

超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用法同时测定 粮谷类食品中的 5 种真菌毒素

张淑琼*

(厦门市食品药品质量检验研究院, 厦门 316012)

摘要: 目的 建立一种一步式净化柱净化、超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用法同时测定粮谷类食品中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂、玉米赤霉烯酮 5 种真菌毒素的分析方法。**方法** 以 84%(V: V)乙腈作为提取溶剂, 样品经均质后经一步式多功能净化柱净化后进超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪, 利用 C₁₈ 色谱柱分离, 采用电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)和多反应监测模式(multiple reaction monitoring mode, MRM), 在正、负离子模式下同时进行定性定量测定。**结果** 5 种真菌毒素目标分析物在各自的质量测定浓度范围内, 线性相关系数良好(相关系数 $r^2 > 0.999$), 方法定量限为 0.10 ~ 4.00 μg/kg, 加标回收率为 73.5% ~ 112.5%, 相对标准偏差小于 15%。**结论** 该方法前处理操作简便, 灵敏度高, 定性定量准确, 可满足对粮谷类产品中多种真菌毒素同时检测的要求。

关键词: 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法; 粮谷类食品; 真菌毒素; 一步式净化

Simultaneous determination of 5 kinds of mycotoxins in the grain by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

ZHANG Shu-Qiong*

(Xiamen Institute for Food and Drug Quality Control, Xiamen 316012, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 5 mycotoxins including aflatoxin B₁, B₂, G₁, G₂ and zearalenone in the grain by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** Grain samples were extracted by 84% (V: V) acetonitrile solution. Samples were homogenized, and then the extracts were further purified by one-step clean-up columns. Five types of mycotoxins in the samples were determined by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry(UPLC-MS/MS) with C₁₈ chromatographic column separation, electrospray ionization(ESI) source and multiple reaction monitoring mode (MRM) under the positive and negative ions mode at the same time. **Results** All of 5 types of mycotoxins had a good linear relationship ($r^2 > 0.999$). The quantitative limit of the method was 0.10–4.00 μg/kg, the recoveries were from 73.5% to 112.5%, and the relative standard deviations(RSDs) were less than 15%. **Conclusion** The proposed method is fast, accurate and sensitive, which can be applied for the simultaneous determination of aflatoxin B₁, B₂, G₁, G₂ and zearalenone in the grain samples.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; grain; mycotoxins; one-step clean-up

*通讯作者: 张淑琼, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检验技术。E-mail: zhang_shuqiong@sina.com

*Corresponding author: ZHANG Shu-Qiong, Associate Chief Technician, Xiamen Institute for Food and Drug Quality Control, Xiamen, 316021, China. E-mail: zhang_shuqiong@sina.com

1 引言

真菌毒素(mycotoxins)是曲霉菌(*Aspergillus*)、青霉菌(*Penicillium*)、镰刀菌(*Fusarium*)等可产毒的真菌在一定环境条件下的次级代谢产物,研究表明这些真菌毒素对人体具有生物毒性^[1]。常见的真菌毒素有黄曲霉毒素(aflatoxin)、玉米赤霉烯酮(zearalenone)、赭曲霉毒素(ochratoxin)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol)、伏马毒素(fumonisin)、杂色曲霉素(sterigmatocystin)、展青霉素(patulin)以及桔青霉素(citrinin)等。粮谷类食品是我国食品消费中的重要部分,但粮谷类作物在种植和贮藏期间容易受到真菌的污染,导致真菌毒素污染情况普遍存在^[2]。其中小麦、玉米、花生、大米、高粱和大豆等粮谷类食品受真菌毒素污染的情况更为严重^[3]。

