

不同前处理方法对霉千张中赭曲霉毒素 A 检测效果对比

高何刚*, 杜 赛, 王若燕, 陈 理, 周 临

(绍兴市疾病预防控制中心, 绍兴 312071)

摘要: 目的 考察不同的固相萃取柱的净化效果, 建立超高效液相色谱—串联质谱法检测霉千张中赭曲霉毒素 A 的检测方法。**方法** 样品经甲醇+水(80:20, V:V)提取, 萃取柱净化, 目标化合物在多反应监测模式下进行检测, 以基质匹配标准曲线法进行定量。优化色谱与质谱条件后, 从回收率、基质效应、净化效率 3 个方面考察了 HLB、C₁₈、MAX 和免疫亲和柱, 对霉千张中赭曲霉毒素 A 残留净化效果的影响。**结果** HLB、C₁₈、免疫亲和柱、MAX 固相萃取柱的基质效应分别为 0.83、0.78、0.84、0.67; 净化效率为 75.6%、70.8%、81.5%、50.2%。赭曲霉毒素 A 在 0.10~10.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9998, 加标回收率为 86.0%~104.8%, 相对标准偏差为 1.2%~6.8%, 方法的检出限为 0.10 μg/kg。**结论** HLB、C₁₈ 和免疫亲和柱均有较好的净化效果, 免疫亲和柱和 HLB 价格昂贵, 不太适合大批量样本的检测, 因此选择 C₁₈ 作为霉千张样品的前处理固相萃取柱。该方法前处理简单, 选择性好, 灵敏度高, 适用于霉千张中赭曲霉毒素 A 的测定。

关键词: 霉千张; 赭曲霉毒素 A; 固相萃取; 超高效液相色谱串联质谱法

Comparison of detection effect of ochratoxin A in fermented dried beancurd sheet by different sample pretreatments

GAO He-Gang, DU Sai, WANG Ruo-Yan, CHEN Li, ZHOU Lin

(Shaoxing Center for Disease Control and Prevention, Shaoxing, 312071, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the purification effects of different solid-phase extraction columns and establish a method for the determination of ochratoxin A in fermented dried beancurd sheet by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with methanol + water (80:20, V:V), purified by an extraction column, and the target compounds were detected in multiple reaction monitoring mode, quantified by matrix-matched standard curve method. After optimizing the chromatogram and mass spectrometry, the effects of HLB, C₁₈, MAX and immunoaffinity column on the purification effect of ochratoxin A residues in mildew were investigated from three aspects: recovery, matrix effect and purification efficiency. **Results** The matrix effects of HLB, C₁₈, immunoaffinity columns, and MAX solid-phase extraction columns were 0.83, 0.78, 0.84 and 0.67, respectively; purification efficiency was 75.6%, 70.8%, 81.5% and 50.2%. Ochratoxin A had a good linear relationship in the range of 0.10-10.0 ng/mL, with the correlation coefficient of

基金项目: 绍兴市公益性技术应用研究计划(2015B70071)

Fund: Supported by Public Welfare Technology Applied Research Projects in Shaoxing City(2015B70071)

*通讯作者: 高何刚, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: ghg0575@163.com

*Corresponding author: GAO He-Gang, Senior Engineer, Center for Disease Control and Prevention of Shaoxing City, No.276, Century Road, Yuecheng District, Shaoxing 312071, China. E-mail: ghg0575@163.com

0.9998. The standard recoveries were 86.0%-104.8%, the relative standard deviations were 1.2%-6.8%, and the limit of detection was 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** HLB, C_{18} and immunoaffinity columns all have better purification effect. Immunoaffinity columns and HLB are expensive and are not suitable for the detection of large quantities of samples. Therefore, C_{18} was selected as the pre-treatment solid phase extraction column for fermented dried beancurd sheet. This method is simple, selective and sensitive, and is suitable for the determination of ochratoxin A in fermented dried beancurd sheet.

