

中华人民共和国粮食行业标准

粮油检验 粮食中交链孢菌毒素的测定 超高效液相色谱-串联质谱法

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

2023 年 3 月

《粮油检验 粮食中交链孢菌毒素的测定 超高效液相色谱-串联质谱法》编制说明

1. 工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等）

1.1 任务来源（包括标准下达计划、标准计划项目调整、标准制修订的背景、必要性和重要意义等）

1.1.1 标准下达计划（包括标准下达计划文件、标准名称、第一起草单位等）

本标准由国家粮食和物资储备局提出，全国粮油标准化技术委员会（SAC/TC 270）归口。根据《国家粮食和物资储备局办公室关于下达 2020 年第一批粮食行业标准制修订计划的通知》（国粮办发〔2020〕403 号），受国家粮食和物资储备局标准质量中心委托，江南大学承担了《粮油检验 粮食中交链孢菌毒素的测定 超高效液相色谱-串联质谱法》（序号 4）的制定工作。

在完成标准的全部研究工作后，研究单位依据相关规定和试验结果起草了检测方法标准。

1.1.2 标准计划项目调整（如有，请写明申请调整的具体内容、理由和依据等）

无。

1.1.3 标准制修订的背景、必要性和重要意义

交链孢霉广泛分布于自然界，具有腐生作用和植物致病性，能通过田间侵染、贮存接触等途径污染农作物，既可导致水果、蔬菜、谷物腐烂，在一定条件下又可产生对人畜具有毒性作用的交链孢菌毒素。交链孢属能够产生 70 多种毒素，其中交链孢菌酮酸（TeA， $C_{10}H_{15}NO_3$ ，CAS 号：610-88-8）、交链孢酚（AOH， $C_{14}H_{10}O_5$ ，CAS 号：641-38-3）、交链孢酚单甲醚（AME， $C_{15}H_{12}O_5$ ，CAS 号：26894-49-5）和腾毒素（TEN， $C_{22}H_3ON_4O_4$ ，CAS 号：28540-82-1）是污染大米、玉米、小麦等粮食最常见的 4 种交链孢毒素，检出率极高。因此，迫切需要建立一种能同时提取并净化粮食中四种交链孢菌毒素的前处理方法及相应的超高效液相色谱串联质谱检测技术，以期对交链孢菌毒素在粮食中最高残留量的检测提供准确、经济、高灵

敏的检测方法，实施对粮食中交链孢菌毒素的有效监管，保障粮食及其制品的安全性。

1.2 协作单位（除第一起草单位外的其他起草单位）

江苏省食品药品监督检验研究院、江苏省产品质量监督检验研究院、苏州市产品质量监督检验院、江苏权正检验检测有限公司、苏州市食品检验检测中心、江阴市食品安全检测中心。

1.3 主要工作过程（应包括标准起草阶段、征求意见阶段、审查阶段、报批阶段等）

本方法主要工作包括样品前处理方法的研究、仪器条件的优化和确定、方法的建立、实验室比对提供同行验证报告。2020年12月至2021年2月进行资料查阅、调查研究，整理收集国内外的相关标准及先进的检测方法，初步确定技术路线，并成立起草小组，任务分工，实验前期准备，制定研究方案。2021年3月至2021年9月开展粮食中交链孢菌毒素的提取和基质效应等比较实验，确立方法性能检验指标，如定量限、线性范围、重复性及准确度等；制定检测方法，起草检测技术标准文本初稿。2021年10月至2022年1月送5家省级食品安全检验机构（江苏省食品药品监督检验院、四川省食品检验研究院、江苏省食品药品监督检验院、大连海关技术中心、北京市食品安全监控和风险评估中心（北京市食品检验所））进行验证试验，返回验证报告。根据验证过程和结果，修改完成标准文本初稿和编制说明。

征求意见阶段：2022年1-2月标准文本征求初稿送同行专家评审。2022年2-3月收集专家意见、汇总整理，并修改标准文本，完成标准文本征求意见稿和编制说明。2023年2月按照原粮及制品分技术委员会修改建议，完善标准文本和编制说明，拟通过国家粮食和物资储备局网站向社会公开征求意见。

1.4 标准主要起草人及其所做的工作等

标准制定任务下达后，我单位立即成立了标准制定工作小组，根据任务书要求，制定了标准工作实施方案，进行了分工落实。标准制定过程主要由姚卫蓉、郭亚辉、成玉梁、于航、张爽、谢云飞、何迎迎、薛瑾、倪永标、陈海峰、李培、张淑琴、李晓芹、张荣荣、曹玉朋、汪仕韬、夏宝林参与资料收集、实验方案实施、技术验证、标准起草、征求意见等工作。

2. 标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据）。修订标准时，应列出与原标准的主要差异和水平对比

本标准的编写过程遵循全面、科学、合理、可行的原则。力求标准文本结构清楚、准确、相互协调，易于理解，具有适用性和可操作性。

本标准的结构、技术要素及表述方法是按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

3. 主要试验（或验证）情况的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 仪器条件的确定

3.1.1 质谱条件的确定

查阅文献可知四种交链孢菌毒素的母离子和碎片离子，在 ESI 离子源下，本方法采用负离子模式对四种毒素进行母离子扫描。确定母离子后，优化锥孔电压，使母离子在一级扫描条件下响应最高。确定母离子和锥孔电压后，进行子离子扫描，通过优化碰撞能量，选择丰度高且干扰小的碎片离子作为定量和定性的特征离子，优化后的质谱条件见表 1。

表1 多反应监测模式（MRM）参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
TeA	196.1	139*	20	18
		112.1	20	23
AOH	257	213.1*	23	24
		147	23	32
AME	271.1	256*	40	21
		228	40	28
TEN	413.2	141*	24	23
		271.1	24	17

注：*为定量离子对。

3.1.2 液相条件的确定

根据文献报道，BEH C18 色谱柱为真菌毒素最常见的分离柱。在方法研制过程中，本标准选用 Waters 公司的 ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm, 2.1×100 mm) 色谱柱进行样品的分离检测。

首先考察了甲醇和乙腈两种不同的有机相对交链孢菌毒素峰形的影响。采用 1 mmol/L 氨水分别与甲醇、乙腈配比作流动相，比较相同浓度下四种交链孢菌毒素的峰形和响应值。结果显示（图 1），用甲醇作有机相时，TeA 峰形有明显前延，且四种毒素响应值较低，因此选择乙腈作为流动相的有机相。

在确定乙腈作为有机相后，考虑到负离子模式下，在水相中加入一定比例的氨水或者乙酸铵能够促进离子化，因此比较了 1 mmol/L 氨水和 1 mmol/L 乙酸铵水溶液对四种毒素峰形和响应值的影响。结果显示（图 2），用 1 mmol/L 乙酸铵水溶液作水相时，TeA 响应较低且存在拖尾现象，因此选择氨水作为流动相的水相。