由于真菌毒素摄入可能对人体造成的各种慢性和急性效应,GB 2761-2017《食品安全国家标准食品中真菌毒素限量》^[4]对食品中黄曲霉毒素 B₁、玉米赤霉烯酮等 6 种真菌毒素的限量标准进行了规定。目前,对真菌毒素进行检测的方法有酶联免疫法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)^[5-7]、薄层层析色谱法(thin layer chromatography, TLC)^[8]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[9,10]、高效液相色谱法(highperformance liquid chromatography, HPLC)^[11,12]、高效液相色谱串联质谱法(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[13-15]等。免疫亲和柱净化-HPLC 法和 LC-MS/MS 是近年来真菌毒素检测的常用方法,可用于大多数真菌毒素的分析。LC-MS/MS 方法将样品通过液相色谱系统进行分离,在质谱中通过母离子与定性、定量离子的筛选进行定性、定量检测,因而具有稳定可靠、灵敏度高等特点。但其在真菌毒素分析中应用时通常需要使用免疫亲和柱进行样品的净化,免疫亲和柱价格昂贵,且只能针对单一真菌毒素进行样品净化,因而使得检测方法目标单一。本研究建立了一种净化方法简便、测定准确灵敏的一步式净化柱净化超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用同时测定粮谷产品多种真菌毒素的方法,可降低检测成本,增加检测通量,实现对粮谷类食品中多种真菌毒素的同时准确检测。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

1290-6470 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司); CT293 旋风式样品磨(丹麦 FOSS 分析仪器公司); AH30 均质器、AutoEVA-20Plu 全自动氮吹浓缩仪(厦门睿科公司); TGL-10C 高速离心机(上海安亭科学仪器公司); MS3 蜗旋混匀器(德国 IKA 公司); Milli-Q

Integral3 超纯水纯化系统(美国 Millipore 公司)。

乙腈中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 混合溶液标准物质(美国 o2si 标准品公司); 甲醇中玉米赤霉烯酮溶液标准物质(国家粮食局科学研究院)。

乙腈、甲醇(色谱纯,德国默克公司); 冰乙酸、乙酸铵(分析纯,国药集团); MycoSep[®]226 多功能净化柱(美国 ROMER 公司); 黄曲霉免疫亲和柱、玉米赤霉烯酮免疫亲和柱(3mL, 美国 Beacon 公司)。实验用大米、玉米样品购于当地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

准确移取黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 混合溶液标准物质 1.0 mL 及甲醇中玉米赤霉烯酮溶液标准物质 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成混合标准溶液,其中黄曲霉毒素 B₁、G₁ 浓度为 100 ng/mL,黄曲霉毒素 B₂、G₂ 浓度为 30 ng/mL,玉米赤霉烯酮的浓度为 2.0 μg/mL。使用时,将混合标准溶液用初始流动相逐级稀释配制成系列标准溶液。

2.2.2 样品前处理

(1) 试样制备

用旋风式样品磨将粮谷类样品粉碎,过筛,使其粒径小于 2 mm,混合均匀后缩分至 100 g。

(2) 提取

取 840 mL 乙腈加入 160 mL 水,混匀,配制成 84%(V: V)乙腈溶液。称取样品两份各 25.0 g,加入 100 mL 84%乙腈水溶液,均质 3 min, 6000 r/min 离心 10 min。

(3) 净化

取离心后的上清液 8 mL,加入 80 μL 冰乙酸后,转移至净化柱玻璃管中。将净化柱推杆插入玻璃管,使样品液通过净化柱得到净化后样液。取净化后样液 4 mL, 45 °C 氮气吹干, 400 μL 初始流动相复溶。0.22 μm 滤膜过滤,进样。

2.2.3 液相色谱条件

色谱柱: ZORBAX Eclipse Plus C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流速: 0.4 mL/min, 柱温: 40 °C, 进样量: 4 μL; 流动相: A: 5 mmol/L 乙酸铵-水溶液, B: 甲醇, 梯度洗脱: 0 ~ 0.5 min, 由 20%(V: V, 下同) B→40% B; 0.5 ~ 4.5 min, 40% B→45% B; 4.5 ~ 5.0 min, 45% B→95% B; 5.0 ~ 10.0 min, 95% B; 10.0 ~ 10.1 min, 95% B→20% B, 后运行 3 min。

2.2.4 质谱条件

喷射流离子聚焦电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正、负离子同测, 多重反应监测模式; 离子源温度: 300 °C; 干燥气流速: 7 L/min; 雾化气压力: 40 psi; 鞘气温度: 350 °C; 鞘气流速: 11 L/min; 毛细管电压: 3500 V; 电子倍增器电压: (+)400 V, (-)200 V。