KEY WORDS: fermented dried beancurd sheet; ochratoxin A; solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

赭曲霉毒素是由曲霉属和青霉属的一些真菌产生的次级代谢毒素,包括 A、B、C、D 等 7 种结构类似的化合物,其中以赭曲霉毒素 A(ochratoxin A, OTA)的毒性最大^[1]。研究表明,OTA 具有严重的致癌、致畸、致突变及肝细胞毒性、免疫抑制和生殖紊乱等毒性作用^[2,3],已被国际癌症研究机构(international agency for research on cancer, IARC)列为人类可能的致癌物(2B 级)^[4]。OTA 是一种稳定的无色结晶化合物,具有耐热性,易溶于稀的碳酸氢钠溶液和极性有机溶剂,微溶于水,在紫外照射下呈绿色荧光。一般容易污染赭曲霉毒素 A 的食品包括大豆、绿豆、绿咖啡豆、油菜籽、麦类、面包、橄榄、葡萄干、茶叶、中药材、坚果、葡萄酒和啤酒等^[5-11]。为了维护民众的身体健康,世界各国已对其制定了严格的限量标准,我国 2017 年 09 月实施的国家食品安全标准 GB 2761-2017《食品中真菌毒素的限量》^[12]中对各种食品中 OTA 也作了规定,谷物及其制品中 OTA 的限量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,豆类及其制品中 OTA 的限量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,葡萄酒中 OTA 的限量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

绍兴霉千张是绍兴地区一道传统食品,深受地方老百姓的喜爱,特别是崧厦霉千张具有独特的风味,它以鲜洁、清香、素淡而闻名,是豆制品中的佳品。但因其制作工艺比较容易受真菌毒素的污染。实验室曾经建立过霉千张 13 种真菌毒素的检测方法,从检测方法的验证结果来看,霉千张中 OTA 的检出限 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而豆制品中的 OTA 的限量标准为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[13],检测限偏高。随着人们对自身健康的越来越重视,传统食品的食品安全问题也引来老百姓的关注,因此建立一种灵敏度更加高的霉千张中 OTA 的检测方法显得迫切的需要。

霉千张是大豆制品通过自然发酵得来的,发酵后样品基质变得更加复杂、干扰物质多,样品的前处理技术是影响霉千张中 OTA 检测的关键。为了减少食品样品中基质对检测结果的影响,固相萃取技术广泛地应用在样品的前处理中,它利用分析物在不同介质中被吸附的能力差异将目标化合物提纯,有效的将目标化合物和干扰组分分离,大大增强对分析物特别是痕量分析物的检出能力,提高了

被测样品的回收率。OTA 免疫亲和柱是针对 OTA 抗原和抗体之间高度特异性的亲和力进行分离的一种固相萃取柱,在大米^[14]、饲料^[15]、果酒^[16]、茶叶^[7]、中药材^[17]等样品中都取得了良好的净化效果。HLB(Hydrophile-lipophile balance)固相萃取柱是亲水-亲脂平衡型吸附剂,填料是亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙炔基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物,对于水中极性、非极性的化合物均有很好的保留,在 OTA 检测方面,HLB 固相萃取柱得到了广泛的应用^[18-20]。 C_{18} 以硅胶为基质的反相 C_{18} 萃取柱,在啤酒^[21]、葡萄酒^[22]、葡萄干^[23]等样品中取得很好的应用。高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)作为分析 OTA 的主流仪器,广泛应用于各类食品中 OTA 的检测中,近年来,随着超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)的普及,UPLC-MS/MS 在食品中 OTA 的检测方面使用也越来越频繁^[7,8,15-22,24,25]。

目前应用于食品中 OTA 检测的固相萃取柱种类繁多,但是鲜有针对霉千张样品的前处理文献报道,也缺少对各种市售固相萃取柱的系统比较。本研究采用几种常用的固相萃取柱对霉千张样品进行前处理,配合超高效液相色谱——串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析技术,进行霉千张中 OTA 分析方法的研究,为霉千张样品中 OTA 的检测提供了技术支撑。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

