β -环糊精对桔青霉素荧光增强作用研究

陈建彪*

(通标标准技术服务(上海)有限公司, 上海 200233)

摘 要:目的 研究 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)对桔青霉素(citrinin, CIT)荧光的增强效果。**方法** 在乙酸、磷酸和 β -CD 不同浓度下,分别扫描 CIT 的荧光发射光谱,分析其最大发射波长及其荧光强度的变化规律,利用 Benesi-Hildebrand 公式计算分析 CIT 和 β -CD 结合情况。**结果** 乙酸或磷酸提供[H⁺]浓度的大小与 CIT 的荧光强度高低呈正相关性,其次乙酸与 CIT 发生加成反应生成复合物进一步增加 CIT 的荧光强度。CIT 进入 β -CD 的疏水腔后,非辐射能量的损失减少,同时增强 CIT 的刚性平面结构,提高 CIT 的荧光强度。通过 Benesi-Hildebrand 公式计算分析,CIT/ β -CD 是以摩尔比 1:1 形成复合物,该复合物在磷酸体系下结合常数 K 接近于恒定值 200,在乙酸体系下随[H⁺]浓度的增加而减小。**结论** 阐述了 CIT 在多种条件下的荧光特性,为建立 CIT 的荧光测试方法提供理论依据。

关键词: 桔青霉素; β-环糊精; 荧光增强

Study on the enhancement effect of β -cyclodextrin on the fluorescence intensity of citrinin

CHEN Jian-Biao*

(SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd., Shanghai 200223, China)

ABSTRACT: Objective To study the enhancement effect of β -cyclodextrin (β -CD) on the fluorescence of citrinin (CIT). **Methods** The fluorescence emission spectra of CIT were scanned at different concentrations of acetic acid, phosphoric acid and beta-cyclodextrin (β -CD). The maximum emission wavelength and fluorescence intensity of CIT were analyzed. The binding situation of CIT and β -CD was calculated and analyzed by using Benesi-Hildebrand formula. **Results** The concentration of [H+] supplied by acetic acid or phosphoric acid was positively correlated with the fluorescence intensity of CIT, and the addition reaction of acetic acid and CIT further increased the fluorescence intensity of CIT. When CIT entered the hydrophobic cavity of β -CD, the loss of non-radiative energy decreased, and the rigid plane structure of CIT was enhanced to enhance the fluorescence intensity of CIT. According to Benesi-Hildebrand formula calculation and analysis, CIT/ β -CD was a complex with molar ratio of 1:1. The binding constant K of the complex in phosphoric acid system was close to the constant value of 200, and decreased with the increase of [H+] concentration in acetic acid system. **Conclusion** The fluorescence characteristics of CIT under various conditions are described, which provided a theoretical basis for establishing the fluorescence test method of CIT.

KEY WORDS: citrinin; β -cyclodextrin; fluorescence enhancement

^{*}通讯作者: 陈建彪, 硕士, 主要研究方向为食品检测。E-mail: 410071841@qq.com

^{*}Corresponding author: CHEN Jian-Biao, Master, SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd., No 889, Yishan Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: 410071841@qq.com

1 引言

桔青霉素(citrinin, CIT)的化学名为(3R,4S)-4,6-二氢 -8-羟基-3,4,5-三甲基-6-氧-3-氢-2-苯吡-7-羧酸,是由青霉 和红曲霉产生的有毒次生代谢产物 $^{[1,2]}$,通常以 ρ -醌和 o-醌 2 种形式存在(见图 1)。CIT 作为一种肾毒素,常见于食品和饲料,特别是红曲制品 $^{[3,4]}$ 。为了最大限度降低 CIT 对人类健康的威胁,东亚地区以及部分欧洲国家制定了 CIT 在红曲制品中的最大限量标准。我国于 2007 年颁布的 QB/T 2847-2007《功能性红曲米(粉)》轻工业行业标准中,限定功能性红曲米(粉)CIT 含量不得超过 50 μg/kg $^{[5]}$,欧盟 对以红曲发酵大米制成的膳食补充剂中 CIT 的限量为 2000 μg/kg $^{[6]}$ 。