2.2.5 标准曲线绘制

将混合标准溶液用初始流动相逐级稀释配制成系列

标准溶液, 浓度分别为黄曲霉毒素 B₁、G₁: 0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 ng/mL, 黄曲霉毒素 B₂、G₂: 0.06、0.15、0.30、0.60、1.50 ng/mL, 玉米赤霉烯酮: 2.0、4.0、10.0、20.0、40.0 ng/mL。标准溶液在优化后的液相、质谱条件下进样, 以待测真菌毒素的浓度 X 为横坐标, 待测真菌毒素峰面积 Y 为纵坐标, 绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的选择

配制 1 μg/mL 的 5 种真菌毒素标准溶液, 采用两通直接进样, 质谱 ESI 电离源分别在正、负离子模式下工作, 考察 5 种待测真菌毒素的响应。结果表明, 黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 在 ESI⁺ 电离源下产生 [M+H]⁺ 正离子, 而 ESI⁻

模式下未出现一级质谱峰; 玉米赤霉烯酮在 ESI 电离源下产生 [M-H]⁻ 负离子。因而在实验中质谱选择正、负离子同测的方法进行测定, 对黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 和玉米赤霉烯酮分别选用 ESI⁺ 和 ESI⁻ 作为离子化模式。分别以 m/z 313.2、315.2、329.2、331.2 和 317.1 为母离子进行二级碎裂, 优化毛细管出口电压(fragmentor)和碰撞电压(collison energy)等质谱参数, 并确定各待测组分两个丰度最高的子离子, 以各自组分丰度最高的子离子为定量离子, 另一子离子为定性离子。黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 和玉米赤霉烯酮母离子、定性定量离子对及毛细管出口电压(fragmentor)和碰撞电压(collison energy)等参数见表 1。在优化条件下, 5 种真菌毒素混合标准溶液的液相色谱-质谱总离子流图见图 1。

表 1 5 种待测真菌毒素的质谱参数及条件
Table 1 Parameters and conditions of mass spectrometry for 5 types of target mycotoxins

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ ms	毛细管出口 电压/V	碰撞电压/ V	极性模式
黄曲霉毒素 B ₁ (AFT B ₁)	313.2	285.1*	25	160	23	positive(ESI ⁺)
	313.2	241.1	25	160	30	positive(ESI ⁺)
黄曲霉毒素 B ₂ (AFT B ₂)	315.2	287.1	25	150	20	positive(ESI ⁺)
	315.2	259.1*	25	150	25	positive(ESI ⁺)
黄曲霉毒素 G ₁ (AFT G ₁)	329.2	311.1	25	160	24	positive(ESI ⁺)
	329.2	243.1*	25	160	30	positive(ESI ⁺)
黄曲霉毒素 G ₂ (AFT G ₂)	331.2	313.1*	25	160	22	positive(ESI ⁺)
	331.2	245.1	25	160	38	positive(ESI ⁺)
玉米赤霉烯酮 (ZEN)	317.1	175.0*	25	190	25	negative(ESI ⁻)
	317.1	130.8	25	190	33	negative(ESI ⁻)

注: *为定量离子

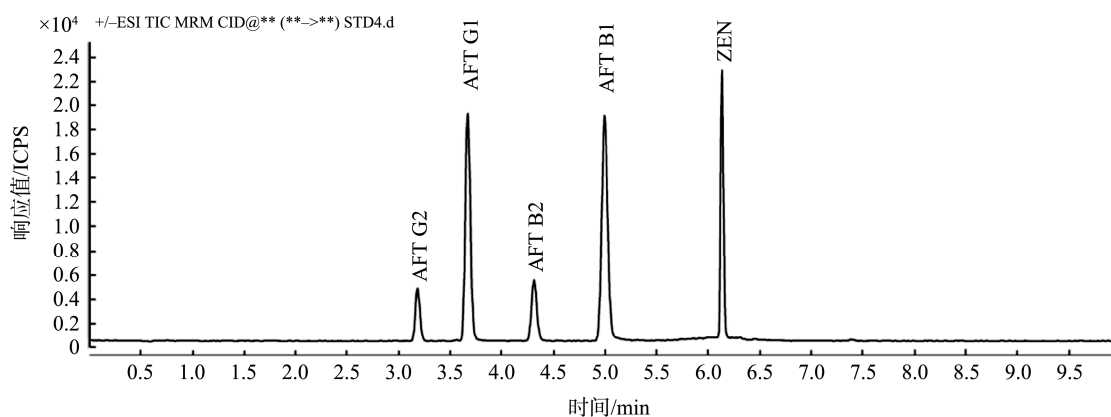


图 1 5 种真菌毒素混合标准溶液总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of 5 types of mycotoxins