霉千张样品购自绍兴大龙农贸市场。

OTA(浓度: 1.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$; GBW(E)100303)购自国家粮食局科学研究院。U-^{[13}C₂₀]甲醇、乙腈(色谱纯,德国 MERCK 公司);甲酸、乙酸铵(色谱纯,美国 ACS Labchem 公司);氯化钠、磷酸氢二钠(分析纯,西陇化工股份有限公司);磷酸二氢钾(分析纯,浙江临平化工试剂厂);氯化钾(分析纯,宁波市化学试剂厂);HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL)、MAX 固相萃取柱(60 mg/3 mL,美国 Waters 公司);Bond Elut C_{18}

固相萃取柱(60 mg/3 mL, 美国 Agilent 公司); Poly-Sery MCX 固相萃取柱(60 mg/3 mL, 美国 CNW 公司)。

磷酸盐缓冲液的配制方法: 称取氯化钠 8.0 g, 氯化钾 0.2 g, 磷酸氢二钠 1.44 g, 磷酸二氢钾 0.24 g 加去离子水稀释到 1000 mL, pH 调到 7.4。

2.2 仪器与设备

Agilent 1290-6460 超高效液相色谱串联四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司, 配有电喷雾离子源(ESI)); Integral 5 超纯水发生器(美国 Millipore 公司); N-EVAP II 氮吹仪(美国 TECHNE 公司); IKA-T25 均质器(德国 IKA 公司); ST16R 离心机(美国 Thermo 公司); HY-2 水平振荡器(固华科技有限公司); R-210 旋转蒸发器(瑞士 buchi 公司); SK5210LHC 超声波清洗器(美国 KUDOS 公司); ZORBAX XDB C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司)。

2.3 方法

2.3.1 色谱条件

色谱柱: ZORBAX XDB C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流速 0.30 mL/min, 柱温 30 °C; 进样量 10 μL。流动相 A: 0.1%甲酸水溶液; 流动相 B: 0.1%甲酸乙腈。梯度洗脱程序: 0~1.0 min, B 10.0%; 1.0~6.0 min, B 10.0%~90.0%; 6.0~7.0 min, B 90.0%; 7.0~8.0 min, B 90.0%~10.0%。

2.3.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(ESI); 扫描方式: 正离子扫描(ESI+); 检测方式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM); 干燥器温度:350 °C; 干燥器流速:11 L/min; 雾化器压力:45 KPa; 鞘气温度:450 °C; 鞘气流速:12 L/min; 毛细管电压:3.5 kV。OTA 及 OTA 的内标物 U-OTA 的 MRM 监测的相关质谱参数见表 1。

2.3.3 样品前处理

1) 提取

将霉千张样品搅碎, 混合均匀, 称取试样 25.0 g(精确到 0.1 g), 置于 250 mL 三角瓶中, 加入 100 mL 提取液(甲醇+水, 80:20, V:V), 以 10000 r/min 均质 1 min, 超声萃取 10 min, 定量滤纸过滤, 移取 4.0 mL 滤液加入 26.0 mL 磷酸盐缓冲液混合均匀, 混匀后于 10000 r/min 离心 5.0 min, 上清液作为滤液 A 备用。

2) 净化

HLB 固相萃取柱: 滤液 A 通过活化后的 HLB 固相萃取柱, 样液全部流出后, 先用 5 mL 水和 5 mL 30% 甲醇水溶液淋洗, 弃去淋洗液, 负压抽干, 最后用 5 mL 0.50% 甲酸甲醇洗脱, 洗脱液在 40 °C 用氮气吹干, 用初始流动相定容至 1 mL 后, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测。

C₁₈ 固相萃取柱: 滤液 A 通过活化后的 C₁₈ 固相萃取柱, 样液全部流出后, 用 5 mL 水淋洗 2 次, 弃去淋洗液, 负压抽干, 最后用 5.0 mL 甲醇洗脱, 洗脱液在 40 °C 用氮气吹干, 用初始流动相定容至 1.0 mL 后, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测。

