15.1 |
| 地塞米松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.8 |
| 加标样品 | 17.2 | 19.2 | 19.8 | 18.2 | 17.8 | 18.0 | 18.4 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.4 |
| 加标样品 | 17.4 | 17.8 | 19.6 | 16.0 | 16.7 | 17.4 | 17.5 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.4 |
| 加标样品 | 16.4 | 19.0 | 17.8 | 17.2 | 16.0 | 18.5 | 17.5 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.0 |
| 加标样品 | 15.2 | 14.0 | 15.3 | 13.6 | 15.0 | 14.5 | 14.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 106 |
| 加标样品 | 23.6 | 20.0 | 23.0 | 23.4 | 18.5 | 19.2 | 21.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.0 |
| 加标样品 | 15.5 | 13.8 | 14.4 | 12.3 | 13.2 | 14.8 | 14.0 |
| 雌酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 109 |
| 加标样品 | 22.8 | 22.2 | 20.9 | 20.4 | 22.4 | 22.5 | 21.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.2 |
| 加标样品 | 17.5 | 16.9 | 14.8 | 15.6 | 16.0 | 14.2 | 15.8 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 68.4 |
| 加标样品 | 13.6 | 12.1 | 11.8 | 16.6 | 14.8 | 13.2 | 13.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 20.2 | 20.0 | 22.5 | 21.9 | 18.4 | 18.8 | 20.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.7 |
| 加标样品 | 17.5 | 16.9 | 15.6 | 20.2 | 20 | 21.0 | 18.5 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.7 |
| 加标样品 | 18.3 | 17.4 | 14.4 | 14.4 | 14.7 | 15.2 | 15.7 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 95.5 |
| 加标样品 | 17.4 | 16.4 | 19.7 | 20.3 | 22.8 | 18.2 | 19.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 89.7 |
| 加标样品 | 19.9 | 16.4 | 16.3 | 18.3 | 19.1 | 17.6 | 17.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.8 |
| 加标样品 | 14.2 | 13.4 | 13.1 | 17.5 | 16.4 | 16.3 | 15.2 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 97.4 |
| 加标样品 | 18.5 | 19.1 | 17.6 | 19.2 | 20.7 | 21.8 | 19.5 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 90.9 |
| 加标样品 | 18.0 | 19.2 | 16.9 | 18.3 | 17.9 | 18.8 | 18.2 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.0 |
| 加标样品 | 16.4 | 16.0 | 15.8 | 19.9 | 14.6 | 14.6 | 16.2 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 94.8 |
| 加标样品 | 16.8 | 16.7 | 19.8 | 20.9 | 21.6 | 18.0 | 19.0 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 87.2 |
| 加标样品 | 19.8 | 15.8 | 15.1 | 18.2 | 19.5 | 16.2 | 17.4 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.3 |
| 加标样品 | 15.2 | 15.5 | 14.0 | 14.4 | 15.0 | 13.8 | 14.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.8 |
| 加标样品 | 21.0 | 20.2 | 18.0 | 21.9 | 19.4 | 18.0 | 19.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 20.0 | 18.2 | 19.5 | 20.2 | 24.7 | 18.4 | 20.2 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.7 |
| 加标样品 | 16.2 | 14.8 | 15.8 | 15.1 | 16.8 | 15.8 | 15.7 |
| 雌三醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.7 |
| 加标样品 | 15.2 | 15.9 | 14.8 | 17.0 | 14.4 | 17.3 | 15.7 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 21.2 | 20.1 | 20.8 | 20.0 | 20.4 | 19.1 | 20.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.0 |
| 加标样品 | 14.1 | 13.1 | 13.5 | 16.5 | 17.3 | 16.8 | 15.2 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.3 |
| 加标样品 | 12.5 | 16.8 | 16.0 | 15.4 | 12.8 | 13.2 | 14.5 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.3 |
| 加标样品 | 14.3 | 15.3 | 16.0 | 13.6 | 19.2 | 16.8 | 15.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 19.2 | 19.2 | 22.4 | 18.4 | 20.8 | 24.0 | 20.7 |

表1-10为6家实验室对《海洋生物体 类固醇激素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》中高浓度样品测试的正确度数据。