3.2 提取条件的优化

提取效率的高低直接影响样品回收率的高低和实际样品测定的准确性。本实验的目标真菌毒素为 5 种, 因而更需兼顾各种目标真菌毒素的提取效率。黄曲霉毒素的基本结构中有二呋喃环和氧杂萘邻酮, 而玉米赤霉烯酮是一种酚的二羟基苯酸的内酯结构, 5 种真菌毒素均不溶于水。根据目标真菌毒素的性质和粮谷类样品基质的特点, 实验考察了乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮 4 种提取溶剂对 5 种真菌毒素的提取效果。实验显示甲醇、乙腈对各种真菌毒素均有较好的提取效率, 明显高于其他几种提取剂, 甲醇、乙腈还可降低水的介电常数, 导致具有表面水层的生物大分子脱水, 相互聚集, 最后析出, 从而达到沉淀蛋白的作用。实验结果显示乙腈的提取效率略优于甲醇。为保证净化步骤样品与净化介质间充分的接触, 在提取溶剂中加入一定比例的水样, 使样品净化时保持较好的浸润性。经过优化最终选择 84%(V:V) 乙腈溶液作为提取液, 对 5 种目标待测真菌毒素都取得了良好的提取效率。

3.3 净化方法的优化

粮谷类样品基质复杂, 当完成提取步骤后, 应对样品提取液进行进一步的净化, 以避免复杂的样品基质所产生的基质效应对测定结果的影响, 保护色谱柱以及质谱检测器, 但同时应保证较好的回收率, 以保证结果的灵敏和准确。本实验采用空白大米作为本底, 进行加标实验, 对提取后的加标样品采用免疫亲和柱净化法和一步式多功能净化柱净化 2 种方式进行净化。免疫亲和柱是基于抗原抗体的物质性反应, 对目标化合物有一对应的特异性吸附, 中性的水可以洗脱杂质, 但对这种特异性的吸附没有影响, 当柱体被甲醇等极性有机溶剂淋洗时才被洗脱, 因而这种净化方式特异性强, 能有效去除基质及非特异性吸附。但免疫亲和柱净化突出的缺点是仅能对单一毒素测定进行净化步骤, 难以实现多种毒素同时测定, 并且价格昂贵, 成本太高。一步式多功能净化柱, 包含多种吸附剂, 将其极性、非极性 & 离子交换等多类官能基团作为复合吸附填料填充到柱体中, 这些填料可以选择性地吸附样品中的脂类、蛋白类和色素等主要杂质, 同时将待测目标物留在样液中, 从而达到净化和富集的目的^[16,17]。本实验采用

MycoSep[®]226 柱进行净化, 样品在经 84%乙腈水溶液提取后, 将填有复合材料的柱杆推入含有样品提取液的试管中, 样液会在过滤过程中向上流动。杂质会被填料吸附, 含有所有真菌毒素的净化液将汇集至柱子上部。实验结果显示, 此净化步骤在去除基质的同时, 对目标真菌毒素无明显吸附, 回收率与免疫亲和柱净化方法回收率相当(见表 2)。此操作无需活化洗脱程序, 过柱体积小, 过程简便即可达到预期净化目的, 可以大大缩短实验时间。

表 2 免疫亲和柱和多功能净化柱 2 种净化方式下待测真菌毒素的回收率比较

化合物	多功能柱净化/%	免疫亲和柱净化/%
黄曲霉毒素 B ₁	81.1	88.9
黄曲霉毒素 B ₂	79.9	81.2
黄曲霉毒素 G ₁	83.6	88.8
黄曲霉毒素 G ₂	82.3	89.9
玉米赤霉烯酮	85.4	84.9

3.3 方法的线性及定量限

根据得到的线性回归方程及各待测真菌毒素的线性相关系数进行分析, 根据 10 倍信噪比计算方法的定量限, 结果见表 3。结果表明, 5 种真菌毒素在相应浓度范围内线性相关性良好, 相关系数(r^2)均大于 0.999, 定量限为 0.10 ~ 4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可满足检测要求。