目前 CIT 的分析方法包括薄层层析法、酶联免疫法、 高效液相荧光色谱法以及高效液相色谱串联质谱法等[7-9]。 前两者由于测试成本低,实际检测中被广泛应用,但由于 定量不准且存在一定的假阳性结果而限制其方法的推广。 后两者常用于实验室检测, 串联质谱具有高选择性和痕量 检测能力, 但测试成本高, 在一定程度上限制其应用; 相 对于串联质谱方法, 荧光色谱法测试成本较低, 且测试水 平可达 μg/kg, 广泛应用于食品检测中。CIT 在 333 nm 处 吸收紫外光能量后在 500 nm 处检测到强发射信号, 根据 这一特性建立的高效液相色谱-荧光检测法普遍应用于食 品和红曲制品中的 CIT 残留分析[5,7,9]。现行荧光检测方法 的分离 CIT 流动相易影响 CIT 的荧光强度, 从而影响方法 的检出限。尤其是流动相中的荧光猝灭剂会降低方法的检 测水平, 限制了荧光色谱法的推广和应用。环糊精常用于 荧光增敏剂, 可增强目标物的荧光强度, 提高检测灵敏度, 常用于痕量分析方法[10,11]。

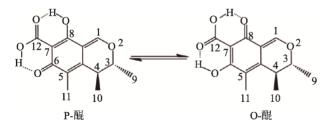


图 1 CIT 结构式 Fig.1 Structural formulas of citrinin

环糊精是一类由多个 α -D-吡喃葡萄糖以 α -1.4 糖苷键连接,形成具有内腔疏水和外部亲水的大环化合物^[12],广泛应用于临床、工业、食品、化妆品和环境检测等领域^[13,14]。最常见的环糊精为 6个吡喃葡萄糖单元构成的 β -CD(见图 2)。 β -CD 的疏水内腔直径约为 7.8 Å,可通过非共价键选择性容纳小分子物质作为客体(分子大小<500 道尔顿)^[15]。早期研究表明, β -CD 的内腔疏水基团可通过疏水键、氢键和范

德华力,与黄曲霉毒素,赭曲霉素 A 和玉米赤霉烯酮等真菌毒素结合,提高毒素的荧光量子产率[11,16,17]。

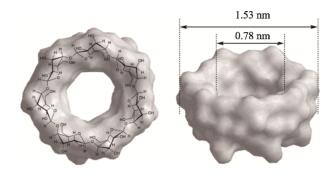


图 2 β-CD 的结构式及结构尺寸 Fig.2 Structural formula and dimensions of β-CD

本实验研究了乙酸、磷酸、 β -CD 对 CIT 荧光强度的 影响,初步阐述了 CIT 的荧光性质,尝试说明了 β -CD 增强 CIT 荧光信号的机制。为建立高灵敏度的 CIT 的高效液相 色谱荧光分析方法提供了理论依据,有助于提高荧光色谱 法监控食品中 CIT 残留的能力,进而减少 CIT 对人体健康的威胁。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

RF-5301PC 型荧光分光光度计(日本岛津公司); FE20K pH计(瑞士梅特勒托利多公司); MillI-Q超纯水仪器 (美国 Millpore 公司); UV-5800(PC)型紫外可见分光光度计 (中国上海元析仪器有限公司)。

β-环糊精(色谱纯, 美国 sigma 公司); CIT(色谱级, 美国 RomerLabs 公司); 乙酸、磷酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 确定 CIT 荧光测试的激发和发射波长

乙腈配制浓度分别为 200 μg/mL、100 ng/mL 的高、低两个级别的 CIT 溶液,高浓度溶液用于扫描 CIT 的紫外吸收光谱(200~400 nm),低浓度溶液用于扫描激发波长为333 nm 时的发射光谱(400~600 nm)。

2.2.2 乙酸、磷酸对 CIT 荧光强度的影响

分别用乙酸、磷酸调节浓度为 3.0×10⁻⁴ mmol/L 的 CIT 水溶液的 pH 值,选取 pH 为 1.5~6.0 范围内的各溶液,以 333 nm 为激发波长扫描其发射光谱,记录最大发射波长及强度。

2.2.3 β-CD 对 CIT 荧光强度的影响

分别在一定的乙酸和磷酸条件下, 测定含有不同浓度的 β-CD(0、1、3、5、7 mmol/L)的 CIT 水溶液的荧光最大发射波长及其发射强度。

本研究假设 CIT 和 β-CD 按照 1:1 摩尔比形成主-客体

复合物, 其结合常数根据 Benesi-Hildebrand 公式计算[11]:

$$\frac{1}{F_i - F_0} = \frac{1}{(F_{\infty} - F_0)K[CD]_i} + \frac{1}{F_{\infty} - F_0}$$