MAX 固相萃取柱: 滤液 A 通过活化后的 MAX 固相萃取柱, 样液全部流出后, 用 5.0 mL 水淋洗 2 次, 弃去淋洗液, 负压抽干, 最后用 5.0 mL 0.20% 乙酸甲醇洗脱, 洗脱液在 40 °C 用氮气吹干, 用初始流动相定容至 1.0 mL 后, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测。

免疫亲和柱: 滤液 A 通过免疫亲和柱, 样液全部流出后, 依次用 10 mL PBS 缓冲液、10 mL 水淋洗 2 次, 弃去淋洗液, 负压抽干, 最后用 5.0 mL 甲醇分 2 次洗脱, 洗脱液在 40 °C 用氮气吹干, 用初始流动相定容至 1.0 mL 后, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

将标准品配置成 100 ng/mL 的 OTA 标准溶液在正离子模式下进行母离子全扫描, 确定 OTA 的分子离子为 m/z 404.0。实验了不同参数如碎裂电压、碰撞电压对离子响应值的影响, 确定最佳的碎裂电压为 80 eV。给予一定的碰撞电压, 找出 OTA 的 2 个碎片离子分别为 m/z 358 和 m/z 239。确定最佳的碰撞电压为 25 eV 和 15 eV。OTA 标准溶液的质谱图见图 1。

3.2 色谱条件的优化

本方法比较了 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 柱、ZORBAX Eclipse SB-C₁₈ 柱和 ZORBAX SB-Aq 柱的分离效果, 发现 ZORBAX XDB-C₁₈(3.0 mm×100 mm, 1.8 μm) 柱效果较佳。OTA 标准溶液(10.0 ng/mL)的 MRM 色谱图见图 2。

表 1 化合物的多反应监测质谱参数
Table 1 Optimized MRM parameters for the determination of compounds

序号	目标化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/eV	碰撞电压/eV	驻留时间/ms
1	OTA	404.2	358*/239	80	25/15	200
2	U-OTA	424.1	250	110	25	200

*为定量离子。

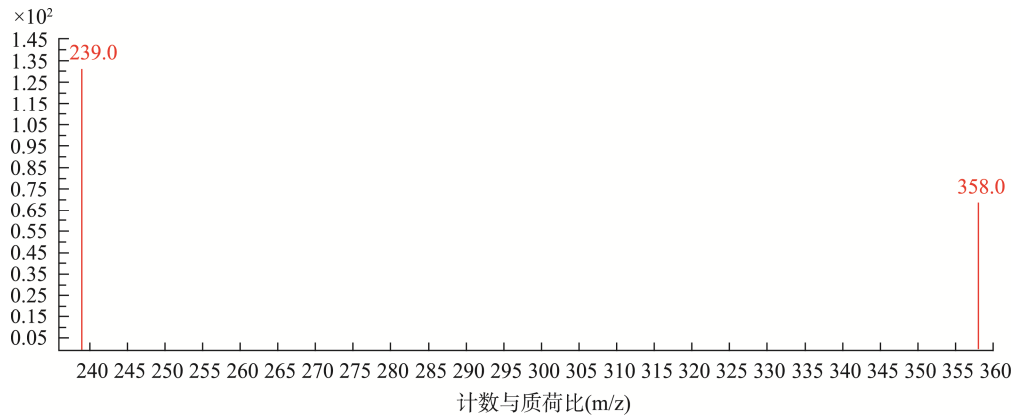


图 1 OTA 标准溶液(10.0 ng/mL)的质谱图

Fig.1 MS chromatogram of standards solution(10.0 ng/mL)