3.4 回收率及精密度实验

以空白大米为本底样品, 在低、中和高 3 个水平下进行加标回收实验, 按“2.2.1”样品前处理方法处理样品, 以优化的色谱质谱条件进样, 空白样品及加标样品的质谱总离子流图如图 2。每个加标水平平行测定 6 次, 计算 3 个水平下的回收率和相对标准偏差(relative standard deviations, RSD), 结果如表 4 所示。对大米样品黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 和玉米赤霉烯酮的回收率在 73.5% ~ 112.5%之间, RSD 在 3.2% ~ 14.7%。结果表明, 该方法具有良好的回收率和精密度, 可以满足粮谷类产品中 5 种真菌毒素日常监测的要求。

表 3 5 种真菌毒素的线性方程、相关系数、定量限

Table 3 Liner equations, correlation coefficients(r^2), limits of quantitation(LOQ) for 5 target mycotoxins

化合物	线性方程	相关系数 r^2	定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
黄曲霉毒素 B ₁	$Y=17846.9X+1014.5$	0.9997	0.15
黄曲霉毒素 B ₂	$Y=14716.9X+180.4$	0.9999	0.10
黄曲霉毒素 G ₁	$Y=15819X+867.1$	0.9998	0.15
黄曲霉毒素 G ₂	$Y=11565.9X+274.0$	0.9998	0.10
玉米赤霉烯酮	$Y=1549.4X-66.6$	0.9993	4.00

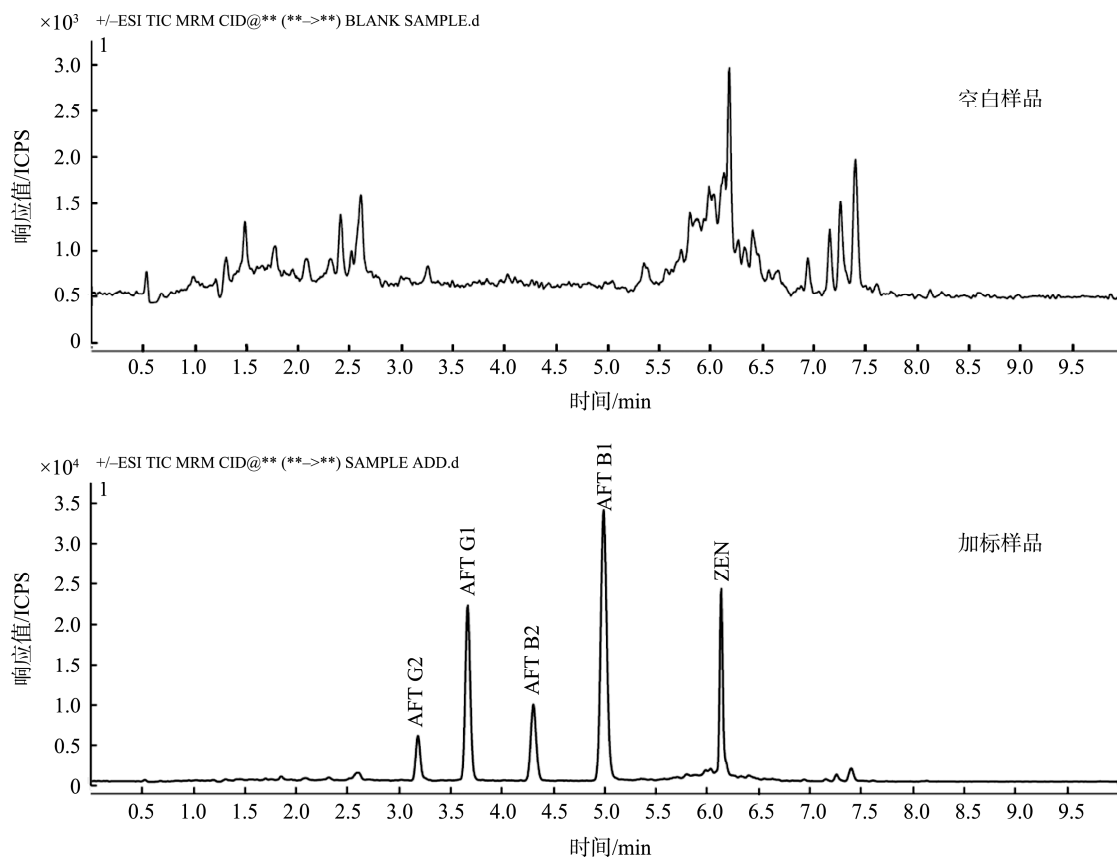


图 2 空白样品、加标样品的质谱总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatograms of blank sample and spiked sample