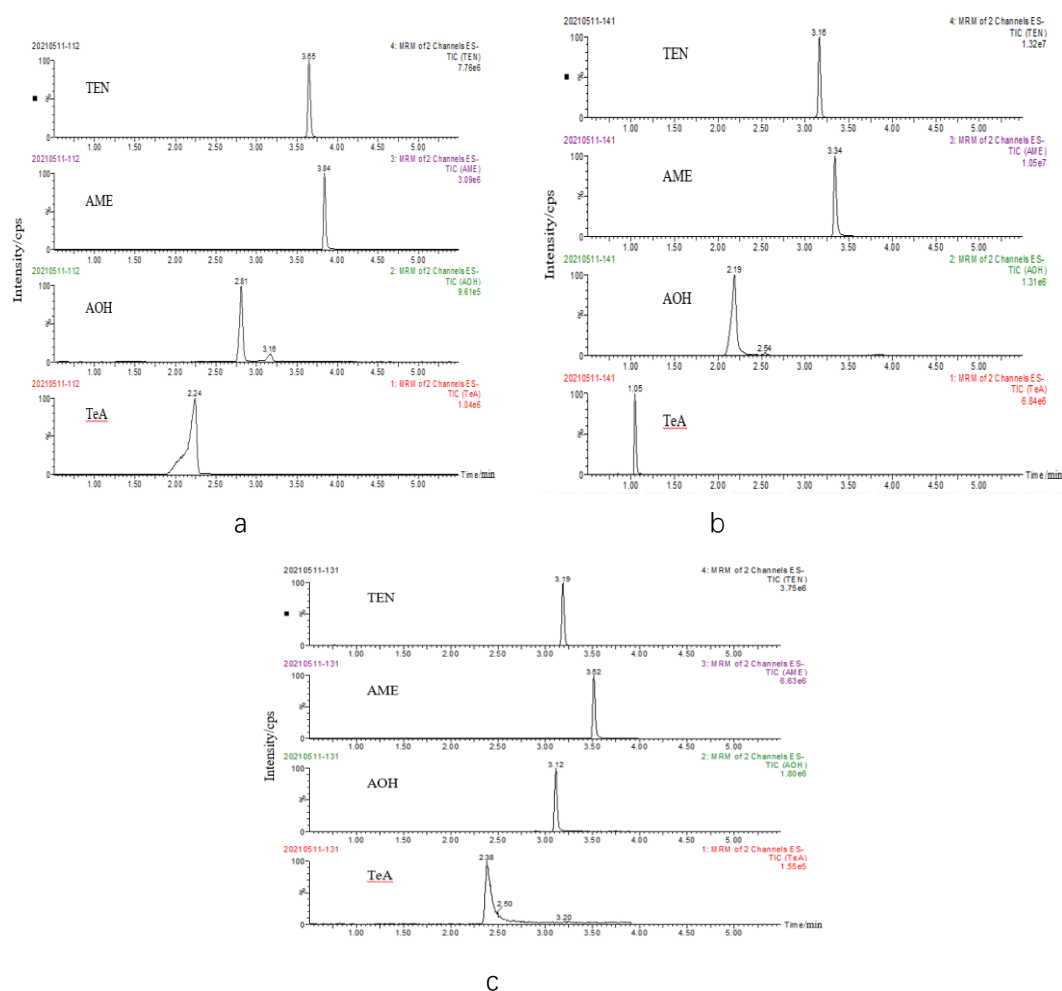


图 1 甲醇-1 mmol/L 氨水 (a 图)、乙腈-1 mmol/L 氨水 (b 图)、乙腈-1 mmol/L 乙酸铵水溶液 (c 图) 作流动相时四种毒素标准溶液总离子流图 (10 μ g/L)

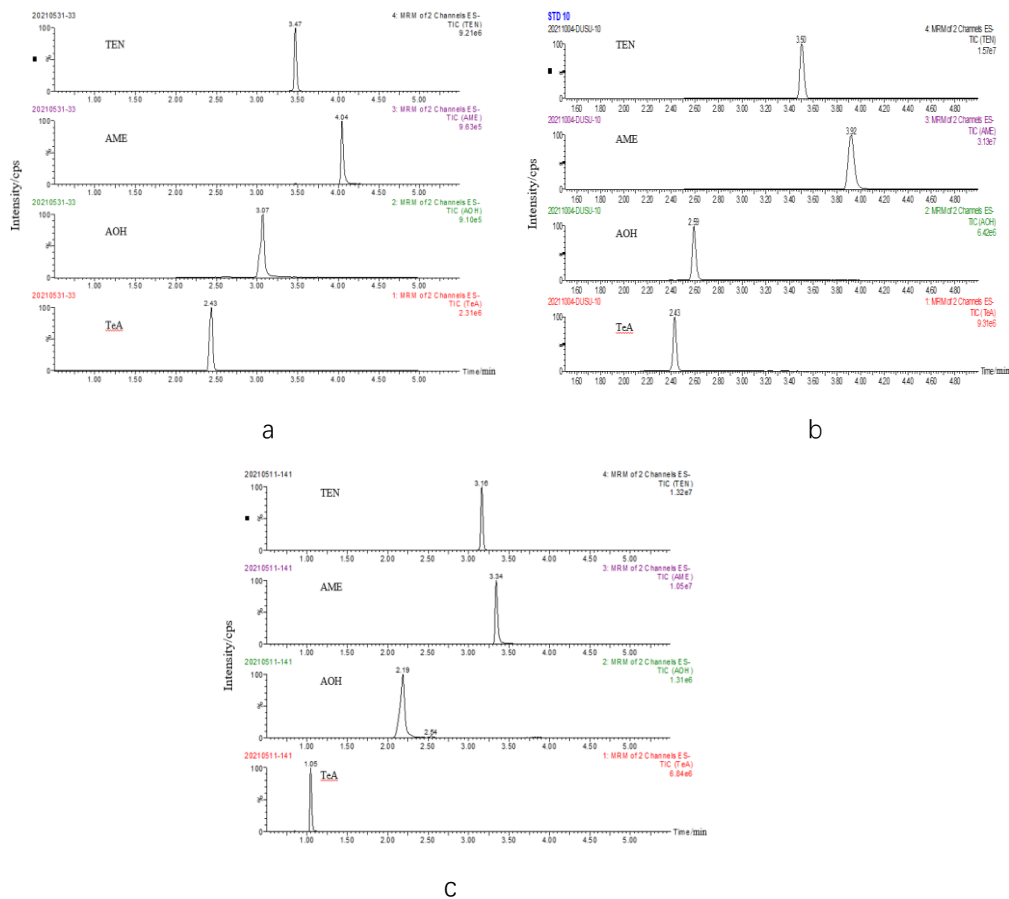


图 2 乙腈-0.4 mmol/L 氨水 (a 图)、乙腈-0.55 mmol/L 氨水 (b 图) 和乙腈-1 mmol/L 氨水 (c 图) 作流动相时四种毒素标准溶液总离子流图 (10 μ g/L)

综上, 本标准采用的流动相为 A 相 0.55 mmol/L 氨水, B 相乙腈。

试验考察发现利用等度洗脱无法在分离的同时得到非常理想的峰形, 因此设置了以下梯度洗脱条件 (表 2)。

表 2 梯度洗脱程序

时间 (min)	A 相 (%)	B 相 (%)
0.0	98	2
1	98	2
2.4	45	55
4.0	35	65
5	5	95
7	5	95
8	98	2
11	98	2

图 3 为 10 μ g/L 浓度的四种交链孢菌毒素在优化过程中的子离子谱图

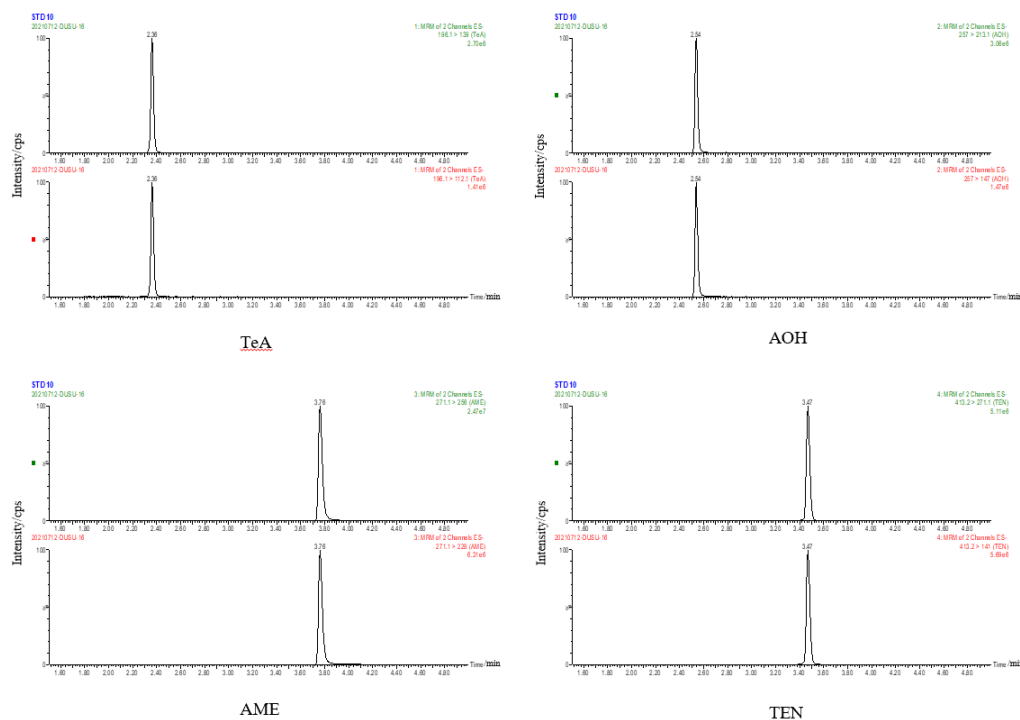


图 3 四种交链孢菌毒素标准溶液选择离子流图 (10 $\mu\text{g/L}$)

3.2 前处理条件的确定

3.2.1 提取方法的确定

由于 TeA 与其他交链孢菌毒素相比极性较大，在化学性质上表现为强酸性，易与金属发生螯合作用，在食品中一般以盐的形式存在，因此在提取液中加入适量酸有利于 TeA 的提取。通过查阅文献，真菌毒素常用的提取剂有乙腈：水：甲酸（85:14:1，体积比），乙腈：水：乙酸（70:29:1，体积比），经过预实验发现甲酸处理效果较好，最终选择的提取剂为乙腈：水：甲酸（85:14:1，体积比）。