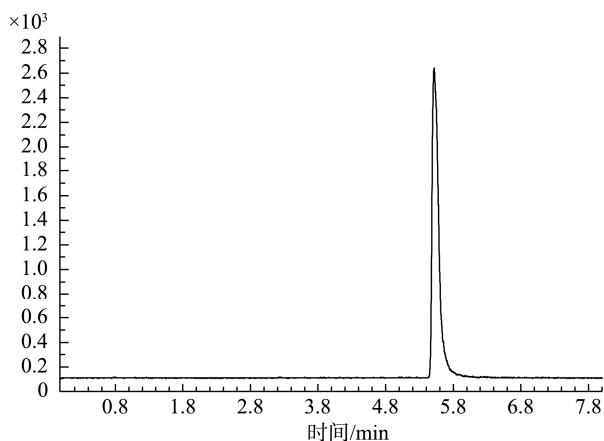


图 2 OTA 标准溶液(10.0 ng/mL)的色谱图

Fig.2 MRM chromatogram of standards solution (10.0 ng/mL)

3.3 固相萃取柱的比较

3.3.1 固相萃取柱的回收率

取 1.0 mL 的 100 ng/mL 的 OTA 标准中间溶液, 加入去离子水, 定容到 10 mL, 配制标准溶液浓度为 10 ng/mL, HLB 固相萃取柱, C₁₈ 固相萃取柱, MAX 固相萃取柱, 免疫亲和柱四种固相萃取柱, 每个柱子按照方法进行活化后, 加上 1.0 mL 标准溶液, 按照以上步骤进行净化。检测净化液的浓度, 计算色谱柱的回收率, 结果见表 2。从表 2 可以看出, HLB 固相萃取柱, C₁₈ 固相萃取柱, 和免疫亲和柱对 OTA 的标准溶液均有较高的回收率, 回收率均>95%。MAX 固相萃取柱的回收率较低, 回收率为 65.3%。

表 2 4 种固相萃取柱的回收率, 基质效应和净化效率
Table 2 Recoveries, matrix effect, and process efficiency of 4 solid phase extraction column

	HLB	C ₁₈	MAX	免疫亲和柱
回收率/%	98.7	97.4	65.3	95.2
基质效应	0.83	0.78	0.67	0.84
净化效率/%	75.6	70.8	50.2	81.5

3.3.2 霉千张的基质效应

基质是样品中被测物以外的组分, 常对被测物分析有显著的干扰, 并影响测定结果的准确性, 这些干扰和影响被称为基质效应。基质效应表现为离子抑制或离子增强。本文采用提取后加标法定量测定空白基质提取液与纯溶剂中同浓度分析物的离子响应强度, 通过二者比值来评价基质效应(matrix effects, ME), 即公式: $ME=B/A$, 其中 A 和 B 分别表示纯溶剂与基质溶液中分析物的峰面积^[24]。为了减少基质效应对检测结果的影响, 首先需要采用合适的样品前处理方法, 固相萃取柱作为最有效的消除基质效应的方式应用于实验中。但是, 对于不同分析物, 还要通过实验来确定最优(基质效应影响最小)的前处理方法。

本文根据文献报道, 采用 HLB, C₁₈, MAX 固相萃取柱, 免疫亲和柱 4 种固相萃取柱作为霉千张样品的前处理, 采用上述评价基质效应的方法, 评价 4 种固相萃取柱处理的霉千张样品后的基质效应。在相同的 OTA 浓度(10.0 ng/mL)下, 霉千张样品经过 4 种不同的固相萃取柱后的基质效应情况见表 2。从表 2 可以看出, 通过 4 种固相萃取柱处理的霉千张样品都表现出了不同程度的基质效应。其中 MAX 固相萃取柱的基质抑制作用最强, 基质效应为 0.67。

3.3.3 霉千张样品净化效率

按照上述提取步骤, 取得滤液 A, 取 9.0 mL 滤液 A 加入 1.0 mL 的 100 ng/mL 的 OTA 标准中间溶液, 配制成基质标准溶液浓度为 10.0 ng/mL, 分别过 HLB, C₁₈, MAX 固相萃取柱, 免疫亲和柱 4 种固相萃取柱, 净化液加入去离子水, 定容到 10 mL, 检测净化液的浓度, 净化液中 OTA 的浓度除以未净化基质 OTA 标准溶液浓度, 得到净化效率, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 免疫亲和柱的净化效率最高, 为 81.5%, MAX 固相萃取柱的净化效率最低, 为 50%。