表 4 5 种待测真菌毒素在大米中的加标回收率和精密度($n=6$)
Table 4 Spiked recoveries and relative standard deviations of the 5 kinds of mycotoxins in rice samples ($n=6$)

化合物	加标浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 /%	RSD/%
黄曲霉毒素 B ₁	0.15	81.2	8.7
	0.30	80.1	6.6
黄曲霉毒素 B ₂	15.0	92.4	3.2
	0.10	78.9	12.6
黄曲霉毒素 G ₁	0.20	85.7	8.9
	1.0	93.5	5.6
黄曲霉毒素 G ₂	0.15	73.5	10.8
	0.30	91.0	9.6
玉米赤霉烯酮	15.0	92.4	6.9
	0.10	97.2	11.8
黄曲霉毒素 G ₂	0.20	87.4	7.4
	1.0	88.5	6.7
玉米赤霉烯酮	4.0	112.5	14.7
	8.0	98.5	9.5
	40.0	94.9	4.8

3.5 实际样品测定

以建立的方法对市售的大米、玉米样品各 15 份进行测定, 在 1 份“香软米”样品检出黄曲霉毒素 B₁, 含量为 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 1 份“玉米碎”样品中检出玉米赤霉烯酮, 含量为 6.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。根据 GB 2761-2017 中对大米及玉米制品中的黄曲霉毒素 B₁ 和玉米赤霉烯酮限量要求作为判定依据, 这 2 份样品黄曲霉毒素 B₁ 和玉米赤霉烯酮均未超标。其他 28 份样品均未检出黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 及玉米赤霉烯酮。

4 结论与讨论

本研究通过优化提取溶液体系、质谱条件参数和样品净化条件, 建立了一种利用净化柱净化、超高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时测定粮谷类食品中 5 种真菌毒素的方法。该方法具有前处理简单、分析快速、灵敏度高、定性定量准确的优点, 可满足粮谷类食品中真菌毒素的快速准确检测的需求。

参考文献

- [1] Alassane-Kpembi I, Schatzmayr G, Taranul, *et al.* Mycotoxins co-contamination: Methodological aspects and biological relevance of