表1-10高浓度样品测试的正确度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物  名称 | 实验室号 | 样品 | 测定值(µg/kg) | | | | | | 平均值(µg/kg) | 加标回收率(%) |
| 第一次 | 第二次 | 第三次 | 第四次 | 第五次 | 第六次 |
| 诺龙 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 106 |
| 加标样品 | 60.6 | 54.2 | 51.0 | 50.2 | 48.4 | 52.4 | 52.8 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 110 |
| 加标样品 | 60.2 | 53.4 | 51.2 | 55.2 | 57.7 | 52.6 | 55.0 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 67.4 |
| 加标样品 | 27.4 | 35.2 | 36.4 | 35.6 | 33.6 | 34.0 | 33.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 84.1 |
| 加标样品 | 36.0 | 40.8 | 41.4 | 46.4 | 39.4 | 48.4 | 42.1 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 69.9 |
| 加标样品 | 30.0 | 32.2 | 39.6 | 35.2 | 36.8 | 35.8 | 34.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 63.8 |
| 加标样品 | 31.2 | 35.8 | 27.7 | 30.5 | 31.5 | 34.5 | 31.9 |
| 雄烯二酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 99.7 |
| 加标样品 | 44.0 | 41.4 | 52.8 | 51.6 | 60.2 | 49.2 | 49.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 67.8 |
| 加标样品 | 34.4 | 32.2 | 36.6 | 36.6 | 30.4 | 33.2 | 33.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 51.2 | 50.0 | 54.8 | 58.8 | 44.8 | 44.4 | 50.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.7 |
| 加标样品 | 31.6 | 30.8 | 34.2 | 34.2 | 35.8 | 30.4 | 32.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.7 |
| 加标样品 | 53.0 | 45.0 | 41.6 | 53.8 | 42.2 | 39.6 | 45.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.2 |
| 加标样品 | 38.8 | 37.4 | 42.3 | 27.0 | 34.8 | 36.3 | 36.1 |
| 表睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 110 |
| 加标样品 | 51.2 | 50.4 | 60.4 | 57.6 | 59.8 | 50.0 | 54.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 114 |
| 加标样品 | 62.8 | 64.8 | 50.0 | 46.6 | 56.0 | 61.8 | 57.0 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 57.5 |
| 加标样品 | 28.0 | 33.0 | 26.4 | 28.0 | 27.0 | 30.0 | 28.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 82.1 |
| 加标样品 | 35.6 | 42.0 | 40.2 | 41.0 | 43.0 | 44.6 | 41.1 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 84.2 |
| 加标样品 | 42.5 | 46.4 | 48.2 | 38.5 | 40.3 | 36.8 | 42.1 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 65.3 |
| 加标样品 | 35.8 | 29.2 | 31.8 | 36.6 | 27.5 | 35.0 | 32.6 |
| 甲睾酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.0 |
| 加标样品 | 34.8 | 39.6 | 36.0 | 35.0 | 38.0 | 41.5 | 37.5 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 62.9 |
| 加标样品 | 31.5 | 29.5 | 28.2 | 32.9 | 36.2 | 30.3 | 31.4 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 84.1 |
| 加标样品 | 39.3 | 40.8 | 41.6 | 43.5 | 38.7 | 48.4 | 42.1 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.3 |
| 加标样品 | 43.8 | 41.4 | 42.2 | 43.0 | 44.0 | 41.5 | 42.7 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 48.7 | 49.8 | 52.4 | 49.2 | 47.4 | 54.0 | 50.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 63.4 |
| 加标样品 | 31.2 | 32.8 | 32.2 | 30.3 | 29.1 | 34.6 | 31.7 |
| 炔诺酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.1 |
| 加标样品 | 34.0 | 35.2 | 40.5 | 36.5 | 40.0 | 36.0 | 37.0 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.1 |
| 加标样品 | 35.2 | 38.8 | 39.2 | 34.1 | 36.4 | 41.6 | 37.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.2 |
| 加标样品 | 33.6 | 35.2 | 32.4 | 33.0 | 35.8 | 40.5 | 35.1 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 64.3 |
| 加标样品 | 28.8 | 37.2 | 30.6 | 28.0 | 36.5 | 31.8 | 32.2 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.6 |
| 加标样品 | 54.8 | 59.0 | 44.5 | 44.0 | 46.5 | 47.0 | 49.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.5 |