综合考虑加标回收率, 基质效应, 净化效率。HLB, C₁₈, 免疫亲和柱的回收率较高, 基质抑制作用不太强, 净化效率较高, 适合霉千张样品的前处理, 可以通过基质匹配标准曲线或者内标法抵消基质效应对检测结果的影响。

MAX 固相萃取柱的净化效率太低, 不适合霉千张样品的前处理。

3.4 方法的线性范围与相关系数

根据上述试验结果表明 HLB, C₁₈, 免疫亲和柱都比较适合霉千张中的 OTA 的检测, 但免疫亲和柱和 HLB 价格昂贵, 不太适合大批量样品的检测, 因此选择 C₁₈ 作为霉千张样品的前处理固相萃取柱, 实验采用内标法消除基质效应, 样品进行前处理后, 在选定的实验条件测定。结果表明, OTA 在 0.10 ~ 10.0 ng/mL 范围内具有良好的线性, 所得到的线性方程为 $Y=8.67 \times 10^3 X + 3.94 \times 10^2$ 、相关系数(r^2)为 0.9998, 以 3 倍信噪比(S/N)计算该方法的检出限(limit of detection, LOD)为 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10 倍信噪比(S/N)计算该方法的定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法灵敏度较高。

3.5 加标回收率

对已知空白霉千张样品进行 3 个水平(0.30、1.00、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的 OTA 加标回收率实验, 结果见表 3, 可知方法回收率和精密度较好。OTA 标准的 MRM 色谱图见图 2, 空白样品加标 MRM 图谱见图 3。

表 3 霉千张样品中 OTA 加标回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of OTA in fermented dried beancurd sheet($n=6$)

添加量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率/%	相对标准偏差/%
0.30	86.0	6.8
1.00	104.8	2.1
10.0	94.2	1.2

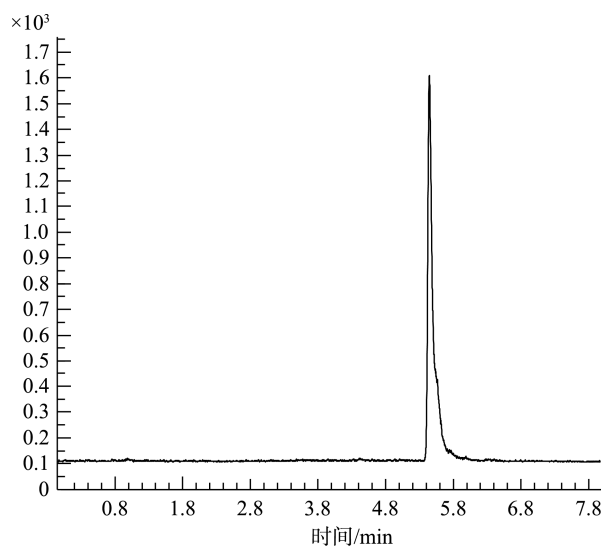


图 3 空白样品加标 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 MRM 色谱图
Fig.3 MRM chromatogram of blank spiked with 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ standards

3.6 实际样品测定

随机抽取市场上的霉千张样品 10 份, 按照上述方法进行检测, 采用基质匹配标准曲线的方法进行定量, 结果均未检出 OTA。

4 结 论

本研究建立了以甲醇:水(80:20,V:V)为提取液, 以 C₁₈ 固相萃取柱为净化手段, 三重四级杆质谱为检测仪器的霉千张中 OTA 的检测方法。分别比较 HLB, C₁₈, 免疫亲和柱 MAX 固相萃取柱的基质效应, 净化效率。从实验结果来看, HLB, C₁₈, 免疫亲和柱净化效率均达 70%以上, 适合霉千张中 OTA 的样品前处理, 但均需通过基质匹配标准曲线或者内标来校正基质对定量结果的影响。为降低大批样品的检测成本, 最终选择 C₁₈ 作为霉千张样品的前处理固相萃取柱, 该方法简便、准确、灵敏, 适用于霉千张样品中 OTA 的检测。