称取不含四种交链孢菌毒素的小麦、大米、玉米空白样各 5 g（本实验采用的小麦、大米、玉米均从超市购入），分别加入 100 $\mu\text{g/L}$ 的交链孢菌毒素混合标准溶液 1 mL，充分混匀后加入上述提取液 20 mL，振荡提取 45 min，于 10000 r/min 离心 10 min 后，取 2 mL 上清液，加入 6 mL 0.05 mol/L 乙酸铵溶液（用甲酸将 pH 调至 3）并涡旋混匀，以 10000 r/min 离心 10 min。采用上述条件获得的提取液浑浊，过柱时容易发生小柱堵塞。经过优化，使用 4℃ 进行离心，能明显降低提取液的浑浊程度，因此选择在 4℃ 条件下离心。

3.2.2 净化方法的确定

本研究比较了 Oasis HLB（6 mL，200 mg），Oasis PRIME HLB（6 mL，200

mg), Poly-Sery HLB (6 mL, 150 mg) 这三种不同固相萃取柱对四种交链孢菌毒素回收率的影响。在空白提取液中添加 TeA、AOH、AME、TEN 标准溶液后过柱, 结果显示 (表 3), 使用 Oasis HLB 固相萃取柱 (6 mL, 200 mg) 所得到的回收率最高, 四种毒素回收率都满足检测要求。

表 3 不同固相萃取柱净化回收率对比 (单位: %)

固相萃取柱	TeA	AOH	AME	TEN
Oasis HLB (6 mL, 200 mg)	71.98	74.20	83.33	90.63
Oasis PRIME HLB (6 mL, 200 mg)	32.28	72.40	77.00	85.15
Poly-Sery HLB (6 mL, 150 mg)	34.93	66.23	79.28	73.45

3.2.3 复溶条件的优化

氮吹后复溶溶剂对四种交链孢菌毒素的峰形有很大影响, 本研究比较了共 6 种不同比例的乙腈水溶液及不同比例的甲酸添加量 (如表 4、图 4 所示), 最终确定的复溶溶剂为含 0.6%甲酸的乙腈-水混合液 (50: 50, 体积比), 此时能获得较高的响应以及更尖锐的峰形。

经过前期实验发现, 各类滤膜都会严重吸附 AOH 和 AME, 导致测定结果严重偏低, 因此不可用 NYL、RC 和 PTFE 等滤膜过滤样品复溶溶液。为避免样品复溶溶液中微小颗粒物堵塞相管路或色谱柱, 将样品复溶溶液在 4℃, 12000 r/min 离心 10 min, 上清液供检测。

表 4 复溶溶剂表

编号	复溶溶剂
1	含 0.6%甲酸的乙腈-水混合液 (3: 7, 体积比)
2	含 0.6%甲酸的乙腈-水混合液 (4: 6, 体积比)
3	含 0.6%甲酸的乙腈-水混合液 (5: 5, 体积比)
4	含 0.4%甲酸的乙腈-水混合液 (4: 6, 体积比)
5	含 0.8%甲酸的乙腈-水混合液 (4: 6, 体积比)
6	含 1.0%甲酸的乙腈-水混合液 (4: 6, 体积比)

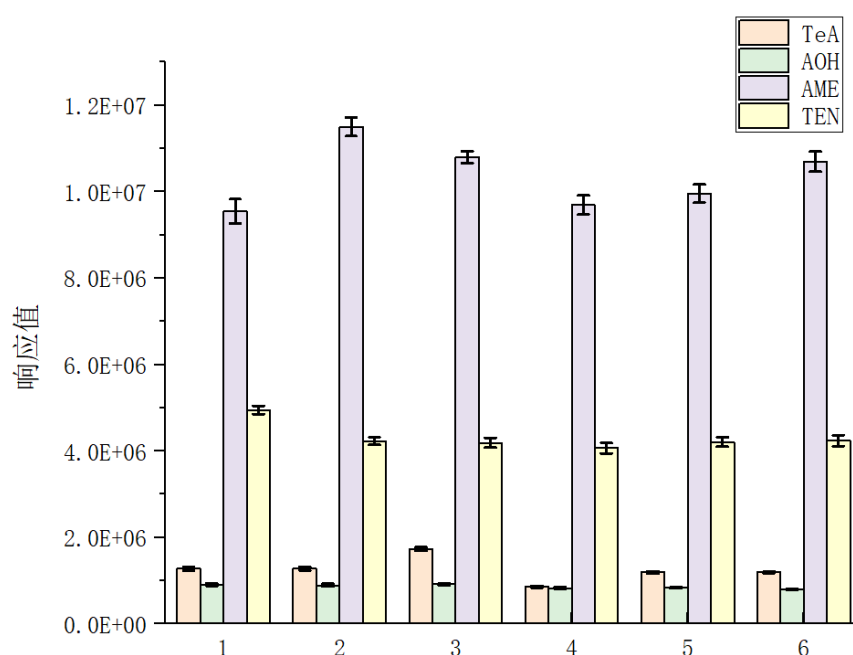


图 4 不同复溶溶剂对四种交链孢菌毒素响应的影响（复溶溶剂种类具体见表 4）

3.2.4 不同种类酸的比较

本实验比较了实验室中两种常用的酸——甲酸和乙酸对实验结果的影响。不加试样，在空白提取液种添加适量混标使得各毒素浓度为 2.5 ng/mL, 除用乙酸替代实验过程中的甲酸外，采用完全相同的测定步骤进行平行实验。结果显示，用甲酸的处理效果明显优于乙酸，因此本实验选用甲酸。

表 5 不同种类酸净化回收率对比（单位：%）

酸的种类	TeA	AOH	AME	TEN
甲酸	77.10	103.10	98.90	96.50
乙酸	60.30	98.70	86.40	85.90

3.2.5 最终确定的前处理方法

准确称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 20 mL 乙腈-水-甲酸混合液（85: 14: 1，体积比），振荡提取 45 min，然后在 4℃ 下以 10000 r/min 离心 10 min，吸取 2 mL 上清液于 50 mL 离心管中，加入 6 mL 0.05 mol/L 乙酸铵溶液（用甲酸将 pH 调至 3）并涡旋混匀，在 4℃ 下以 10000 r/min 离心 10 min，待净化。

Oasis HLB 固相萃取柱 (6 mL, 200 mg) 预先用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化, 将样品稀释液全部过柱, 用 5 mL 5% 甲醇水溶液淋洗, 抽干后用 6 mL 含 1% 氨水的甲醇-乙腈混合液 (50: 50, 体积比) 洗脱小柱, 收集全部洗脱液于 50 mL 离心管中, 在 40℃ 的氮气流下吹至近干, 残渣用 1 mL 含 0.6% 甲酸的乙腈-水混合液 (50: 50, 体积比) 复溶, 涡旋 30s 后, 把溶液转移至 2 mL 离心管, 在 4℃ 下以 12000 r/min 离心 10 min, 上清液供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

3.3 定性方法确定

丰度比应与标准溶液的一致, 容许偏差达到欧盟 2002/657/EC 中的规定。① 试剂空白和样品空白应不出现与阳性对照相同的离子峰或所含毒素浓度远低于其检测限; ② 特征离子色谱峰信噪比 (S/N) 都在 3: 1 以上; ③ 试样色谱峰保留时间应与标准溶液的一致, 容许偏差为 $\pm 2.5\%$ 。

3.4 定量方法确定

该方法针对大米、玉米和小麦, 在进行前处理后上机测试发现有较强的基质效应 (见表 5)。

称取 5 g 空白样品 (大米、玉米、小麦) 各六份, 按照优化的前处理条件进行处理, 最后获得 1 mL 进样液。取适量交链孢菌毒素标准储备液, 用处理获得的进样液配制成浓度分别为 5、10 和 50 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配混标溶液, 同时用复溶溶剂 (含 0.6% 甲酸的乙腈-水混合液 (50: 50, 体积比)) 配制相同浓度的混标溶液, 将混标溶液和相应的基质匹配的混标溶液注入 UPLC-MS/MS 中, 测定其响应值, 按照下式计算四种交链孢菌毒素的基质效应, 基质效应 = 基质匹配的标准响应值 / 标准溶液响应值 - 1, 正数代表基质增强作用, 负数代表基质抑制作用。

表 5 交链孢菌毒素在不同样品基质中的基质效应 (%)

基质类别	TeA	AOH	AME	TEN
大米	1.05	-9.78	8.19	34.99
玉米	0.16	-40.84	-15.11	-12.55
小麦	79.27	2.36	3.31	-17.45

结果显示 (表 5), 大米基质对 TEN 具有较强基质增强作用; 玉米基质对 AOH 具有较强的基质抑制作用; 小麦基质对 TeA 具有较强的基质增强作用。为了最大程度上消除基质效应的影响, 本研究采用基质匹配的方法对基质效应进行补偿。