| 加标样品 | 35.2 | 41.3 | 44.5 | 35.2 | 36.2 | 43.2 | 39.3 |
| 孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 69.0 |
| 加标样品 | 35.2 | 37.1 | 35.8 | 32.5 | 33.3 | 33.0 | 34.5 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.6 |
| 加标样品 | 54.2 | 46.2 | 46.1 | 45.2 | 42.6 | 43.5 | 46.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.3 |
| 加标样品 | 32.1 | 36.6 | 33.9 | 35.8 | 38.3 | 34.2 | 35.2 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.6 |
| 加标样品 | 40.2 | 35.6 | 34.8 | 35.7 | 42.5 | 41.0 | 38.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 62.7 |
| 加标样品 | 28.2 | 36.0 | 32.8 | 31.4 | 30.0 | 29.8 | 31.4 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 66.4 |
| 加标样品 | 31.5 | 33.8 | 33.4 | 34.4 | 33.8 | 32.4 | 33.2 |
| 甲地孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.5 |
| 加标样品 | 45.6 | 43.1 | 33.6 | 41.0 | 42.9 | 38.4 | 40.8 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 108 |
| 加标样品 | 50.0 | 61.3 | 53.6 | 48.8 | 56.7 | 54.7 | 54.2 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 93.1 |
| 加标样品 | 49.1 | 38.4 | 50.9 | 48.4 | 49.4 | 43.2 | 46.6 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 51.6 | 55.6 | 52.6 | 52.7 | 50.4 | 43.8 | 51.1 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.6 |
| 加标样品 | 32.5 | 33.5 | 38.7 | 36.2 | 36.0 | 38.0 | 35.8 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.8 |
| 加标样品 | 36.7 | 44.8 | 31.0 | 37.7 | 42.7 | 34.3 | 37.9 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.7 |
| 加标样品 | 42.2 | 44.2 | 44.1 | 43.0 | 40.2 | 43.4 | 42.9 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.5 |
| 加标样品 | 45.4 | 43.0 | 47.4 | 4.8 | 40.4 | 42.5 | 37.3 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 73.3 |
| 加标样品 | 40.7 | 36.8 | 36.8 | 37.6 | 35.5 | 32.5 | 36.7 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 105 |
| 加标样品 | 58.8 | 54.2 | 59.0 | 45.0 | 50.5 | 48.2 | 52.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.4 |
| 加标样品 | 43.6 | 41.0 | 35.6 | 38.4 | 40.5 | 39.1 | 39.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 82.1 |
| 加标样品 | 35.3 | 40.8 | 44.8 | 44.9 | 41.2 | 39.2 | 41.0 |
| 可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 79.1 |
| 加标样品 | 30.4 | 40.2 | 43.6 | 42.6 | 37.4 | 43.2 | 39.5 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.4 |
| 加标样品 | 40.5 | 42.6 | 40.8 | 38.3 | 41.4 | 40.5 | 40.7 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 108 |
| 加标样品 | 47.6 | 56.5 | 49.2 | 64.9 | 54.4 | 50.0 | 53.8 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.6 |
| 加标样品 | 36.6 | 39.3 | 39.0 | 38.6 | 35.8 | 40.5 | 38.3 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.3 |
| 加标样品 | 31.0 | 32.5 | 36.0 | 36.2 | 39.8 | 38.5 | 35.7 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 122 |
| 加标样品 | 41.0 | 48.2 | 39.8 | 36.0 | 36.8 | 42.3 | 40.7 |
| 氢化可的松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 94.6 |
| 加标样品 | 45.5 | 48.8 | 45.5 | 45.8 | 50.6 | 47.6 | 47.3 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 108 |
| 加标样品 | 58.2 | 57.2 | 61.1 | 55.8 | 46.6 | 43.8 | 53.8 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 109 |
| 加标样品 | 60.7 | 58.5 | 54.9 | 53.3 | 50.0 | 48.2 | 54.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 71.2 |
| 加标样品 | 33.4 | 38.0 | 34.7 | 32.8 | 34.3 | 40.5 | 35.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.6 |
| 加标样品 | 40.8 | 41.5 | 38.4 | 37.2 | 36.8 | 41.0 | 39.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.4 |