- combined toxicity studies [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2017, 57(16): 3489–3507.
- [2] 吴限鑫, 林秋君, 郭春景, 等. 国内外主要粮油产品中真菌毒素限量、检测标准及风险评估现状分析[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(9): 130–138.
Wu XX, Lin QJ, Guo CJ, *et al.* Analysis of limits, testing standards and risk assessment of mycotoxins in major grain and oil products at home and abroad [J]. *J Chin Cereal Oil Assoc*, 2019, 34(9): 130–138.
- [3] 孙利, 霍江莲, 崔维刚, 等. 粮食产品中真菌毒素的色谱及质谱检测技术研究进展[J]. *食品科学*, 2013, 34(19): 367–375.
Sun L, Huo JL, Cui WG, *et al.* Current methods for the determination of mycotoxins in grain products [J]. *Food Sci*, 2013, 34(19): 367–375.
- [4] GB 2761-2017 食品安全国家标准食品中真菌毒素限量[S].
GB 2761-2017 National food safety standard-Maximum levels of mycotoxins in foods [S].
- [5] 王吕, 熊斯诚, 邹旭强, 等. 赭曲霉毒素 A 模拟抗原表位及噬菌体展示酶联免疫吸附分析法的建立[J]. *分析化学*, 2015, 43(6): 856–861.
Wang L, Xiong SC, Zou XQ, *et al.* Mimic epitope of ochratoxin A and its application in phage enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(6): 856–861.
- [6] 梁利军, 王丽娟. 检测真菌毒素酶联免疫试剂盒的筛选[J]. *农产品加工*, 2017, (11): 53–55.
Liang LJ, Wang LJ. Screening of enzyme-linked immunosorbent kit in detection mycotoxin [J]. *Farm Prod Process*, 2017, (11): 53–55.
- [7] 熊宁, 刘坚, 杨卫民, 等. 粮食真菌毒素酶联免疫试剂盒应用测试情况[J]. *粮食科技与经济*, 2011, 36(A2): 57–59.
Xiong N, Liu J, Yang WM, *et al.* Application and test of ELISA kits for mycotoxins in grain [J]. *Grain Technol Eco*, 2011, 36(A2): 57–59.
- [8] 冯莉. 薄层色谱法检测玉米中黄曲霉毒素 B₁[J]. *现代畜牧科技*, 2018, 37(8): 20.
Feng L. Determination of aflatoxin B₁ in corn by TLC [J]. *Mod Anim Husband Sci Technol*, 2018, 37(8): 20.
- [9] 李双青, 李晓敏, 张庆合. 植物油中真菌毒素检测技术的研究进展[J]. *色谱*, 2019, 37(6): 569–580.
Li SQ, Li XM, Zhang QH. Advances in the development of detection techniques for mycotoxins in vegetable oil [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(6): 569–580.
- [10] 张思思, 陆继伟, 王少敏, 等. 国内外真菌毒素检测方法研究现状及进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2575–2586.
Zhang SS, Lu JW, Wang SM, *et al.* Current status and advances of domestic and international determination methods of mycotoxins [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2575–2586.
- [11] 王伟岗, 强敏, 端礼钦. 复合免疫亲和柱-高效液相色谱法同时测定谷物及其制品中 9 种真菌毒素[J]. *色谱*, 2018, 36(12): 1330–1336.
Wang WG, Qiang M, Duan LQ. Simultaneous determination of nine mycotoxins in cereal and cereal products by high performance liquid chromatography with composite immunoaffinity clean-up column [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(12): 1330–1336.
- [12] 吴振兴, 鲍蕾, 吕宁, 等. 植物油中多种真菌毒素的液相色谱-串联质谱检测方法建立及污染调查分析[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(z1): 106–110.
Wu ZX, Bao L, Lv N, *et al.* Investigation and analysis of contamination and foundation of LC-MS/MS determination method of mycotoxins in vegetable oils [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(z1): 106–110.
- [13] 陈慧菲, 郁海菲, 秦施奇, 等. 超高效液相色谱串联质谱法检测谷物中 8 种真菌毒素[J]. *粮食与油脂*, 2017, 30(2): 97–100.
Chen HF, Yu HF, Qing SQ, *et al.* Determination of 8 mycotoxins in cereal with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cere Oils*, 2017, 30(2): 97–100.
- [14] 静平, 胥璐, 马志勇, 等. 高效液相色谱法检测粮谷及其制品中六种 A、B 型单端孢霉烯族真菌毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(2): 106–111.
Jing P, Xu L, Ma ZY, *et al.* Determination of six type A and type B trichothecenes by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(2): 106–111.
- [15] 崔晓娜, 李航, 王洪涛, 等. 高效液相色谱串联质谱测定粮谷及饲料中玉米赤霉烯酮及其代谢物和伏马毒素 B₁、B₂[J]. *中国畜牧杂志*, 2015, 51(4): 62–66.
Cui XN, Li F, Wang HT, *et al.* Determination of zearalenone and its metabolites and fumonisins B₁ and B₂ in the grain and feed with HPLC-MS/MS [J]. *Chin J Anim Sci*, 2015, 51(4): 62–66.
- [16] 鲍蕾, 吴振兴, 石媛媛, 等. 多功能柱净化-高效液相色谱法检测粮谷及其制品中的呕吐毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(3): 776–781.
Bao L, Wu ZX, Shi YY, *et al.* Determination of deoxynivalenol in grain and grain products by multifunctional column clean-up and high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(3): 776–781.
- [17] 刘柱, 陈万勤, 沈潇冰, 等. 多功能柱净化-柱后光化学衍生-高效液相色谱法同时检测玉米和花生中 9 种真菌毒素[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(2): 168–172.
Liu Z, Chen WQ, Shen XB, *et al.* Simultaneous determination of mycotoxins in corn and peanut samples by multifunctional column clean-up and high performance liquid chromatography coupled with post-column photochemical derivatization [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(2): 168–172.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介

张淑琼, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检验技术。

E-mail: zhang_shuqiong@sina.com