3.5 标准溶液稳定性考察

依据《GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》规定标准储备液在 0℃可以保存 6 个月，而混合标准工作液在 0℃可以保存 2 周到 3 周。分别取保存了 1 个月、2 个月、3 个月、4 个月、5 个月和 6 个月的标准储备液用标准曲线溶剂稀释至 10.0 ng/mL，在相同的仪器条件下连续进样，第 6 个月与第 1 个月测定的峰面积偏差均不超过 5%。分别取保存了 1 周、2 周、3 周、4 周和 5 周的标准中间溶液用标准曲线溶剂稀释至 10.0 ng/mL，在相同的仪器条件下连续进样，第 5 周与第 1 周测定的峰面积偏差均不超过 5%。因而，设定标准储备液在-18℃条件下保存，有效期 6 个月，以及标准中间溶液 4℃避光保存，有效期 1 个月是合理的。

3.6 方法学考察

3.6.1 检出限（LOD）与定量限（LOQ）的确定

按照确定的前处理方法对空白样品进行前处理，测定结果表明：在相应的保留时间，空白试样对所测毒素无干扰。

检出限（LOD）：添加适量混合标准溶液于 5g 空白基质中，经提取净化后测定，依据信噪比 $S/N > 3$ （按 PtP 算），确定本方法的检出限。

定量限（LOD）：添加适量混合标准溶液于 5g 空白基质中，经提取净化后测定，依据信噪比 $S/N > 10$ （按 PtP 算），确定本方法的定量限。

该分析方法对四种交链孢菌毒素在大米、玉米、小麦检测限和定量限如表 6 和表 7 所示。

表 6 四种交链孢菌毒素的方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)

样品基质	TeA	AOH	AME	TEN
大米	0.7	0.4	0.4	0.4
玉米	0.4	4.0	0.4	0.4
小麦	0.4	0.4	0.4	0.4

表 7 四种交链孢菌毒素的方法定量限 ($\mu\text{g/kg}$)

样品基质	TeA	AOH	AME	TEN
大米	2.0	1.0	1.0	1.0
玉米	1.0	10.0	1.0	1.0
小麦	1.0	1.0	1.0	1.0

3.6.2 方法的线性范围

取空白样品，按最终确定的前处理方法处理不同基质空白样品，氮吹吹至

近干后，配制 1 mL 如表 8 和表 9 所示浓度的系列标准工作溶液进行复溶，离心取上清液，得到系列基质匹配标准工作曲线，供 UPLC-MS/MS 测定。

表 8 大米、小麦的混合系列标准工作溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)

交链孢菌毒素	标曲点 1	标曲点 2	标曲点 3	标曲点 4	标曲点 5	标曲点 6	标曲点 7
TeA	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	10.0	15.0
AOH	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	10.0	15.0
AME	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	10.0	15.0
TEN	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	10.0	15.0

表 9 玉米的混合系列标准工作溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)

交链孢菌毒素	标曲点 1	标曲点 2	标曲点 3	标曲点 4	标曲点 5	标曲点 6	标曲点 7
TeA	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
AOH	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	60.0	100.0
AME	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
TEN	0.20	0.40	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0

在上述确定的仪器条件下，按浓度由低到高依次进样，各浓度需要进样三针，峰面积平均值与各组分对应的溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$) 做基质标准曲线，计算出回归方程和相关系数，结果见表 10。

表 10 大米、玉米、小麦中四种交链孢菌毒素的的线性方程和相关系数

基 质	交链孢菌毒素	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数
大米	TeA	$Y=8090.7X+424.4$	0.20-15.0	0.9992
	AOH	$Y=6508.0X+688.0$	0.20-15.0	0.9959
	AME	$Y=124370.0X-196.4$	0.20-15.0	0.9998
	TEN	$Y=31847.7X+1175.2$	0.20-15.0	0.9993
玉米	TeA	$Y=12868.9X+5214.3$	0.20-10.0	0.9980
	AOH	$Y=4151.5X+3752.8$	2.0-100.0	0.9904
	AME	$Y=129458.0X+22025.9$	0.20-10.0	0.9998
	TEN	$Y=30083.1X+3903.7$	0.20-10.0	0.9993
小麦	TeA	$Y=11800.5X+1249.9$	0.20-15.0	0.9995
	AOH	$Y=14658.1X+1335.7$	0.20-15.0	0.9963
	AME	$Y=120155.0X+824.5$	0.20-15.0	0.9997

基 质	交链孢菌毒素	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数
TEN		$Y=27412.9X+779.2$	0.20–15.0	0.9998

3.6.3 方法的准确度和精密度

分别取各种基质，每个样品 $5.0 \pm 0.01\text{ g}$ ，按照 LOQ、2 LOQ、10 LOQ 进行加标回收试验，每个浓度水平 6 个平行，大米基质中除添加 TeA 的浓度为 2、4、20 $\mu\text{g/kg}$ 外，添加 AOH、AME、TEN 的浓度均为 1、2、10 $\mu\text{g/kg}$ ，玉米基质中除添加 AOH 的浓度为 10、20、100 $\mu\text{g/kg}$ 外，添加 TeA、AME、TEN 的浓度均为 1、2、10 $\mu\text{g/kg}$ ，小麦基质中添加 TeA、AOH、AME、TEN 的浓度均为 1、2、10 $\mu\text{g/kg}$ ，同时做空白对照，3 批不同样品经前处理提取、净化后进行 UPLC-MS/MS 测定，求每种交链孢菌毒素的平均回收率和批内、批间相对标准偏差。结果如表 11–表 13 所示。

对于小麦、玉米、大米基质来说，在各毒素 LOQ、2 LOQ、10 LOQ 添加浓度水平下，TeA 平均回收率范围为 67.50%~87.00%，AOH 平均回收率范围为 67.43%~100.02%，AME 平均回收率范围为 65.00%~100.92%，TEN 平均回收率范围为 75.17%~114.50%。批内变异系数 $\text{RSD} \leq 7.89\%$ ；批间变异系数 $\text{RSD} \leq 7.40\%$ 。

表 11 大米中四种交链孢菌毒素回收率、批内和批间精密度 ($n=6$)

LOQ 的倍 数	交 链 孢 菌 毒 素 (添 加 批 浓 度 次 ($\mu\text{g/k}$ g))	测定浓度 ($\mu\text{g/kg}$)						平均回 收 率 (%)	批 内 RSD (%)	批 间 RSD (%)
1	TeA (2)	I	1.48	1.54	1.40	1.34	1.46	1.38	71.67	5.12
		II	1.37	1.45	1.41	1.31	1.43	1.47	70.33	4.77
		III	1.45	1.49	1.49	1.53	1.57	1.46	74.92	3.00
	AOH (1)	I	0.80	0.74	0.72	0.72	0.70	0.70	73.00	5.13
		II	0.79	0.69	0.75	0.77	0.73	0.72	74.17	4.86
		III	0.74	0.83	0.81	0.80	0.75	0.79	78.67	4.45
	AME (1)	I	0.98	0.96	0.94	0.94	0.96	0.94	95.33	1.71
		II	0.91	0.93	0.90	0.87	0.94	0.81	89.33	5.80
		III	0.89	0.97	0.99	0.96	1.07	0.92	96.67	6.43
	TEN (1)	I	1.06	1.04	1.06	1.06	1.06	1.04	105.33	0.98
		II	1.10	1.09	1.05	1.12	1.06	1.02	107.33	3.42
		III	1.01	0.96	0.94	0.97	0.91	0.99	96.33	3.69

LOQ 的倍 数	交链孢 菌毒素 (添加浓 度 (μg/k g))	批 次	测定浓度 (μg/kg)						平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	批间 RSD (%)
2	TeA (4)	I	2.80	2.80	2.70	2.86	2.94	2.90	70.83	3.02	2.6 2
		II	2.71	2.78	2.80	2.77	2.81	2.83	69.58	1.50	
		III	2.92	2.88	2.86	2.92	2.91	2.94	72.63	1.02	
	AOH (2)	I	1.64	1.60	1.60	1.68	1.54	1.56	80.17	3.20	2.55
		II	1.67	1.63	1.67	1.69	1.65	1.61	82.67	1.78	
		III	1.63	1.59	1.58	1.62	1.65	1.64	80.92	1.72	
	AME (2)	I	1.80	1.82	1.84	1.82	1.82	1.84	91.17	0.83	2.15
		II	1.82	1.83	1.80	1.87	1.82	1.80	91.17	1.42	
		III	1.76	1.85	1.87	1.90	1.92	1.88	93.17	3.01	
	TEN (2)	I	2.06	2.10	2.08	2.12	2.10	2.08	104.50	1.00	2.15
		II	2.01	2.00	2.03	2.01	2.05	2.03	101.08	0.91	
		III	1.97	2.06	2.03	1.98	1.99	2.02	100.42	1.71	
10	TeA (20)	I	13.94	14.00	13.86	14.10	13.90	13.80	69.67	0.76	0.69
		II	13.96	13.90	13.87	13.79	13.77	13.86	69.29	0.51	
		III	13.87	13.90	13.86	13.97	14.10	14.02	69.77	0.68	
	AOH (10)	I	10.02	9.98	9.82	9.70	9.80	9.90	98.70	1.21	1.06
		II	9.79	9.84	9.87	9.76	9.88	9.87	98.35	0.50	
		III	9.92	9.98	10.03	10.05	10.03	9.94	100.02	0.53	
	AME (10)	I	10.14	10.18	9.92	10.04	9.96	9.90	100.23	1.17	1.02
		II	9.89	9.98	9.90	9.99	9.93	9.97	99.43	0.43	
		III	10.02	10.14	10.17	10.01	10.19	10.02	100.92	0.83	
	TEN (10)	I	11.38	11.48	11.62	11.74	11.26	11.22	114.50	1.78	1.56
		II	11.14	11.31	11.12	11.35	11.24	11.37	112.55	0.95	
		III	11.27	11.09	11.18	11.06	11.34	11.28	112.03	1.00	