| 加标样品 | 41.9 | 43.0 | 45.2 | 43.2 | 44.6 | 56.2 | 45.7 |
| 地塞米松 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.0 |
| 加标样品 | 38.0 | 41.8 | 40.2 | 38.4 | 37.6 | 38.0 | 39.0 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 78.1 |
| 加标样品 | 36.8 | 35.9 | 43.4 | 37.2 | 43.2 | 37.8 | 39.1 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 70.7 |
| 加标样品 | 35.2 | 38.8 | 33.4 | 31.8 | 40.6 | 32.4 | 35.4 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 58.5 | 48.6 | 48.2 | 50.1 | 49.2 | 48.7 | 50.6 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 107 |
| 加标样品 | 51.4 | 50.0 | 48.6 | 60.0 | 50.2 | 59.6 | 53.3 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 85.4 |
| 加标样品 | 42.8 | 37.6 | 39.3 | 43.1 | 48.7 | 44.5 | 42.7 |
| 雌酮 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 103 |
| 加标样品 | 50.6 | 50.9 | 47.7 | 57.0 | 51.4 | 50.4 | 51.3 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 101 |
| 加标样品 | 49.0 | 42.2 | 48.5 | 50.0 | 53.8 | 59.8 | 50.6 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 74.6 |
| 加标样品 | 34.1 | 29.6 | 36.4 | 42.2 | 39.2 | 42.2 | 37.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 97.4 |
| 加标样品 | 39.6 | 56.0 | 44.6 | 53.0 | 46.5 | 52.5 | 48.7 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 102 |
| 加标样品 | 49.0 | 42.2 | 46.4 | 53.6 | 57.0 | 57.7 | 51.0 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 90.9 |
| 加标样品 | 46.5 | 46.8 | 42.0 | 48.2 | 48.1 | 41.0 | 45.4 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 108 |
| 加标样品 | 48.0 | 58.4 | 63.4 | 57.8 | 51.2 | 45.8 | 54.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 94.9 |
| 加标样品 | 50.3 | 46.5 | 41.5 | 50.2 | 47.8 | 48.5 | 47.5 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 72.6 |
| 加标样品 | 37.5 | 32.5 | 36.4 | 32.9 | 40.1 | 38.3 | 36.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 91.7 |
| 加标样品 | 44.1 | 46.8 | 40.4 | 52.0 | 50.2 | 41.5 | 45.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 95.8 |
| 加标样品 | 53.2 | 44.3 | 42.2 | 49.2 | 42.5 | 56.0 | 47.9 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 88.0 |
| 加标样品 | 44.8 | 41.3 | 40.6 | 49.0 | 45.5 | 42.7 | 44.0 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 110 |
| 加标样品 | 49.2 | 55.0 | 60.2 | 56.0 | 61.4 | 46.8 | 54.8 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 92.8 |
| 加标样品 | 47.4 | 46.9 | 43.4 | 47.8 | 46.6 | 46.3 | 46.4 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 90.6 |
| 加标样品 | 36.8 | 49.8 | 46.2 | 51.2 | 43.5 | 44.2 | 45.3 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.6 |
| 加标样品 | 43.5 | 41.8 | 34.6 | 37.0 | 41.4 | 34.6 | 38.8 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 84.9 |
| 加标样品 | 47.4 | 40.8 | 37.0 | 40.4 | 43.3 | 45.9 | 42.5 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 77.2 |
| 加标样品 | 39.6 | 37.8 | 39.0 | 41.4 | 33.6 | 40.2 | 38.6 |
| 雌三醇 | 1 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 98.2 |
| 加标样品 | 45.6 | 57.0 | 54.6 | 45.6 | 45.4 | 46.4 | 49.1 |
| 2 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 97.8 |
| 加标样品 | 50.0 | 54.0 | 47.0 | 48.2 | 48.6 | 45.8 | 48.9 |
| 3 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.5 |
| 加标样品 | 38.0 | 32.9 | 35.3 | 37.6 | 43.4 | 39.4 | 37.8 |
| 4 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 75.7 |
| 加标样品 | 34.8 | 42.3 | 43.4 | 37.1 | 31.6 | 38.0 | 37.9 |
| 5 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 81.6 |
| 加标样品 | 40.5 | 42.8 | 48.1 | 38.8 | 36.5 | 38.0 | 40.8 |
| 6 | 样品 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 76.0 |