其中 K 为结合常数, F_0 为 CIT 的初始荧光强度, F_i 为加入 β -CD 后 CIT 的荧光强度, $F\infty$ 是 β -CD 浓度无穷大条件下, 结合物的荧光强度, $[CD]_i$ 为溶液中 β -CD 的摩尔浓度。

3 结果与分析

3.1 CIT 溶液荧光测试激发和发射波长的确定

荧光方法中化合物的激发波长通常采用其分子中荧光发射基团的最大紫外吸收波长^[18],因此 CIT 溶液的激发波长由紫外可见分光光度计扫描确图谱确定。由图 3 可知,CIT 的最大紫外发射波长在 333 nm 处。以 333 nm 为激发波长,扫描其发射光谱,结果显示发射光在 500 nm 处由最大发射强度。因此本研究采用 333 nm 激发波长,500 nm 为发射波长,该数据也与先前文献报道一致^[5,7,9]。

3.2 乙酸、磷酸对 CIT 荧光强度的影响

以乙酸、磷酸调节 CIT 水溶液 pH 值, 测定其最大发射波长的荧光强度。以 CIT 水溶液最大发射波长处的荧光强度为纵坐标、以溶液 pH 值为横坐标绘制曲线, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, CIT 水溶液的 pH=6 时, 其荧光强度几乎为零, 随着水溶液 pH 值的降低, CIT 荧光强度呈反 S 型增加, 当 pH 值在 2.5 附近时, CIT 荧光强度随 pH 值减小呈线性增加。这是由于 CIT 的 pKa 值为 2.3, 溶液 pH 值小于 2.3时, 溶液中高浓度的[H⁺]使 CIT 以质子形式存在, 分子结构中的酚羟基、酮基和羧基以分子内氢键形成共轭体系(如图 1), 显著增加共轭双键 π 电子离域程度, 提高 CIT 的荧光量子产率, 增强了荧光强度^[19]。溶液 pH 值大于 2.3 时,

该体系中的[H⁺]浓度逐渐降低,溶液中 CIT 以质子形式存在的比例在减少,导致 CIT 的荧光量子产率也降低,其荧光强度也逐渐变小。当溶液 pH=6.0 时,溶液中 CIT 主要以去质子化形式存在,分子内氢键消失,其自身分子内共轭双键 π 电子离域程度最低,溶液中的 CIT 的荧光量子产率也最小,测试的荧光强度也几乎为零^[19]。

由图 4 可知,溶液 pH < 2.0 时,乙酸溶液的荧光强度 明显大于磷酸溶液的荧光强度,此现象可能是 CIT 在 pH < 2.0 时以 o-醌形式存在,1 号碳原子易与亲核试剂反应,发生 Michael-type 亲核加成(如图 5 所示)。乙酸作为亲核试剂与 CIT 生成分子间氢键,形成闭合的结构环, CIT 的 π 电子的离域程度明显增加,因此提高了 CIT 的量子产率,增加 CIT 的荧光强度 [4,18]。同条件下与乙酸相比,磷酸仅仅提供过量的 [H⁺],使溶液中的 CIT 以质子化形式存在,CIT 的 π 电子离域没有发生变化,因此磷酸溶液测定的 CIT 荧光强度小于乙酸溶液条件下的测得值。

3.3 β-CD 对 CIT 荧光强度的影响

试验分别测定乙酸水溶液 (pH=3.6)、磷酸水溶液 (pH=4.0)条件下,不同浓度 β -CD 溶液(0、1、3、5、7mmol/L) 中 CIT 的荧光发射光谱,测得的发射光谱如图 6 所示。由图 6 可知,CIT 的最大发射波长随着溶液中 β -CD 浓度的增加而减小,CIT 的发射波长产生蓝移。 β -CD 作为荧光增敏剂,改变荧光小分子化合物的荧光强度和发射波长也时有报道 [11]。当 CIT 进入 β -CD 的疏水内腔后,受到范德华力、氢键作用力、 π - π 电子离域和电荷转移等作用的影响,导致 CIT 周围的极性环境明显降低,进而增加了 CIT 基态(S0)的最低振动能级能量和激发态(S1)的最低振动能级能量。由于 S1 的增加幅度(Δ H₁)大于 S0 的增加幅度(Δ H₂),使得 Δ E 增加。由于光能转化可以推算出入降低,即测得的 CIT 的最大发射波长变小,发生蓝移现象 [12,20]。具体蓝移原理示意如图 7 所示。