表 12 玉米中四种交链孢菌毒素回收率、批内和批间精密度 (n=6)

LOQ 的倍 数	交链孢菌毒 素 (添加浓 度 (μg/kg))	批 次	测定浓度 (μg/kg)						平 均 回 收 率 (%)	批 内 RSD (%)	批 间 RSD (%)
1	TeA (1)	I	0.76	0.80	0.70	0.76	0.66	0.78	74.33	7.10	5.86
		II	0.70	0.67	0.78	0.73	0.72	0.79	73.17	6.32	
		III	0.68	0.70	0.71	0.74	0.77	0.72	72.00	4.39	
	AOH (10)	I	7.28	7.38	7.04	6.20	6.16	6.60	69.75	7.89	5.49
		II	7.02	7.21	7.64	6.92	6.60	7.12	70.85	4.85	
		III	6.59	6.99	6.79	6.87	6.94	7.00	68.63	2.26	
	AME (1)	I	0.68	0.66	0.64	0.62	0.64	0.66	65.00	3.23	5.05
		II	0.68	0.70	0.72	0.74	0.67	0.65	69.33	4.80	

LOQ 的倍 数	交链孢菌毒 素（添加浓 度（ $\mu\text{g/kg}$ ）	批 次	测定浓度（ $\mu\text{g/kg}$ ）						平 均 回 收 率（%）	批 内 RSD （%）	批 间 RSD （%）
2	TEN（1）	III	0.64	0.67	0.66	0.73	0.71	0.70	68.50	4.95	
		I	0.82	0.80	0.78	0.80	0.74	0.80	79.00	3.49	
		II	0.76	0.77	0.79	0.72	0.77	0.80	76.83	3.63	5.08
		III	0.71	0.74	0.69	0.76	0.84	0.77	75.17	7.01	
	TeA（2）	I	1.50	1.40	1.44	1.24	1.38	1.36	69.33	6.30	
		II	1.37	1.40	1.46	1.38	1.29	1.41	69.25	4.05	5.47
		III	1.31	1.25	1.29	1.35	1.42	1.48	67.50	6.37	
	AOH（20）	I	17.30	17.88	16.92	17.56	17.26	17.14	86.72	1.94	
		II	16.54	16.79	16.51	16.99	16.84	16.47	83.45	1.27	2.29
		III	16.98	17.23	17.49	17.27	17.58	17.11	86.38	1.31	
	AME（2）	I	1.60	1.62	1.58	1.54	1.52	1.54	78.33	2.51	
		II	1.42	1.48	1.53	1.47	1.56	1.44	74.17	3.58	4.12
		III	1.58	1.57	1.63	1.51	1.61	1.46	78.00	4.09	
	TEN（2）	I	1.84	1.82	1.78	1.74	1.80	1.78	89.67	1.95	
		II	1.77	1.79	1.71	1.73	1.77	1.79	88.00	1.87	2.84
		III	1.82	1.80	1.76	1.64	1.69	1.74	87.08	3.88	
10	TeA（10）	I	7.68	7.62	8.04	8.20	7.74	7.78	78.43	2.89	
		II	7.24	7.53	7.42	7.54	7.56	7.65	74.90	1.91	2.94
		III	7.69	7.44	7.89	7.82	7.58	7.68	76.83	2.11	
	AOH（100）	I	101.30	100.02	96.38	93.30	92.66	91.50	95.86	4.25	
		II	90.77	93.21	95.00	92.19	92.45	94.37	93.00	1.66	3.06
		III	95.23	95.83	92.39	94.34	96.22	98.30	95.39	2.07	
	AME（10）	I	9.68	9.66	9.78	9.34	9.44	9.16	95.10	2.49	
		II	9.37	9.26	9.36	9.27	9.27	9.16	92.82	0.83	2.25
		III	9.54	9.83	9.47	9.57	9.73	9.63	96.28	1.37	
	TEN（10）	I	10.02	9.76	9.70	9.68	9.74	9.88	97.97	1.33	
		II	9.43	9.63	9.75	9.46	9.65	9.85	96.28	1.69	2.07
		III	9.81	9.84	9.28	9.67	9.99	9.40	96.65	2.84	

表 13 小麦中四种交链孢菌毒素回收率、批内和批间精密度（n=6）

LOQ 的倍 数	交链孢菌毒 素（添加浓 度（ $\mu\text{g/kg}$ ）	批 次	测定浓度（ $\mu\text{g/kg}$ ）						平 均 回 收 率（%）	批 内 RSD （%）	批 间 RSD （%）
1	TeA（1）	I	0.96	0.88	0.92	0.86	0.80	0.80	87.00	7.38	
		II	0.83	0.76	0.81	0.77	0.84	0.82	80.50	4.06	7.40
		III	0.72	0.79	0.74	0.77	0.83	0.81	77.67	5.38	
	AOH（1）	I	0.66	0.64	0.72	0.74	0.66	0.64	67.67	6.32	
		II	0.65	0.69	0.66	0.68	0.63	0.70	66.83	3.95	5.31
		III	0.64	0.63	0.69	0.71	0.68	0.74	68.17	6.11	

LOQ 的倍 数	交链孢菌毒 素（添加浓 度（ $\mu\text{g/kg}$ ）	批 次	测定浓度（ $\mu\text{g/kg}$ ）						平 均 回 收率（%）	批 内 RSD （%）	批 间 RSD （%）
2	AME（1）	I	0.92	0.90	0.90	0.90	0.92	0.92	91.00	1.20	4.15
		II	0.84	0.83	0.88	0.91	0.82	0.87	85.83	4.00	
		III	0.83	0.89	0.83	0.85	0.90	0.92	87.00	4.42	
	TEN（1）	I	0.96	0.98	0.98	0.96	0.98	0.98	97.33	1.06	2.92
		II	0.91	0.93	0.94	0.92	0.92	0.97	93.17	2.29	
		III	0.98	0.92	0.99	0.93	0.97	0.99	96.33	3.19	
	TeA（2）	I	1.60	1.48	1.46	1.46	1.48	1.50	74.83	3.53	3.7 3
		II	1.47	1.41	1.53	1.55	1.58	1.61	76.25	4.83	
		III	1.52	1.59	1.50	1.47	1.49	1.56	76.08	2.98	
	AOH（2）	I	1.64	1.62	1.44	1.50	1.48	1.56	77.00	5.19	4.18
		II	1.49	1.42	1.56	1.50	1.53	1.47	74.75	3.24	
		III	1.58	1.52	1.60	1.61	1.58	1.59	79.00	2.00	
	AME（2）	I	1.82	1.82	1.84	1.88	1.82	1.84	91.83	1.27	2.89
		II	1.76	1.71	1.79	1.73	1.72	1.78	87.42	1.89	
		III	1.83	1.79	1.75	1.86	1.82	1.88	91.08	2.58	
10	TEN（2）	I	2.14	2.08	2.04	2.08	2.02	2.08	103.67	1.99	3.30
		II	2.04	2.11	2.13	2.09	2.06	2.00	103.58	2.31	
		III	1.91	1.99	2.08	1.93	1.97	1.96	98.67	3.02	
	TeA（10）	I	7.14	7.06	7.10	7.10	7.02	7.18	71.00	0.80	2.06
		II	6.79	6.83	6.93	6.79	6.82	7.10	68.77	1.76	
		III	6.93	7.24	7.11	6.89	6.84	7.03	70.07	2.14	
	AOH（10）	I	7.12	7.10	6.86	6.78	7.72	7.66	72.07	5.52	5.32
		II	6.87	6.69	6.72	6.66	6.74	6.78	67.43	1.10	
		III	7.23	7.52	7.57	7.43	7.61	7.01	73.95	3.14	
	AME（10）	I	8.60	8.62	8.44	8.40	7.98	7.96	83.33	3.53	4.89
		II	7.65	7.43	7.67	7.49	7.88	7.59	76.18	2.07	
		III	7.69	7.93	7.91	8.42	8.43	8.23	81.02	3.75	
	TEN（10）	I	10.46	10.32	9.94	9.94	9.66	9.60	99.87	3.46	2.84
		II	9.64	9.72	9.70	9.91	9.96	9.83	97.93	1.29	
		III	9.47	9.81	9.88	9.98	10.28	10.37	99.65	3.30	