| 加标样品 | 42.1 | 36.5 | 38.5 | 37.4 | 38.7 | 34.7 | 38.0 |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

**表2-1 方法检出限、测定下限汇总表**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 实验室号 | 检出限 (µg/kg) | 测定下限(µg/kg) |
| 诺龙 | 1 | 1.1 | 4.4 |
| 2 | 1.3 | 5.2 |
| 3 | 1.1 | 4.4 |
| 4 | 1.0 | 4.0 |
| 5 | 0.9 | 3.6 |
| 6 | 0.7 | 2.8 |
| 雄烯二酮 | 1 | 1.5 | 6.0 |
| 2 | 1.2 | 4.8 |
| 3 | 1.2 | 4.8 |
| 4 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 1.6 | 6.4 |
| 6 | 0.9 | 3.6 |
| 表睾酮 | 1 | 1.4 | 5.6 |
| 2 | 1.5 | 6.0 |
| 3 | 1.2 | 4.8 |
| 4 | 1.1 | 4.4 |
| 5 | 1.0 | 4.0 |
| 6 | 1.2 | 4.8 |
| 甲睾酮 | 1 | 1.9 | 7.6 |
| 2 | 1.2 | 4.8 |
| 3 | 1.1 | 4.4 |
| 4 | 1.6 | 6.4 |
| 5 | 1.3 | 5.2 |
| 6 | 1.2 | 4.8 |
| 炔诺酮 | 1 | 1.1 | 4.4 |
| 2 | 1.0 | 4.0 |
| 3 | 1.0 | 4.0 |
| 4 | 1.0 | 4.0 |
| 5 | 1.0 | 4.0 |
| 6 | 0.7 | 2.8 |
| 孕酮 | 1 | 0.9 | 3.6 |
| 2 | 0.9 | 3.6 |
| 3 | 1.0 | 4.0 |
| 4 | 0.8 | 3.2 |
| 5 | 0.9 | 3.6 |
| 6 | 0.5 | 2.0 |
| 甲地孕酮 | 1 | 1.9 | 7.3 |
| 2 | 1.0 | 4.4 |
| 3 | 0.8 | 3.2 |
| 4 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 1.8 | 7.2 |
| 6 | 0.8 | 3.2 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 1.1 | 4.4 |
| 2 | 0.5 | 2.0 |
| 3 | 1.1 | 4.4 |
| 4 | 1.9 | 7.6 |
| 5 | 1.2 | 4.8 |
| 6 | 1.4 | 5.6 |
| 可的松 | 1 | 1.0 | 4.0 |
| 2 | 1.8 | 7.2 |
| 3 | 1.6 | 6.4 |
| 4 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 1.4 | 5.6 |
| 6 | 1.3 | 5.2 |
| 氢化可的松 | 1 | 0.9 | 3.6 |
| 2 | 1.1 | 4.4 |
| 3 | 1.2 | 4.8 |
| 4 | 1.2 | 4.8 |
| 5 | 0.9 | 3.6 |
| 6 | 1.4 | 5.6 |
| 地塞米松 | 1 | 1.1 | 4.4 |
| 2 | 0.8 | 3.4 |
| 3 | 0.9 | 3.6 |
| 4 | 1.1 | 4.4 |
| 5 | 1.2 | 4.8 |
| 6 | 1.1 | 4.4 |
| 雌酮 | 1 | 0.5 | 2.0 |
| 2 | 0.6 | 2.4 |
| 3 | 0.6 | 2.4 |
| 4 | 0.6 | 2.4 |
| 5 | 0.6 | 2.4 |
| 6 | 0.6 | 2.4 |
| 17a-雌二醇 | 1 | 0.5 | 2.0 |
| 2 | 0.6 | 2.4 |
| 3 | 0.6 | 2.4 |
| 4 | 0.8 | 3.2 |
| 5 | 0.6 | 2.4 |
| 6 | 0.6 | 2.4 |
| 17b-雌二醇 | 1 | 0.7 | 2.8 |
| 2 | 0.6 | 2.4 |
| 3 | 0.9 | 3.6 |
| 4 | 0.9 | 3.6 |
| 5 | 0.6 | 2.4 |
| 6 | 0.8 | 3.2 |
| 雌三醇 | 1 | 1.1 | 4.4 |
| 2 | 0.9 | 3.6 |
| 3 | 0.6 | 2.4 |
| 4 | 1.1 | 4.4 |
| 5 | 0.7 | 2.8 |
| 6 | 0.8 | 3.2 |

结论：从表中可以看出，6家实验室目标化合物的方法检出限为0.5 µg/kg～1.9 µg/kg，测定下限为0.4µg/kg～3.6 µg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

**表2-3 精密度测试数据汇总表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 实验室号 | 低浓度 | | | 中浓度 | | | 高浓度 | | |
| (µg/kg) | *Si*  (µg/kg) | *RSDi*  (%) | (µg/kg) | *Si*  (µg/kg) | *RSDi*  (%) | (µg/kg) | *Si*  (µg/kg) | *RSDi*  (%) |
|
|
| 诺龙 | 1 | 5.1 | 0.46 | 9.0 | 8.8 | 0.81 | 9.2 | 26.4 | 2.15 | 8.1 |
| 2 | 5.6 | 0.82 | 14.6 | 12.0 | 0.46 | 3.8 | 27.5 | 1.69 | 6.1 |
| 3 | 3.9 | 0.41 | 10.5 | 7.4 | 0.69 | 9.3 | 16.9 | 1.63 | 9.6 |
| 4 | 4.0 | 0.36 | 9.0 | 8.7 | 0.65 | 7.5 | 21.0 | 2.29 | 10.9 |
| 5 | 3.0 | 0.34 | 11.3 | 8.6 | 0.71 | 8.3 | 17.5 | 1.70 | 9.7 |
| 6 | 3.6 | 0.60 | 16.7 | 6.9 | 0.54 | 7.8 | 15.9 | 1.46 | 9.2 |
| r(µg/kg) | 1.5 | | | 1.8 | | | 5.2 | | |
| R(µg/kg) | 3.0 | | | 5.2 | | | 14.9 | | |
| 雄烯二酮 | 1 | 5.5 | 0.64 | 11.6 | 8.2 | 0.78 | 9.5 | 24.9 | 3.35 | 13.5 |
| 2 | 4.7 | 0.24 | 5.1 | 7.6 | 0.96 | 12.6 | 17.0 | 1.23 | 7.2 |
| 3 | 3.9 | 0.16 | 4.1 | 6.0 | 0.64 | 10.7 | 25.3 | 2.81 | 11.1 |
| 4 | 4.6 | 0.67 | 14.6 | 6.6 | 0.56 | 8.5 | 16.4 | 1.10 | 6.7 |
| 5 | 3.7 | 0.29 | 7.8 | 8.0 | 0.46 | 5.8 | 22.9 | 3.05 | 13.3 |
| 6 | 3.6 | 0.63 | 17.5 | 7.9 | 1.30 | 16.5 | 18.1 | 2.57 | 14.2 |
| r(µg/kg) | 1.4 | | | 2.3 | | | 7.0 | | |
| R(µg/kg) | 2.4 | | | 3.3 | | | 13.1 | | |
| 表睾酮 | 1 | 5.0 | 0.77 | 15.4 | 9.9 | 1.18 | 11.9 | 27.5 | 2.44 | 8.9 |