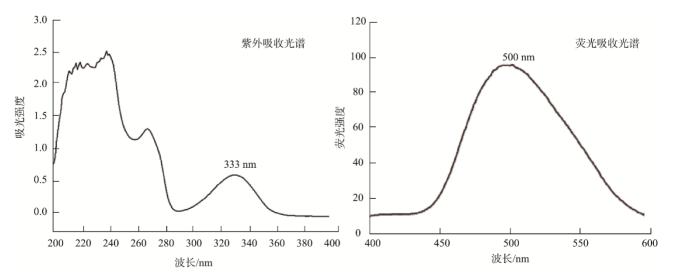


图 3 CIT 溶液的紫外可见光谱和荧光发射光谱

Fig.3 Ultraviolet-visible spectra and fluorescence emission spectra of CIT solutuion

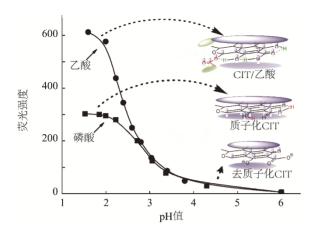


图 4 pH 值对 CIT 荧光强度的影响 Fig.4 Effect of pH value on fluorescence intensity of CIT

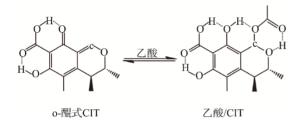


图 5 CIT 与乙酸的加成反应 Fig.5 Addition reaction of CIT with acetic acid

由图 6 还可以得出 CIT 的最大荧光强度随着 β-CD 浓度的增加而增大,其主要原因是 CIT 进入 β-CD 的疏水结构内腔后形成 CIT/β-CD 复合结构,减少部分 CIT 分子的非辐射能量的损失,而此部分能力以发射荧光的形式释放出来,从而增强发射荧光的强度。该现象推断减少的能力损失的途径是振动耦合、内转化以及其他非辐射能,其原理示意图如图 8 所示^[18]。

- a) CIT 受到紫外光照射激发, CIT 吸收的能量一部分通过发射荧光释放, 另外部分能量与周边溶剂分子(如水分子)发生振动耦合, 以热能形式释放。而 CIT 进入 β-CD 疏水腔后, 腔体阻挡了 CIT 分子与周边溶剂分子的作用,减少了溶剂对 CIT 的荧光猝灭作用。
- b) CIT 进入 β-CD 疏水腔后, 其周围微环境的极性下降, 导致第一激发态 S1 和基态 S0 的能级差 S1-S0 增加。 能级差的增加减少了分子内转换, 从而减少以非辐射方式 释放能量, 增加了以辐射方式(发射荧光)释放能量。
- c) CIT 进入 β -CD 疏水腔后,受到范德华力、氢键等作用力的影响,极大降低了 CIT 的旋转自由度,减小以非辐射方式释放能量,同时这些作用力也增加了 CIT 分子平面的刚性结构,扩大了 π 电子的离域程度,增加其量子产率。

试验比较 pH 值在 2.0、3.0 条件下, 乙酸和磷酸对 CIT/β-CD 的荧光强度的影响, 测定结果如图 9 所示。由图 9 可知, 在 pH=2 时测定的荧光强度大于 pH=3 的荧光强度, 该现象是由酸提供[H⁺]浓度所决定, 不论 CIT 是否进入疏水腔, [H⁺]均可以使 CIT 以质子化形式存在。即使 CIT 进入疏水腔后, 其分子中含有的酚羟基、羧基和羰基仍然裸露在疏水腔的端口处, 容易受到[H⁺]的影响, 此推理也与早期报道一致^[21]。

图 9 中显示在磷酸体系下, 2 个 pH 值条件测定的荧光 强度随 β -CD 浓度的增加而增加,其原理同图 8 解释。但在 乙酸体系下,两个 pH 值条件下测定的荧光强度随 β -CD 浓度增加表现出不同现象,在 pH=3.0 时荧光强度变化同磷酸体系下的现象,在 pH=2.0 时荧光强度随 β -CD 浓度增加维持在同一水平。为了尝试推理该现象,本试验采用 Benesi-Hildebrand 公式模型分析了 β -CD 与 CIT 结合成复合物的情况。