3.6.4 方法的重复性

采用该方法已确定的条件，分别委托“江苏省产品质量监督检验研究院”、“四川省食品检验研究院”、“江苏省食品药品监督检验研究院”“大连海关技术中心”“北京市食品安全监控和风险评估中心（北京食品检验所）”五家单位进行了复核验证。大米、玉米、小麦三种基质在1倍、2倍、10倍定量限3个添加浓度水平，每个浓度水平6个重复样品时，其TeA、AOH、AME和TEN的添加回收率在60%~120%之间，相对标准偏差少于10%，检测限及定

量限也与标准文本一致。具体验证结果见表 14-表 28。

表 14 江苏省产品质量监督检验研究院的大米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		2	4	20
		测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)
TeA(本底值:0)	1	1.38	2.83	14.83
	2	1.43	2.91	14.63
	3	1.42	2.74	13.89
	4	1.37	2.79	14.27
	5	1.44	2.88	14.11
	6	1.49	2.81	13.79
	平均值	1.42	2.83	14.25
	回收率 (%)	71.09	70.67	71.27
	RSD (%)	3.06	2.18	2.88
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)
AOH(本底值:0)	1	0.75	1.69	9.76
	2	0.69	1.73	9.34
	3	0.78	1.78	9.54
	4	0.65	1.62	9.23
	5	0.74	1.70	9.61
	6	0.78	1.66	9.38
	平均值	0.73	1.70	9.48
	回收率 (%)	73.17	84.84	94.77
	RSD (%)	7.10	3.26	2.06
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)
AME(本底值:0)	1	0.94	1.88	9.74
	2	0.84	1.81	9.99
	3	0.89	1.73	9.68
	4	0.82	1.79	9.84
	5	0.94	1.82	9.88
	6	0.91	1.77	9.93
	平均值	0.89	1.80	9.84
	回收率 (%)	89.00	90.00	98.43
	RSD (%)	5.68	2.81	1.18
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)
TEN(本底值:0)	1	0.96	2.11	11.02
	2	0.92	2.04	10.48
	3	0.91	2.07	10.85
	4	1.07	2.04	10.35
	5	1.11	2.07	10.23

	6	0.95	2.16	10.66
	平均值	0.99	2.08	10.60
	回收率 (%)	98.67	104.09	105.98
	RSD (%)	8.42	2.22	2.85

表 15 江苏省产品质量监督检验研究院的玉米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA (本底值: 0)	1	0.70	1.34	7.45
	2	0.73	1.37	7.23
	3	0.68	1.40	7.84
	4	0.70	1.42	8.06
	5	0.69	1.31	7.54
	6	0.73	1.29	7.56
	平均值	0.71	1.36	7.61
	回收率 (%)	70.50	67.75	76.13
	RSD (%)	2.94	3.76	3.86
加标浓度 化合物		10	20	100
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH (本底值: 0)	1	7.35	16.42	92.54
	2	7.53	16.31	93.65
	3	7.41	15.98	95.46
	4	7.10	16.77	96.36
	5	7.53	16.93	94.36
	6	7.25	16.24	94.75
	平均值	7.36	16.44	94.52
	回收率 (%)	73.62	82.21	94.52
	RSD (%)	2.27	2.14	1.42
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME (本底值: 0)	1	0.71	1.63	9.43
	2	0.73	1.57	9.56
	3	0.69	1.51	9.76
	4	0.66	1.56	9.65
	5	0.78	1.54	9.65
	6	0.75	1.56	9.47
	平均值	0.72	1.56	9.59
	回收率 (%)	72.00	78.09	95.87
	RSD (%)	3.23	2.54	1.29

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.83	1.84	9.67
	2	0.81	1.89	9.55
	3	0.79	1.81	9.76
	4	0.85	1.75	9.85
	5	0.79	1.77	9.47
	6	0.80	1.74	9.95
	平均值	0.81	1.80	9.71
	回收率(%)	81.17	90.00	97.08
	RSD(%)	2.96	3.22	1.87

表 16 江苏省产品质量监督检验研究院的小麦试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	0.82	1.43	7.10
	2	0.84	1.37	7.06
	3	0.89	1.36	7.08
	4	0.86	1.36	7.08
	5	0.83	1.37	7.04
	6	0.83	1.38	7.12
	平均值	0.85	1.38	7.08
	回收率(%)	84.5	68.92	70.80
	RSD(%)	3.06	1.91	0.40
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.72	1.52	7.56
	2	0.74	1.61	7.55
	3	0.76	1.62	7.43
	4	0.77	1.65	7.39
	5	0.73	1.64	7.86
	6	0.72	1.68	7.83
	平均值	0.74	1.62	7.60
	回收率(%)	74.00	81.00	76.03
	RSD(%)	2.83	3.38	2.61
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.86	1.91	8.30
	2	0.85	1.91	8.31
	3	0.85	1.92	8.52
	4	0.85	1.84	8.24
	5	0.86	1.81	8.99

	6	0.96	1.82	8.68
	平均值	0.87	1.87	8.51
	回收率 (%)	87.17	93.42	85.07
	RSD (%)	5.00	2.70	3.39
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本 底 值:0.11)	1	0.99	1.98	10.32
	2	0.90	1.95	10.14
	3	0.96	1.93	10.08
	4	0.99	1.95	10.17
	5	0.94	1.92	9.94
	6	0.95	1.95	10.21
	平均值	0.96	1.95	10.14
	回收率 (%)	84.50	91.84	100.33
	RSD (%)	3.55	1.06	1.26

表 17 四川省食品检验研究院的大米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		2	4	20
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本 底 值:0.032)	1	1.47	2.58	12.63
	2	1.48	2.54	12.39
	3	1.46	2.89	14.30
	4	1.48	2.86	14.32
	5	1.38	2.63	13.31
	6	1.37	2.60	12.71
	平均值	1.44	2.68	13.28
	回收率 (%)	67.58	64.63	65.53
	RSD (%)	3.84	5.82	6.50
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.88	1.55	7.51
	2	0.90	1.59	8.22
	3	0.85	1.47	7.69
	4	0.84	1.53	7.08
	5	0.92	1.48	7.09
	6	0.87	1.51	8.31
	平均值	0.87	1.52	7.65
	回收率 (%)	86.76	75.54	75.98
	RSD (%)	3.42	2.82	6.96
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
	1	0.84	1.45	9.14

AME(本底值:0)	2	0.83	1.44	8.65
	3	0.86	1.59	8.53
	4	0.80	1.62	8.59
	5	0.84	1.63	9.08
	6	0.93	1.60	8.76
	平均值	0.85	1.55	8.79
	回收率 (%)	84.48	77.30	87.47
	RSD (%)	5.12	5.54	2.95
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.87	1.54	6.75
	2	0.82	1.62	7.70
	3	0.88	1.46	7.43
	4	0.86	1.48	7.68
	5	0.90	1.45	6.39
	6	0.81	1.54	7.20
	平均值	0.86	1.51	7.19
	回收率 (%)	85.80	75.73	71.93
	RSD (%)	4.00	4.23	7.31

表 18 四川省食品检验研究院的玉米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	0.77	1.53	6.68
	2	0.82	1.47	6.24
	3	0.79	1.47	6.57
	4	0.80	1.44	6.38
	5	0.79	1.49	6.26
	6	0.82	1.41	6.44
	平均值	0.80	1.47	6.43
	回收率 (%)	79.28	72.92	63.84
	RSD (%)	2.32	2.94	2.66
加标浓度 化合物		10	20	100
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	6.25	11.05	64.85
	2	6.54	13.18	63.10
	3	6.19	11.28	59.14
	4	6.45	13.64	56.43
	5	6.35	12.81	62.74
	6	6.40	12.40	63.69
	平均值	6.36	12.39	61.66
	回收率 (%)	63.18	61.53	61.23

	RSD (%)	2.02	8.38	5.19
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本 底 值:0.208)	1	0.89	1.43	7.26
	2	0.85	1.35	6.98
	3	0.95	1.41	7.19
	4	0.85	1.41	7.26
	5	0.88	1.56	7.19
	6	0.94	1.49	7.45
	平均值	0.89	1.44	7.22
	回收率 (%)	88.92	71.76	71.83
	RSD (%)	5.13	5.10	2.07
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本 底 值:0.078)	1	0.94	1.61	9.13
	2	0.92	1.59	9.34
	3	0.96	1.57	8.68
	4	1.11	1.72	8.33
	5	1.01	1.78	9.37
	6	0.97	1.68	9.27
	平均值	0.98	1.66	9.02
	回收率 (%)	98.47	82.92	90.21
	RSD (%)	6.87	4.87	4.69