| 2 | 3.8 | 0.28 | 7.3 | 11.3 | 0.85 | 7.6 | 28.5 | 3.71 | 13.0 |
| 3 | 3.3 | 0.37 | 11.2 | 7.1 | 0.59 | 8.3 | 14.4 | 1.21 | 8.4 |
| 4 | 5.6 | 0.29 | 5.3 | 8.4 | 0.96 | 11.5 | 20.5 | 1.54 | 7.5 |
| 5 | 4.1 | 0.55 | 13.7 | 8.9 | 0.79 | 8.9 | 21.1 | 2.24 | 10.6 |
| 6 | 3.9 | 0.56 | 14.2 | 5.8 | 0.79 | 13.7 | 16.3 | 1.88 | 11.5 |
| r(µg/kg) | 1.4 | | | 2.5 | | | 6.5 | | |
| R(µg/kg) | 2.7 | | | 5.9 | | | 17.1 | | |
| 甲睾酮 | 1 | 4.1 | 0.34 | 8.3 | 7.2 | 0.71 | 9.9 | 18.7 | 1.35 | 7.2 |
| 2 | 3.3 | 0.46 | 13.9 | 6.0 | 0.20 | 3.3 | 15.7 | 1.42 | 9.0 |
| 3 | 3.9 | 0.39 | 10.0 | 7.5 | 0.59 | 7.9 | 21.0 | 1.77 | 8.4 |
| 4 | 4.3 | 0.57 | 13.2 | 8.6 | 0.39 | 4.6 | 21.3 | 0.56 | 2.6 |
| 5 | 4.6 | 0.39 | 8.6 | 9.9 | 0.43 | 4.4 | 25.1 | 1.24 | 4.9 |
| 6 | 3.4 | 0.42 | 12.5 | 6.4 | 0.58 | 9.1 | 15.9 | 0.96 | 6.0 |
| r(µg/kg) | 1.2 | | | 1.4 | | | 3.6 | | |
| R(µg/kg) | 1.8 | | | 4.2 | | | 10.6 | | |
| 炔诺酮 | 1 | 3.8 | 0.45 | 11.6 | 7.3 | 0.93 | 12.7 | 18.5 | 1.32 | 7.1 |
| 2 | 3.3 | 0.35 | 10.7 | 8.8 | 0.41 | 4.6 | 18.8 | 1.40 | 7.5 |
| 3 | 4.0 | 0.29 | 7.4 | 7.7 | 0.52 | 6.7 | 17.5 | 1.48 | 8.4 |
| 4 | 3.7 | 0.39 | 10.6 | 7.2 | 0.60 | 8.3 | 16.1 | 1.94 | 12.1 |
| 5 | 4.7 | 0.29 | 6.2 | 9.7 | 1.08 | 11.1 | 24.7 | 3.07 | 12.5 |
| 6 | 4.4 | 0.55 | 12.6 | 7.8 | 0.98 | 12.6 | 19.6 | 2.12 | 10.8 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.2 | | | 5.6 | | |
| R(µg/kg) | 1.8 | | | 3.4 | | | 9.7 | | |
| 孕酮 | 1 | 3.3 | 0.18 | 5.5 | 8.2 | 0.91 | 11.1 | 17.2 | 0.91 | 5.3 |
| 2 | 4.7 | 0.37 | 8.0 | 8.9 | 0.64 | 7.1 | 23.2 | 2.06 | 8.9 |
| 3 | 3.4 | 0.33 | 9.6 | 7.9 | 0.97 | 12.3 | 17.6 | 1.10 | 6.3 |
| 4 | 4.2 | 0.31 | 7.5 | 8.2 | 0.24 | 3.0 | 19.2 | 1.66 | 8.6 |
| 5 | 4.3 | 0.48 | 11.1 | 7.2 | 1.06 | 14.7 | 15.7 | 1.38 | 8.8 |
| 6 | 3.5 | 0.60 | 17.2 | 6.2 | 0.64 | 10.3 | 16.6 | 0.54 | 3.3 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.2 | | | 3.8 | | |
| R(µg/kg) | 1.9 | | | 3.3 | | | 8.2 | | |
| 甲地孕酮 | 1 | 4.5 | 0.34 | 7.6 | 6.7 | 0.76 | 11.3 | 20.4 | 2.13 | 10.4 |
| 2 | 3.6 | 0.29 | 8.1 | 8.1 | 0.31 | 3.8 | 27.1 | 2.27 | 8.4 |
| 3 | 5.0 | 0.27 | 5.4 | 10.1 | 1.22 | 12.1 | 23.3 | 2.39 | 10.3 |
| 4 | 5.2 | 0.35 | 6.7 | 9.9 | 1.01 | 10.2 | 25.6 | 1.99 | 7.8 |
| 5 | 5.0 | 0.55 | 11.1 | 8.6 | 1.10 | 12.9 | 17.9 | 1.22 | 6.8 |
| 6 | 3.8 | 0.39 | 10.1 | 7.1 | 0.90 | 12.7 | 18.9 | 2.59 | 13.7 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.6 | | | 6.0 | | |
| R(µg/kg) | 2.1 | | | 4.6 | | | 11.7 | | |
| 甲羟孕酮 | 1 | 4.3 | 0.22 | 5.1 | 8.5 | 0.37 | 4.3 | 21.4 | 0.75 | 3.5 |
| 2 | 4.0 | 0.33 | 8.4 | 8.5 | 0.28 | 3.3 | 18.6 | 8.04 | 43.2 |
| 3 | 3.5 | 0.46 | 13.1 | 8.9 | 0.99 | 11.1 | 18.3 | 1.34 | 7.3 |
| 4 | 5.0 | 0.43 | 8.7 | 10.0 | 1.22 | 12.2 | 26.3 | 2.86 | 10.9 |
| 5 | 3.5 | 0.32 | 9.0 | 6.8 | 0.50 | 7.3 | 19.9 | 1.35 | 6.8 |
| 6 | 4.4 | 0.48 | 10.9 | 5.9 | 0.68 | 11.5 | 20.5 | 1.81 | 8.8 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.1 | | | 10.2 | | |
| R(µg/kg) | 1.9 | | | 4.6 | | | 12.4 | | |
| 可的松 | 1 | 3.8 | 0.41 | 10.7 | 7.2 | 0.92 | 12.8 | 19.8 | 2.52 | 12.8 |
| 2 | 4.3 | 0.47 | 11.0 | 10.2 | 1.03 | 10.1 | 20.3 | 0.71 | 3.5 |
| 3 | 3.7 | 0.31 | 8.4 | 10.0 | 1.31 | 13.2 | 26.9 | 3.20 | 11.9 |
| 4 | 3.6 | 0.32 | 8.9 | 10.3 | 1.28 | 12.4 | 19.1 | 0.88 | 4.6 |
| 5 | 5.8 | 0.52 | 9.0 | 7.5 | 0.70 | 9.4 | 17.8 | 1.69 | 9.5 |
| 6 | 3.6 | 0.31 | 8.5 | 7.9 | 0.69 | 8.8 | 20.3 | 2.20 | 10.8 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.9 | | | 5.8 | | |
| R(µg/kg) | 2.7 | | | 4.8 | | | 10.3 | | |