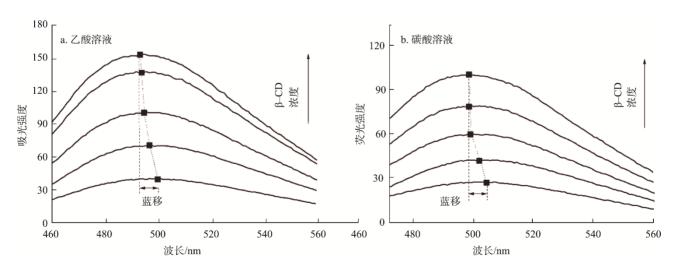


图 6 乙酸和磷酸溶液中不同 β-CD 浓度下 CIT 的荧光发射光谱

Fig. 6 Fluorescence emission spectra of CIT at different concentrations of β -CD in acetic acid and phosphoric acid solutions

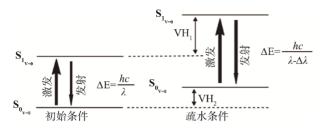


图 7 CIT 发射波长蓝移原理示意图

Fig.7 Schematic diagram of blue shift of CIT emission wavelength

试验分别绘制了乙酸、磷酸体系下不同浓度的 β-CD 的 $1/(F_i-F_0)$ 对 1/[β-CD]曲线(图 10),并由 Benesi-Hildebrand 公式获得的 CIT/β-CD 复合物的结合常数 K(表 1)。由图 10 可知,在乙酸和磷酸体系中, $1/(F_i-F_0)$ 对 1/[β-CD]都具有较好的线性关系,其对应的线性系数见表 1 中 R 值,由此说明在 2 种酸性溶液中,CIT 和 β-CD 是以摩尔比为 1:1 形成复合物的。

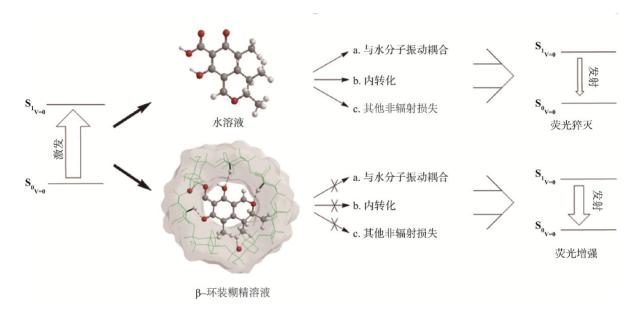


图 8 β-CD 增强 CIT 荧光强度原理示意图 Fig.8 Schematic diagram of fluorescence intensity of CIT enhanced by β-CD

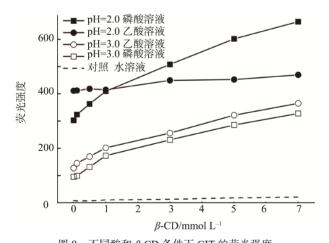


图 9 不同酸和 β-CD 条件下 CIT 的荧光强度 Fig.9 Fluorescence intensity of CIT under different acid and β-CD conditions

图 9 显示 pH=2.0 乙酸体系中,测定荧光强度随 β -CD 浓度增加维持在同一水平下,这与表 1 中同条件下 CIT/ β -CD 结合常数 K 值 112 相一致。该现象是由于乙酸、 β -CD 在同一体系竞争与 CIT 发生作用,并达到一个动态的平衡状态。溶液中部分 CIT 进入疏水腔从而提高荧光发射强度;部分 CIT

与乙酸作用暴露在水环境中, CIT 的 π 键离域程度增加, 同时也受到周围水分子的荧光猝灭; 还有部分游离的 CIT 受到化合物的阻挡(如 CIT 和乙酸结合物、CIT/β-CD)无法进入疏水腔体, 受到环境中水分子的荧光猝灭; 由于 3 种情况处在一个平衡状态,导致测得的荧光强度处相对稳定的状态。此外表 1 中复合物的结合常数 *K* 在乙酸体系下,随着乙酸浓度的增加而下降。其推理可能为如下 2 个原因:

- a) CIT 分子中羰基与乙酸羧基之间发生 Michael-type 亲核加成反应,通过分子间氢键(C=O~H-O, O-H~O)形成乙酸/CIT 复合物^[22]。形成复合物的横截面大于疏水内腔的横截面导致复合物无法进入疏水腔(图 11b)。
- b) 同前一个原因,形成乙酸/CIT 复合物。该复合物中乙酸上的羰基与疏水腔体外部羟基形成氢键,阻止了乙酸/CIT 复合物进入疏水腔内部^[11],此类情况也会阻挡溶液中部分游离的 CIT 分子进入疏水腔,解释了图 8 乙酸条件下 pH=2.0 时荧光强度处相对平稳值的现象(图 11c)。

4 结 论

本文通过扫描乙酸、磷酸和 β -CD不同条件下CIT的

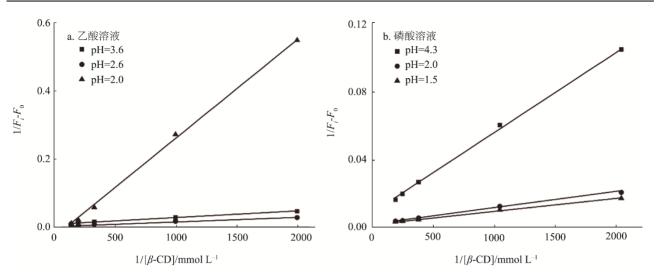


图 10 不同酸性条件下 CIT/β-CD 的 Benesi-Hildebrand 曲线 Fig.10 Benesi-Hildebrand curves of CIT/β-CD under different acidic conditions

, ,

表 1 不同酸性条件下 CIT/β-CD 的 Benesi-Hildebrand 曲线参数
Table 1 Benesi-Hildebrand curve parameters of CIT/β-CD under different acidic conditions

溶液浓质	溶液浓度/(mmol/L)		斜率	截距	r^2	K	$\log K$
	3.33	3.6	2.0×10 ⁻⁵	8.0×10 ⁻³	0.9968	400	2.6020
乙酸	3.3×10^{2}	2.6	1.0×10 ⁻⁵	3.4×10 ⁻³	0.9964	340	2.5314
	2.6×10^{3}	2.0	3.0×10 ⁻⁴	3.4×10 ⁻²	0.9989	112	2.0505
	1.70×10 ⁻¹	4.3	5.0×10 ⁻⁵	9.9×10 ⁻³	0.9988	198	2.2967
磷酸	3.40×10^{1}	2.0	9.0×10 ⁻⁶	1.8×10 ⁻³	0.9968	200	2.3010
	1.72×10^{2}	1.5	8.0×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻³	0.9977	200	2.3010

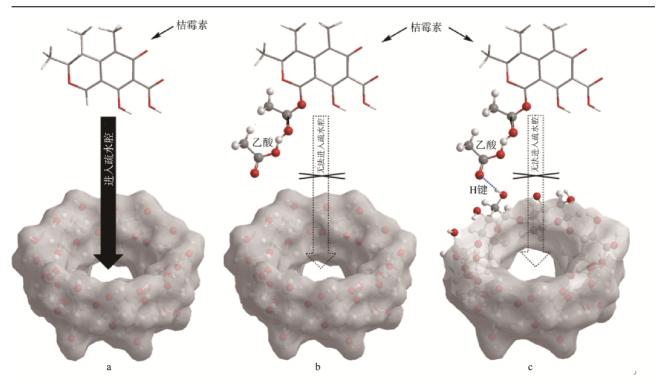


图 11 CIT/ β -CD 的结合常数下降原理示意图 Fig.11 The schematic diagram of CIT/ β -CD binding constant descent

荧光发射光谱,初步阐述了 CIT 的荧光特性。结果表明随着[H[†]]、 β -CD 浓度的增加,CIT 的荧光强度增强。乙酸与CIT 通过亲核加成生成乙酸/CIT 复合物,从而进一步增加CIT 的荧光强度。 β -CD 通过疏水腔对 CIT 的包埋作用,隔离溶剂对CIT 的猝灭,增加CIT 的荧光强度,同时引起CIT 的荧光发射波长蓝移。采用 Benesi-Hildebrand 公式对 CIT 和 β -CD 结合情况分析,证实 CIT/ β -CD 是以摩尔比 1:1 形成复合物。本实验室结论有助于理解 CIT 的荧光特性,为建立 CIT 的荧光分析方法提供理论依据。