表 19 四川省食品检验研究院的小麦试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA (本底值: 0.33)	1	0.95	1.56	7.50
	2	0.90	1.49	7.40
	3	0.91	1.51	7.42
	4	0.95	1.54	7.22
	5	0.88	1.61	7.37
	6	0.90	1.59	7.38
	平均值	0.92	1.55	7.38
	回收率 (%)	91.00	77.01	73.33
	RSD (%)	3.21	2.96	1.24
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本 底 值:0.154)	1	0.92	1.82	8.41
	2	0.90	1.66	8.42
	3	0.94	1.78	8.34
	4	0.90	1.63	8.55

	5	0.99	1.63	8.06
	6	0.89	1.57	8.40
	平均值	0.92	1.68	8.36
	回收率 (%)	91.82	79.58	82.26
	RSD (%)	4.21	6.20	1.99
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.74	1.40	6.59
	2	0.71	1.58	6.59
	3	0.67	1.42	6.26
	4	0.70	1.62	6.15
	5	0.67	1.60	6.76
	6	0.69	1.42	6.24
	平均值	0.70	1.51	6.43
	回收率 (%)	69.15	75.02	64.00
	RSD (%)	3.92	6.89	3.81
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本 底 值:0.96)	1	1.05	1.75	7.44
	2	1.09	1.73	7.41
	3	1.08	1.76	7.86
	4	1.08	1.69	7.67
	5	1.06	1.72	7.59
	6	1.06	1.50	6.82
	平均值	1.07	1.69	7.47
	回收率 (%)	107.07	84.63	74.68
	RSD (%)	1.39	5.76	4.77

表 20 江苏省食品药品监督检验研究院的大米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		2	4	20
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	1.31	2.95	13.83
	2	1.36	2.91	13.63
	3	1.38	2.94	14.89
	4	1.47	2.87	13.75
	5	1.34	2.88	14.32
	6	1.41	2.79	13.78
	平均值	1.38	2.89	14.03
	回收率 (%)	68.92	72.25	70.17
	RSD (%)	4.09	2.02	3.44
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)

AOH(本底值:0)	1	0.69	1.64	9.35
	2	0.67	1.68	9.32
	3	0.73	1.62	9.26
	4	0.76	1.62	9.29
	5	0.79	1.67	9.14
	6	0.69	1.66	9.37
	平均值	0.72	1.65	9.29
	回收率 (%)	72.17	82.42	92.88
	RSD (%)	6.46	1.55	0.89
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.84	1.79	9.64
	2	0.82	1.75	9.86
	3	0.79	1.76	9.75
	4	0.90	1.79	9.73
	5	0.88	1.74	9.81
	6	0.95	1.77	9.62
	平均值	0.86	1.77	9.74
	回收率 (%)	86.33	88.33	97.35
	RSD (%)	6.74	1.17	0.96
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.85	1.99	9.86
	2	0.89	1.93	9.64
	3	0.93	1.84	9.85
	4	0.94	1.89	9.77
	5	0.89	1.96	9.87
	6	0.93	1.93	9.97
	平均值	0.91	1.92	9.83
	回收率 (%)	90.5	96.17	98.27
	RSD (%)	3.81	2.74	1.13

表 21 江苏省食品药品监督检验研究院的玉米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	0.74	1.42	8.05
	2	0.79	1.41	7.67
	3	0.77	1.43	7.69
	4	0.74	1.37	7.75
	5	0.68	1.36	7.66
	6	0.75	1.39	7.81
	平均值	0.75	1.40	7.77

		回收率 (%)	74.50	69.83	77.72
		RSD (%)	5.00	2.01	1.90
加标浓度 化合物		10	20	100	
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	
AOH (本底值:0)	1	7.43	17.32	94.24	
	2	7.47	17.31	93.66	
	3	7.45	16.28	94.40	
	4	7.40	16.68	95.56	
	5	7.42	17.24	95.77	
	6	7.41	17.24	93.85	
	平均值	7.43	17.01	94.58	
	回收率 (%)	74.3	85.06	94.58	
	RSD (%)	0.35	2.54	0.93	
加标浓度 化合物		1	2	10	
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	
AME (本底值:0)	1	0.81	1.67	9.21	
	2	0.79	1.62	9.56	
	3	0.73	1.61	9.74	
	4	0.77	1.69	9.34	
	5	0.72	1.62	9.72	
	6	0.71	1.57	9.46	
	平均值	0.76	1.63	9.51	
	回收率 (%)	75.50	81.50	95.05	
	RSD (%)	5.41	2.66	2.21	
加标浓度 化合物		1	2	10	
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	
TEN (本底值:0)	1	0.88	1.91	9.26	
	2	0.89	1.94	9.25	
	3	0.92	1.87	9.38	
	4	0.87	1.83	9.48	
	5	0.83	1.83	9.43	
	6	0.86	1.81	9.34	
	平均值	0.88	1.87	9.36	
	回收率 (%)	87.50	93.25	93.57	
	RSD (%)	3.45	2.75	0.98	

表 22 江苏省食品药品监督检验研究院的小麦试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
	1	0.77	1.46	7.52
	2	0.76	1.48	7.57
	3	0.73	1.42	7.47

TeA(本底值:0)	4	0.78	1.46	7.65
	5	0.79	1.43	7.53
	6	0.74	1.48	7.59
	平均值	0.76	1.46	7.56
	回收率 (%)	76.17	72.75	75.55
	RSD (%)	3.04	1.73	0.83
加标浓度 化合物		1.0	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.67	1.74	7.63
	2	0.67	1.73	7.67
	3	0.72	1.73	7.63
	4	0.72	1.78	7.69
	5	0.71	1.73	7.74
	6	0.73	1.74	7.73
	平均值	0.70	1.74	7.68
	回收率 (%)	70.33	87.08	76.82
	RSD (%)	3.78	1.11	0.62
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.93	1.84	8.25
	2	0.93	1.89	8.33
	3	0.85	1.85	8.74
	4	0.84	1.87	8.36
	5	0.87	1.91	8.74
	6	0.90	1.90	8.73
	平均值	0.89	1.88	8.53
	回收率 (%)	88.67	93.83	85.25
	RSD (%)	4.44	1.49	2.75
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.83	1.85	9.95
	2	0.86	1.87	9.88
	3	0.88	1.83	9.96
	4	0.83	1.90	9.85
	5	0.86	1.86	9.99
	6	0.88	1.88	10.01
	平均值	0.86	1.87	9.94
	回收率 (%)	85.67	93.25	99.40
	RSD (%)	2.63	1.30	0.63

表 23 大连海关技术中心的大米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度	2	4	20
------	---	---	----

化合物		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	1.39	2.81	13.85
	2	1.42	2.85	14.21
	3	1.45	2.76	14.36
	4	1.39	2.87	14.68
	5	1.36	2.92	14.71
	6	1.52	2.89	13.97
	平均值	1.42	2.85	14.30
	回收率(%)	71.08	71.25	71.48
	RSD(%)	4.01	2.02	2.49
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.63	1.69	9.26
	2	0.71	1.61	9.33
	3	0.73	1.75	9.72
	4	0.75	1.77	9.46
	5	0.69	1.71	9.67
	6	0.76	1.68	9.79
	平均值	0.71	1.70	9.54
	回收率(%)	71.17	85.08	95.38
	RSD(%)	6.68	3.33	2.30
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.91	1.79	9.74
	2	0.96	1.75	9.79
	3	0.84	1.83	9.83
	4	0.86	1.84	9.69
	5	0.92	1.71	9.92
	6	0.87	1.82	9.87
	平均值	0.89	1.79	9.81
	回收率(%)	89.33	89.50	98.07
	RSD(%)	4.99	2.85	0.86
加标浓度 化合物		1	1	2
		测定值(μg/kg)	测定值 (μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.96	2.25	10.67
	2	0.99	2.09	10.84
	3	1.08	2.16	10.31
	4	1.03	2.09	10.72
	5	0.92	2.15	10.96
	6	1.13	2.04	10.89
	平均值	1.02	2.13	10.73
	回收率(%)	101.83	106.50	107.32