| 氢化可的松 | 1 | 3.2 | 0.29 | 9.2 | 6.8 | 0.87 | 12.7 | 23.6 | 1.05 | 4.4 |
| 2 | 4.4 | 0.55 | 12.4 | 10.3 | 0.99 | 9.6 | 26.9 | 3.46 | 12.9 |
| 3 | 5.1 | 0.56 | 10.9 | 10.3 | 1.17 | 11.4 | 27.1 | 2.40 | 8.8 |
| 4 | 5.3 | 0.51 | 9.6 | 7.6 | 0.48 | 6.4 | 17.8 | 1.50 | 8.4 |
| 5 | 3.9 | 0.38 | 9.7 | 7.0 | 0.43 | 6.2 | 19.6 | 1.04 | 5.3 |
| 6 | 3.4 | 0.41 | 12.1 | 7.5 | 0.72 | 9.5 | 22.8 | 2.64 | 11.5 |
| r(µg/kg) | 1.3 | | | 2.3 | | | 6.2 | | |
| R(µg/kg) | 2.7 | | | 5.0 | | | 12.0 | | |
| 地塞米松 | 1 | 3.7 | 0.42 | 11.3 | 9.2 | 0.48 | 5.2 | 19.5 | 0.82 | 4.2 |
| 2 | 4.3 | 0.32 | 7.5 | 8.7 | 0.61 | 7.0 | 19.5 | 1.68 | 8.6 |
| 3 | 3.7 | 0.32 | 8.5 | 8.7 | 0.59 | 6.7 | 17.7 | 1.80 | 10.2 |
| 4 | 3.3 | 0.29 | 8.8 | 7.3 | 0.35 | 4.8 | 25.3 | 1.98 | 7.8 |
| 5 | 5.1 | 0.51 | 10.0 | 10.6 | 1.15 | 10.8 | 26.7 | 2.56 | 9.6 |
| 6 | 4.4 | 0.34 | 7.9 | 7.0 | 0.57 | 8.1 | 21.3 | 1.97 | 9.2 |
| r(µg/kg) | 1.0 | | | 1.9 | | | 5.2 | | |
| R(µg/kg) | 2.0 | | | 4.1 | | | 11.0 | | |
| 雌酮 | 1 | 4.9 | 0.44 | 8.9 | 10.9 | 0.49 | 4.5 | 25.7 | 1.53 | 6.0 |
| 2 | 4.0 | 0.18 | 4.4 | 7.9 | 0.62 | 7.9 | 25.3 | 2.94 | 11.6 |
| 3 | 3.1 | 0.24 | 7.6 | 6.8 | 0.90 | 13.1 | 18.6 | 2.47 | 13.2 |
| 4 | 5.1 | 0.48 | 9.4 | 10.2 | 0.82 | 8.1 | 24.4 | 3.09 | 12.7 |
| 5 | 3.7 | 0.41 | 11.0 | 9.3 | 1.08 | 11.7 | 25.5 | 3.08 | 12.1 |
| 6 | 5.5 | 0.57 | 10.4 | 7.9 | 0.84 | 10.7 | 22.7 | 1.57 | 6.9 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.3 | | | 7.1 | | |
| R(µg/kg) | 2.8 | | | 4.8 | | | 10.0 | | |
| 17a-雌二醇 | 1 | 5.1 | 0.36 | 7.1 | 9.6 | 1.15 | 12.1 | 27.1 | 3.41 | 12.6 |
| 2 | 4.4 | 0.23 | 5.2 | 9.0 | 0.72 | 8.1 | 23.7 | 1.63 | 6.9 |
| 3 | 3.5 | 0.32 | 9.2 | 7.6 | 0.91 | 12.0 | 18.1 | 1.51 | 8.3 |
| 4 | 4.9 | 0.54 | 11.0 | 9.7 | 0.75 | 7.7 | 22.9 | 2.34 | 10.2 |
| 5 | 4.6 | 0.49 | 10.5 | 9.1 | 0.40 | 4.4 | 24.0 | 2.92 | 12.2 |
| 6 | 4.9 | 0.39 | 8.0 | 8.1 | 0.98 | 12.1 | 22.0 | 1.56 | 7.1 |
| r(µg/kg) | 1.1 | | | 2.4 | | | 6.6 | | |
| R(µg/kg) | 1.9 | | | 3.2 | | | 10.1 | | |
| 17b-雌二醇 | 1 | 4.6 | 0.53 | 11.5 | 9.5 | 1.05 | 11.1 | 27.4 | 2.91 | 10.6 |
| 2 | 3.6 | 0.33 | 9.2 | 8.7 | 1.00 | 11.5 | 23.2 | 0.78 | 3.4 |
| 3 | 5.0 | 0.50 | 10.0 | 7.3 | 0.34 | 4.6 | 22.6 | 2.57 | 11.4 |
| 4 | 3.9 | 0.29 | 7.5 | 9.9 | 0.79 | 8.0 | 19.4 | 1.95 | 10.1 |
| 5 | 5.4 | 0.71 | 13.3 | 10.1 | 1.18 | 11.7 | 21.2 | 1.92 | 9.0 |
| 6 | 4.6 | 0.34 | 7.5 | 7.9 | 0.36 | 4.6 | 19.3 | 1.36 | 7.1 |
| r(µg/kg) | 1.3 | | | 2.4 | | | 5.7 | | |
| R(µg/kg) | 2.2 | | | 3.8 | | | 9.9 | | |
| 雌三醇 | 1 | 5.3 | 0.51 | 9.6 | 7.9 | 0.58 | 7.4 | 24.6 | 2.63 | 10.7 |
| 2 | 5.2 | 0.41 | 7.9 | 10.1 | 0.36 | 3.5 | 24.5 | 1.44 | 5.9 |
| 3 | 3.9 | 0.41 | 10.4 | 7.6 | 0.92 | 12.1 | 18.9 | 1.79 | 9.5 |
| 4 | 4.4 | 0.44 | 10.0 | 7.2 | 0.92 | 12.7 | 18.9 | 2.23 | 11.8 |
| 5 | 4.1 | 0.24 | 6.0 | 7.9 | 1.00 | 12.6 | 20.4 | 2.09 | 10.3 |
| 6 | 3.8 | 0.42 | 11.3 | 10.3 | 1.09 | 10.5 | 19.0 | 1.25 | 6.6 |
| r(µg/kg) | 1.2 | | | 2.4 | | | 5.5 | | |
| R(µg/kg) | 2.1 | | | 4.4 | | | 9.2 | | |

结论：从表中可以看出，实验室间重复性限r为：1.0µg/kg ～10.2 µg/kg；再现性限R为：1.8 µg/kg ～17.1 µg/kg。

2.3方法正确度数据汇总

**表2-5正确度测试数据汇总表**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 实验室号 | 低浓度 | 中浓度 | 高浓度 |
| *Pi* (%) | *Pi* (%) | *Pi* (%) |
|
| 诺龙 | 1 | 101 | 87.8 | 106 |
| 2 | 112 | 120 | 110 |
| 3 | 77.7 | 73.7 | 67.4 |
| 4 | 79.0 | 87.2 | 84.1 |
| 5 | 59.0 | 85.7 | 69.9 |
| 6 | 71.8 | 69.4 | 63.8 |
| P (%) | 83.4 | 87.3 | 83.5 |
| Sp (%) | 19.5 | 17.8 | 20.2 |
| 雄烯二酮 | 1 | 110 | 82.3 | 99.7 |
| 2 | 93.3 | 75.5 | 67.8 |
| 3 | 77.0 | 59.7 | 101 |
| 4 | 92.7 | 66.5 | 65.7 |
| 5 | 74.7 | 80.2 | 91.7 |