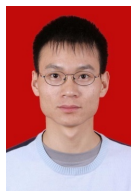
参考文献

- [1] 许烨, 马荣山, 李军. 高效液相色谱法测定酒中赭曲霉毒素 A[J]. 酿酒, 2006, 33(2): 40-42.
Xu Y, Ma RS, Li J, *et al.* Determination of ochratoxin A in wine by liquid chromatography [J]. Liquor Mak, 2006, 33(2): 40-42.
- [2] Lalini R, Kanti B. Ochratoxins-food contaminants: Impact on human health [J]. Toxins, 2010, 4(2): 771-779.
- [3] 史娜, 路勇, 吴颖, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测食品中的赭曲霉毒素 A[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 260-263.
Shi N, Lu Y, Wu Y, *et al.* Determination of ochratoxin A in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2011, 32(18): 260-263.
- [4] Liu J, Wang Y, Cui J, *et al.* Ochratoxin A induces oxidative DNA damage and G1 phase arrest in human peripheral blood mononuclear cells *in vitro* [J]. Toxicol Lett, 2012, 211(2): 164-171.
- [5] Clark HA, Snedeker SM. Ochratoxin A: Its cancer risk and potential for exposure [J]. J Toxicol Environ Health B, 2006, 9(3): 265-296.
- [6] Olsen M, Jonsson N, Magen N, *et al.* Prevention of ochratoxin A in cereals in Europe [J]. Adv Food Mycol, 2006, 571: 317-348.
- [7] European Commission. Reports on tasks for scientific cooperation. Reports of experts participating in Task 3. 2. 7. Assessment of dietary intake of ochratoxin A by the population of EU Member States, SCOOP Task 3.2.7 [R]. 2002
- [8] 吴瑾, 龚强, 周惠平, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中的赭曲霉毒素 A[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 182-187.
Wu J, Gong Q, Zhou HP, *et al.* Determination of ochratoxin A in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(1): 182-187.
- [9] 李浩. 免疫亲和柱层析净化-高效液相色谱法检测中药材中赭曲霉毒素 A[J]. 中国药业, 2015, 24(12): 62-64.