参考文献

- Poupko R, Luz Z, Destro R. Carbon-13 NMR of citrinin in the solid state and in solutions [J]. J Phys Chem A, 1997, 101(28): 5097–5102.
- [2] Gupta RC, Srivastava A, Lall R. Veterinary toxicology (third edition) [M]. Pittsburgh: Academic Press, 2018.
- [3] Neme K, Mohammed A. Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as a mitigation strategies a review [J]. Food Control, 2017, 78: 412–425.
- [4] Clark BR, Capon JR, Lacey E, et al. Citrinin revisited: from monomers to dimers and beyond [J]. Org Biomol Chem, 2006, 4(8): 1520–1528.
- [5] QB/T 2847-2007 功能性红曲米(粉)[S]. QB/T 2847-2007 Functional red kojic rice (powder) [S].
- [6] Commission Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of the contaminant citrinin in food supplements based on rice fermented with red yeast monascus purpureus [S].
- [7] GB 5009.222-2016 食品安全国家标准 食品中桔青霉素的测定[S].
 GB 5009.222-2016 National food safety standard-Determination of citrinin in food [S].
- [8] Twarużek M, Błajet-Kosicka A, Kosicki R, et al. Environmental mycology in public health [M]. Pittsburgh: Academic Press, 2015.
- [9] Hartl A, Stenzel W. Development of a method for the determination of citrinin in barley, rye and wheat by solid phase extraction on aminopropyl columns and HPLC-FLD [J]. Mycotoxin Res, 2007, 23(3): 127–131.
- [10] Maragos CM, Appell M, Lippolis V, et al. Use of cyclodextrins as modifiers of fluorescence in the detection of mycotoxins [J]. Food Addit Contam A, 2008, 25(2): 164–171.
- [11] Poór M, Zand A, Szente L, *et al.* Interaction of α and β -zearalenolswith β -cyclodextrins [J]. Molecules, 2017, 22(11): 1910.
- [12] Cozzini P, Ingletto G, Singh R, et al. Mycotoxin detection plays "cops and

- robbers": Cyclodextrin chemosensors as specialized police? [J]. Int J Mol Sci, 2008, 9(12): 2474–2494.
- [13] Valle EM. Cyclodextrins and their uses: A review [J]. Process Biochem, 2004, 39(9): 1033–1046.
- [14] Fenyvesi E, Vikmon M, Szente L. Cyclodextrins in food technology and human nutrition: Benefits and limitations [J]. Crit Rev Food Sci, 2015, 56(12): 191–2004.
- [15] Carrier RL, Miller LA, Ahmed I. The utility of cyclodextrins for enhancing oral bioavailability [J]. J Control Rel, 2007, 123(2): 78–99.
- [16] Poór M, Kunsági-Máté S, Szente L, et al. Interaction of ochratoxin A with quaternary ammoniumbeta-cyclodextrin [J]. Food Chem, 2015, 172(1): 143–149.
- [17] Ramırez-Galicia G, Garduno-Juarez R, Vargas MG. Effect of water molecules on the fluorescence enhancement of aflatoxin B₁ mediated by aflatoxin B₁: Beta-cyclodextrin complexes a theoretical study [J]. Photoch Photobio Sci, 2007, 6(1): 110–118.
- [18] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006. Xu JG, Wang ZB. Fluorsence analysis [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [19] Reinhard H, Zimmerli B. Reversed-phase liquid chromatographic behavior of the mycotoxins citrinin and ochratoxin A [J]. J Chromatogr A, 1999, 862(2): 147–159.
- [20] AmadasiA, Dall'Asta C, Ingletto G, et al. Explaining cyclodextrinmycotoxin interactions using a 'natural' force field [J]. Bioorgan Med Chem, 2007, 15(13): 4585–4594.
- [21] Hergert LA, Escandar GM. Spectrofluorimetric study of the beta-cyclodextrin-ibuprofen complex and determination of ibuprofen in pharmaceutical preparations and serum [J]. Talanta, 2003, 60(23): 235–246
- [22] Han C, Liu Y, Yang Y, et al. Study on fluorescence spectra of molecular association of acetic acid-water [J]. Chinopt Lett, 2009, 7(4): 357–360.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

陈建彪,硕士,主要研究方向为食品 的检测研究。

E-mail: 410071841@qq.com