| 6 | 71.7 | 79.1 | 72.2 |
| P (%) | 86.6 | 73.9 | 83.0 |
| Sp (%) | 14.7 | 8.9 | 32.6 |
| 表睾酮 | 1 | 100 | 99.3 | 110 |
| 2 | 76.0 | 112 | 114 |
| 3 | 65.8 | 71.2 | 57.5 |
| 4 | 112 | 83.8 | 82.1 |
| 5 | 81.0 | 89.2 | 84.2 |
| 6 | 78.3 | 57.7 | 65.3 |
| P (%) | 85.5 | 85.5 | 85.5 |
| Sp (%) | 17.1 | 38.9 | 45.8 |
| 甲睾酮 | 1 | 81 | 71.7 | 75.0 |
| 2 | 65.7 | 60.3 | 62.9 |
| 3 | 77.3 | 75.3 | 84.1 |
| 4 | 86 | 85.5 | 85.3 |
| 5 | 91.3 | 98.5 | 100 |
| 6 | 67.2 | 64.0 | 63.4 |
| P (%) | 78.1 | 75.9 | 78.5 |
| Sp (%) | 10.2 | 14.2 | 14.3 |
| 炔诺酮 | 1 | 77 | 73.1 | 74.1 |
| 2 | 65.5 | 88.3 | 75.1 |
| 3 | 80.0 | 76.8 | 70.2 |
| 4 | 73 | 72.3 | 64.3 |
| 5 | 94.2 | 97.3 | 98.6 |
| 6 | 87.4 | 77.6 | 78.5 |
| P (%) | 79.5 | 80.9 | 76.8 |
| Sp (%) | 10.2 | 19.7 | 23.5 |
| 孕酮 | 1 | 65.7 | 81.6 | 69.0 |
| 2 | 94.0 | 89.3 | 92.6 |
| 3 | 68.2 | 79.3 | 70.3 |
| 4 | 83.7 | 82.0 | 76.6 |
| 5 | 85.7 | 71.8 | 62.7 |
| 6 | 70.2 | 62.3 | 66.4 |
| P (%) | 77.9 | 77.7 | 72.9 |
| Sp (%) | 11.5 | 9.4 | 10.7 |
| 甲地孕酮 | 1 | 89.3 | 67.0 | 81.5 |
| 2 | 72.7 | 80.7 | 108 |
| 3 | 99.8 | 101 | 93.1 |
| 4 | 104 | 98.9 | 102 |
| 5 | 99.7 | 85.8 | 71.6 |
| 6 | 76.9 | 70.7 | 75.8 |
| P (%) | 90.4 | 84.0 | 88.7 |
| Sp (%) | 13.1 | 14.1 | 14.7 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 85.3 | 85.3 | 85.7 |
| 2 | 79.2 | 84.5 | 74.5 |
| 3 | 70.0 | 89.2 | 73.3 |
| 4 | 100 | 99.9 | 105 |
| 5 | 70.5 | 68.3 | 79.4 |
| 6 | 88.2 | 89.0 | 82.1 |
| P (%) | 82.2 | 86.0 | 83.3 |
| Sp (%) | 11.5 | 10.3 | 11.6 |
| 可的松 | 1 | 76.7 | 72.0 | 79.1 |
| 2 | 85.7 | 102 | 81.4 |
| 3 | 73.0 | 99.5 | 108 |
| 4 | 71.5 | 103 | 76.6 |
| 5 | 117 | 74.8 | 71.3 |
| 6 | 71.6 | 78.6 | 81.3 |
| P (%) | 82.6 | 88.3 | 83.0 |
| Sp (%) | 17.7 | 14.6 | 12.8 |
| 氢化可的松 | 1 | 63.5 | 68.3 | 94.6 |
| 2 | 88.8 | 103 | 108 |
| 3 | 103 | 103 | 108 |
| 4 | 106 | 75.8 | 71.2 |
| 5 | 77.5 | 69.7 | 78.6 |
| 6 | 68.4 | 75.3 | 91.4 |
| P (%) | 84.5 | 82.5 | 92.0 |
| Sp (%) | 17.7 | 16.1 | 15.0 |
| 地塞米松 | 1 | 74.2 | 91.8 | 78.0 |
| 2 | 85.3 | 87.4 | 78.1 |
| 3 | 74.8 | 87.4 | 70.7 |
| 4 | 66.4 | 73.0 | 101 |
| 5 | 102 | 106 | 107 |
| 6 | 87.0 | 70.0 | 85.4 |
| P (%) | 81.6 | 85.9 | 86.7 |
| Sp (%) | 12.6 | 13.1 | 14.3 |
| 雌酮 | 1 | 98.7 | 109 | 103 |
| 2 | 80.3 | 79.2 | 101 |
| 3 | 62.3 | 68.4 | 74.6 |
| 4 | 101 | 101 | 97.4 |
| 5 | 74.3 | 92.7 | 102 |
| 6 | 110 | 78.7 | 90.9 |
| P (%) | 87.8 | 88.2 | 94.8 |
| Sp (%) | 18.3 | 15.4 | 10.8 |
| 17-a雌二醇 | 1 | 101 | 95.5 | 108 |
| 2 | 87.5 | 89.7 | 94.9 |
| 3 | 70.0 | 75.6 | 72.6 |
| 4 | 98.8 | 97.4 | 91.7 |
| 5 | 92.7 | 90.9 | 95.8 |
| 6 | 97.8 | 81.0 | 88.0 |
| P (%) | 91.3 | 88.4 | 91.8 |
| Sp (%) | 11.5 | 8.5 | 11.6 |
| 17-b雌二醇 | 1 | 93 | 94.8 | 109 |
| 2 | 71.7 | 87.2 | 92.8 |
| 3 | 99.8 | 73.3 | 90.6 |
| 4 | 78.3 | 98.8 | 77.6 |
| 5 | 107 | 101 | 84.9 |
| 6 | 91.1 | 78.7 | 77.2 |
| P (%) | 90.1 | 89.0 | 88.7 |
| Sp (%) | 13.2 | 11.2 | 11.9 |
| 雌三醇 | 1 | 106 | 78.7 | 98.2 |
| 2 | 103 | 101 | 97.8 |
| 3 | 78.5 | 76 | 75.5 |
| 4 | 87.5 | 72.3 | 75.7 |
| 5 | 82 | 79.3 | 81.6 |
| 6 | 75.0 | 103 | 76 |
| P (%) | 88.7 | 85.1 | 84.1 |
| Sp (%) | 13.0 | 13.4 | 11.0 |

结论：从表中可以看出，6家实验室对不同浓度样品进行加标测定，加标回收率57.5%～120%。

3 方法验证结论

本方法验证采用《海洋生物体 类固醇激素的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法》方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

（1）6家实验室参与了方法验证工作，本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（2）方法检出限和测定下限：方法检出限为0.5 µg/kg～1.9 µg/kg，测定下限为0.4µg/kg～3.6 µg/kg。

（3）方法精密度：实验室间重复性限r为：1.0µg/kg ～10.2 µg/kg；再现性限R为：1.8 µg/kg ～17.1 µg/kg。

（4）方法正确度：加标回收率57.5%～120%。