- Li H. Determination of ochratoxin A content in Chinese medicinal materials by immunoaffinity column chromatography purification-HPLC [J]. *Chin Pharm*, 2015, 24(12): 62–64.
- [10] 邓春丽, 李承龙, 谢丹, 等. 植物油中赭曲霉毒素和伏马毒素的污染调查分析[J]. *卫生研究*, 2016, 45(6): 1007–1015.
- Deng LC, Li CL, Xie D, *et al.* Investigation and analysis of ochratoxin and fumonisin pollution in vegetable oil [J]. *J Hyg Res*, 2016, 45(6): 1007–1015.
- [11] 彭春红, 王丽, 安凤平, 等. 制粉和分层研磨对小麦中赭曲霉毒素 A 的去除效果[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(3): 7–11.
- Peng CH, Wang L, An FP, *et al.* Reduction effect of ochratoxin A during wheat milling and dehulling process [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2016, 31(3): 7–11.
- [12] GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素的限量[S].
GB 2761-2017 National food safety standard-Limits of mycotoxins in food [S].
- [13] 高何刚, 徐来潮, 杜赛, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测霉干张中 13 种真菌毒素[J]. *分析试验室*, 2017, 36(8): 952–956.
- Gao HG, Xu LC, Du S, *et al.* Simultaneous determination of 13 mycotoxins in fermented dried beancurd sheet by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(8): 952–956.
- [14] 梁桂娟, 张琼, 杨波. 高效液相色谱-荧光检测法检测大米中的赭曲霉毒素 A[J]. *中国酿造*, 2015, 34(8): 136–138.
- Liang GJ, Zhang Q, Yang B. Determination of ochratoxin A in rice by HPLC-FLD [J]. *Chin Brew*, 2015, 34(8): 136–138.
- [15] 文虹, 文辉, 徐田放. 免疫亲和柱-高效液相色谱法测定饲料及饲料原料中赭曲霉毒素 A[J]. *饲料工业*, 2012, 33(3): 45–47.
- Wen H, Wen H, Xu TF. Determination of ochratoxin A in feedstuff and its ingredients by immunoaffinity column and high performance liquid chromatography [J]. *Feed Ind*, 2012, 33(3): 45–47.
- [16] 匡莹, 仇峰, 杨美华. 枸杞果酒中赭曲霉毒素 A 液相质谱串联法测定[J]. *中国公共卫生*, 2012, 28(11): 1520–1522.
- Kuang Y, Qiu F, Yang MH. Determination of ochratoxin A in wolfberry fruit wine with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Publ Health*, 2012, 28(11): 1520–1522.
- [17] 薛良辰, 刘陆, 郑璇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测中草药中赭曲霉毒素 A[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(10): 297–316.
- Xue LC, Liu L, Zheng X, *et al.* Determination of ochratoxin A in Chinese medicinal plants by UPLC-MS/MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2016, 32(10): 297–316.
- [18] 黄娟, 张晓燕, 刘艳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测蜂花粉中赭曲霉毒素 A 残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(10): 3000–3007.
- Huang J, Zhang XY, Liu Y, *et al.* Determination of ochratoxin A residue in bee pollen by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(10): 3000–3007.
- [19] 陈祥准, 李舟, 黄美珍, 等. 液相色谱-串联质谱法测定宠物食品中赭曲霉毒素 A 和 B[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(2): 267–270.
- Cheng XZ, Li Z, Huang FZ, *et al.* Determination of ochratoxin A ochratoxin B in pet food by liquid chromatography -tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2017, 33(2): 267–270.
- [20] 阎龙宝, 王浩. 液相色谱-质谱联用及时测定葡萄酒中的赭曲霉毒素 A 残留[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(6): 136–138.
- Yan LB, Wang H. Determination ochratoxin A residues in wines by LC-MS/MS [J]. *Food Res Dev*, 2010, 31(6): 136–138.
- [21] 马莉, 李珊, 牛凌梅, 等. 固相萃取-高效液相色谱检测啤酒中着赭曲霉毒素 A[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(8): 1345–1346.
- Ma L, Li S, Niu LM, *et al.* Determination of ochratoxin A in beer by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2007, 17(8): 1345–1346.
- [22] 侯建波, 谢文, 李杰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中赭曲霉毒素 A[J]. *中国酿造*, 2007, 33(5): 146–149.
- Hou JB, Xie W, Li J, *et al.* Determination of ochratoxin A in wine by LC-MS/MS [J]. *Chin Brew*, 2007, 33(5): 146–149.
- [23] 张晓旭, 马丽艳, 杨丽丽, 等. C₁₈ 固相萃取柱-高效液相色谱法测定葡萄干中赭曲霉毒素 A[J]. *分析试验室*, 2012, 31(7): 64–67.
- Zhang XX, Ma LY, Yang LL, *et al.* Determination of ochratoxin A in raisins by SPE-HPLC-FID. [J]. *Chin J Anal Lab*, 2012, 31(7): 64–67.
- [24] Zhang XX, Li JM, Cheng Z, *et al.* High-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for simultaneous detection of ochratoxin A and relative metabolites in *Aspergillus* species and dried vine fruits [J]. *Food Add Contam: Part A*, 2016, 33(8): 1355–1366.
- [25] 孙月, 赵晋铭, 贾雯晴, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法检测粮食中赭曲霉毒素 A[J]. *江苏农业学报*, 2016, 32(6): 1416–1420.
- Sun Y, Zhao JM, Jia WQ, *et al.* Application of solid-phase extraction determination of ochratoxin A in grains by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Jiangsu J Agric Sci*, 2016, 32(6): 1416–1420.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



高何刚, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: ghg0575@163.com