	RSD (%)	7.64	3.45	2.17
--	---------	------	------	------

表 24 大连海关技术中心的玉米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA (本底值: 0)	1	0.77	1.32	7.36
	2	0.72	1.48	7.45
	3	0.69	1.36	7.58
	4	0.65	1.27	7.65
	5	0.64	1.34	8.06
	6	0.71	1.42	7.76
	平均值	0.70	1.37	7.64
	回收率 (%)	69.67	68.25	76.43
	RSD (%)	6.89	5.48	3.25
加标浓度 化合物		10	20	100
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH (本底值: 0)	1	7.23	16.23	93.56
	2	7.41	16.59	94.28
	3	7.36	16.98	96.33
	4	7.48	16.34	96.12
	5	7.19	16.75	93.89
	6	7.51	16.11	95.13
	平均值	7.36	16.50	94.89
	回收率 (%)	73.63	82.50	94.89
	RSD (%)	1.77	2.01	1.23
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME (本底值: 0)	1	0.69	1.56	9.53
	2	0.77	1.59	9.62
	3	0.71	1.67	9.47
	4	0.76	1.59	9.64
	5	0.83	1.64	9.54
	6	0.72	1.62	9.57
	平均值	0.75	1.61	9.56
	回收率 (%)	74.67	80.58	95.62
	RSD (%)	6.81	2.46	0.65
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN (本底值: 0)	1	0.74	1.72	9.52
	2	0.86	1.84	9.56
	3	0.76	1.79	9.69
	4	0.81	1.76	9.63

	5	0.85	1.77	9.78
	6	0.79	1.83	9.86
	平均值	0.80	1.79	9.67
	回收率 (%)	80.17	89.25	96.73
	RSD (%)	5.98	2.52	1.35

表 25 大连海关技术中心的小麦试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	0.84	1.34	7.05
	2	0.91	1.42	7.15
	3	0.86	1.43	7.12
	4	0.89	1.49	7.09
	5	0.82	1.44	7.13
	6	0.88	1.39	7.11
	平均值	0.87	1.42	7.11
	回收率 (%)	86.67	70.92	71.08
	RSD (%)	3.84	3.55	0.49
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.73	1.56	7.52
	2	0.78	1.58	7.65
	3	0.81	1.54	7.74
	4	0.72	1.65	7.64
	5	0.76	1.61	7.72
	6	0.77	1.57	7.71
	平均值	0.76	1.59	7.66
	回收率 (%)	76.17	79.25	76.63
	RSD (%)	4.35	2.48	1.05
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.89	1.82	8.25
	2	0.87	1.89	8.24
	3	0.94	1.95	8.34
	4	0.96	1.91	8.51
	5	0.97	1.84	8.29
	6	0.92	1.82	8.62
	平均值	0.93	1.87	8.38
	回收率 (%)	92.50	93.58	83.75
	RSD (%)	4.26	2.86	1.85

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.87	1.93	9.98
	2	0.91	1.86	10.12
	3	0.95	1.94	10.34
	4	0.94	1.89	10.04
	5	0.89	1.92	9.99
	6	0.95	1.95	10.12
	平均值	0.92	1.92	10.10
	回收率(%)	91.83	95.75	100.98
	RSD(%)	3.67	1.77	1.32

表 26 北京市食品安全监控和风险评估中心(北京食品检验所)的大米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		2	4	20
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	1.58	2.94	14.33
	2	1.54	2.87	15.45
	3	1.67	2.76	14.36
	4	1.63	2.80	14.78
	5	1.57	2.87	14.56
	6	1.55	2.84	14.63
	平均值	1.59	2.85	14.69
	回收率(%)	79.50	71.17	73.43
	RSD(%)	3.16	2.20	2.80
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.83	1.64	8.41
	2	0.83	1.63	8.21
	3	0.81	1.65	8.28
	4	0.85	1.58	7.99
	5	0.86	1.59	7.92
	6	0.90	1.63	7.89
	平均值	0.85	1.62	8.12
	回收率(%)	84.67	81.00	81.17
	RSD(%)	3.71	1.75	2.63
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.93	1.83	8.66
	2	0.83	1.83	8.43
	3	0.91	1.88	8.27
	4	0.89	1.79	8.61

	5	0.93	1.82	8.43
	6	0.90	1.86	8.51
	平均值	0.90	1.84	8.49
	回收率 (%)	89.83	91.75	84.85
	RSD (%)	4.13	1.71	1.66
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.81	1.82	7.79
	2	0.85	1.88	7.73
	3	0.83	1.83	7.35
	4	0.82	1.86	7.54
	5	0.88	1.83	7.62
	6	0.82	1.85	7.83
	平均值	0.84	1.85	7.64
	回收率 (%)	83.50	92.25	76.43
	RSD (%)	3.10	1.22	2.35

表 27 北京市食品安全监控和风险评估中心（北京食品检验所）的玉米试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA (本底值: 0)	1	0.84	1.59	7.35
	2	0.82	1.53	7.23
	3	0.84	1.57	7.54
	4	0.79	1.60	7.34
	5	0.73	1.55	7.28
	6	0.77	1.59	7.25
	平均值	0.80	1.57	7.33
	回收率 (%)	79.83	78.58	73.32
	RSD (%)	5.46	1.73	1.54
加标浓度 化合物		10	20	100
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH (本底值:0)	1	7.23	13.56	80.13
	2	7.26	14.32	80.62
	3	7.54	13.67	86.23
	4	7.32	13.43	78.42
	5	7.15	13.26	73.67
	6	7.18	14.71	79.24
	平均值	7.28	13.83	79.72
	回收率 (%)	72.80	69.13	79.72
	RSD (%)	1.93	4.09	5.08
加标浓度		1	2	10

化合物		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.95	1.82	7.45
	2	0.91	1.77	7.36
	3	0.95	1.79	7.68
	4	0.97	1.84	7.52
	5	0.92	1.89	7.82
	6	0.92	1.78	7.54
	平均值	0.94	1.82	7.56
	回收率(%)	93.67	90.75	75.62
	RSD(%)	2.50	2.48	2.18
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	0.93	1.85	8.56
	2	0.96	1.89	8.64
	3	0.99	1.84	8.46
	4	0.98	1.85	8.24
	5	0.99	1.86	8.43
	6	0.94	1.88	8.55
	平均值	0.97	1.86	8.48
	回收率(%)	96.50	93.08	84.80
	RSD(%)	2.68	1.04	1.65

表 28 北京市食品安全监控和风险评估中心(北京食品检验所)的小麦试样测定的准确度和精密度实验

加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TeA(本底值:0)	1	0.94	1.56	7.35
	2	0.99	1.68	7.59
	3	0.94	1.63	7.50
	4	0.93	1.57	7.62
	5	0.93	1.60	7.45
	6	0.92	1.59	7.32
	平均值	0.94	1.61	7.47
	回收率(%)	94.17	80.25	74.72
	RSD(%)	2.64	2.75	1.64
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AOH(本底值:0)	1	0.94	1.78	8.35
	2	0.94	1.83	8.43
	3	0.93	1.82	8.45
	4	0.92	1.77	8.21
	5	0.87	1.67	8.56

	6	0.89	1.70	8.33
	平均值	0.92	1.76	8.39
	回收率 (%)	91.50	88.08	83.88
	RSD (%)	3.15	3.65	1.43
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
AME(本底值:0)	1	0.69	1.48	7.53
	2	0.67	1.52	7.86
	3	0.74	1.53	7.44
	4	0.78	1.49	8.32
	5	0.73	1.53	8.17
	6	0.72	1.55	8.11
	平均值	0.72	1.52	7.91
	回收率 (%)	72.17	75.83	79.05
	RSD (%)	5.36	1.75	4.54
加标浓度 化合物		1	2	10
		测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	测定值(μg/kg)
TEN(本底值:0)	1	1.03	1.89	8.23
	2	0.93	1.84	8.35
	3	0.99	1.94	8.65
	4	0.97	1.93	8.34
	5	1.02	1.88	7.46
	6	1.01	1.92	8.24
	平均值	0.99	1.90	8.21
	回收率 (%)	99.17	95.00	82.12
	RSD (%)	3.74	1.97	4.85

4. 与国际、国外对比情况（采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况等）

无。

5. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系（简要说明标准与法律、法规、标准的协调性）

目前没有四种交链孢菌毒素在粮食中的国家标准检测方法，仅在《SN/T 4259-2019 出口水果蔬菜中链格孢菌毒素的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中规定了 AOH、AME、TEN 的测定低限，都是 10 μg/kg。

本标准针对粮食基质，建立了四种交链孢菌毒素的同时检测方法，对真菌毒素检测方法进行了补充。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据（主要适用于矛盾、分歧较大的意见，处理结果与处理依据的说明。如没有，写“无”）

无。

7. 标准作为推荐性标准的建议

由于粮食中交链孢属毒素污染量比较高、范围广，而目前尚未见在粮食中 4 种交链孢菌毒素的同时检测标准，因而，建议经过专家详细审查后，作为推荐性粮食行业标准，尽快颁布实施。

8. 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等）

标准过渡期为 6 个月。

9. 废止现行有关标准的建议（修订时，应说明新旧标准的替代关系；如制定，写“无”；）

无。

10. 其他应予说明的事项（陈述是否涉及专利及有关说明、本标准编制阶段与原计划有差异情况说明及原因等）

无。

11. 附录（如没有，写“无”）

无。

《粮油检验 粮食中交链孢菌毒素的测定
超高效液相色谱-串联质谱法》标准起草组

2023 年 3 月 14 日