

# 同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法检测 常见食品样品中15种真菌毒素

栾玉静<sup>1</sup>, 黄健<sup>1</sup>, 王瑞花<sup>1</sup>, 张大伟<sup>2</sup>, 华宇<sup>2</sup>, 周旌<sup>2</sup>, 王芳琳<sup>1\*</sup>

(1. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038; 2. Romer Labs 无锡实验室, 无锡 214101)

**摘要: 目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)测定大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见食品中15种真菌毒素的分析方法。**方法** 样品经乙腈-水-甲酸混合液(79:20:1, V:V:V)溶液提取后, 离心机离心, 上层清液用50%乙腈水溶液1:1稀释, 添加同位素内标后采用HPLC-MS/MS进行检测。**结果** 15种真菌毒素在各自范围内线性关系良好, 相关系数为0.9974~1.0000; 除串珠镰刀菌素(没有内标校正)外, 所有毒素回收率在低、高浓度2个添加水平的回收率为72.09%~136.58%, 相对标准偏(relative standard deviation, RSD)为1.17%~27.41% (n=6), 样品定量限为1~90 μg/kg。**结论** 该方法快速、准确、灵敏、成本低, 适用于大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见食品中15种真菌毒素的检测。

**关键词:** 真菌毒素; 高效液相色谱-串联质谱法; 同位素内标

## Determination of 15 kinds of mycotoxins in common food by isotope internal standard-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LUAN Yu-Jing<sup>1</sup>, HUANG Jian<sup>1</sup>, WANG Rui-Hua<sup>1</sup>, ZHANG Da-Wei<sup>2</sup>, HUA Yu<sup>2</sup>,  
ZHOU Jing<sup>2</sup>, WANG Fang-Lin<sup>1\*</sup>

(1. Physical Evidence Identification Center of Ministry of Public Security, Beijing 100038, China;  
2. Romer Labs Wuxi Laboratory, Wuxi 214101, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 15 mycotoxins in common foods such as rice, flour, corn, bean products, cakes, edible oils, meat products and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile-water-formic acid mixture (79:20:1, V:V:V) solution, and then centrifuged. The supernatant was diluted with 50% acetonitrile water solution at 1:1. After the isotope internal standard was added, HPLC-MS/MS was used for detection. **Results** The linear relationships of the 15 mycotoxins were good within the range of 0.098–625 μg/L, and the correlation coefficients were 0.9974–1.0000. Except for moniliformin (without internal standard correction), the recoveries of all toxins and their recoveries at the low and high addition levels were 72.09%–136.58%, the relative standard deviation was 1.17%–27.41% (n=6), and the limits of quantitation was 1–90 μg/kg. **Conclusion** This method is rapid, accurate, sensitive and cheap, and is suitable for the detection of 15 mycotoxins in common food such as rice, flour, corn, bean products, cakes, edible oils, meat products and fruits.

\*通信作者: 王芳琳, 研究员, 主要研究方向为食品药品检验。E-mail: cindywfl@aliyun.com

\*Corresponding author: WANG Fang-Lin, Professor, Ministry of Public Security Authentication Center for Material Evidence, Beijing 100038, China. E-mail: cindywfl@aliyun.com

**KEY WORDS:** mycotoxins; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; isotopic internal standard

## 0 引言

真菌毒素(mycotoxins)是特定真菌在一定条件下产生的小分子次生代谢产物<sup>[1-2]</sup>, 广泛存在于不同食品中。在已确认化学结构的 400 余种真菌毒素中, 黄曲霉毒素(aflatoxins, AFs)、单端孢霉烯族化合物毒素(trichothecenes, TCTs)、伏马毒素(fumonisin, FBs)、赭曲霉毒素(ochratoxin, OTA)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZON)等 40 余种毒素较为常见, 危害较大<sup>[3]</sup>, 可引起人类和动物的急性或慢性中毒, 部分真菌毒素通过长期摄入能够引发基因突变、畸形以及肿瘤等, 严重危害人类和动物健康<sup>[4-5]</sup>。因此, 世界卫生组织将真菌毒素纳入食品安全体系重点监控项目<sup>[6]</sup>。我国也建立了相应的国家标准来监控这些指标<sup>[7]</sup>。

食品中检测真菌毒素含量的方法主要有酶联免疫法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)<sup>[8]</sup>、液相色谱法(liquid chromatography, LC)<sup>[9-10]</sup>、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[11-12]</sup>等。ELISA 灵敏度较高, 但重复性和专属性较差, 易出现假阳性; 液相色谱法前处理步骤烦琐, 检出限、定量限较高; 高效液相色谱-串联质谱法准确、高效, 灵敏度高, 符合当前食品检测快速高效的要求<sup>[13-14]</sup>。但也存在步骤烦琐, 耗费时间较长等问题, 这也是目前分析工作者致力改进的主要方面。

目前真菌毒素检测的前处理手段主要利用固相分散技术提取<sup>[15]</sup>, MAX 固相萃取小柱净化技术<sup>[16]</sup>等。本研究针对常规真菌毒素繁冗复杂的前处理程序, 尝试利用简单的稀释方法对不同基质样品进行前处理, 并利用同位素内标进行基质校正, 建立高效液相色谱-串联质谱法测定大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见食品中 15 种真菌毒素的方法, 旨在简化前处理步骤, 缩短前处理时间, 降低检测成本, 提高检测效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

Agilent 1290-Sciex QTRAP 5500 高效液相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦公司和美国 SCIEX 公司); Milli-Q 超纯水仪(德国默克密理博公司); BSA2202S-CW 分析天平(德国赛多利斯公司); Pico-17 离心机(美国赛默飞公司); RO500 震荡器(德国格哈特公司)。

### 1.2 试剂

甲醇、乙腈、乙酸、(色谱级)、纯水、乙酸铵(质谱级)(德国默克公司); 15 种液体标准品溶液黄曲霉毒素混标(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、G<sub>1</sub> 和 G<sub>2</sub>)(2.03、0.503、2.02、0.502 μg/mL)、伏马毒素混标(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>)(50.3、50.1 μg/mL)、HT-2 毒素(100.3 μg/mL)、T-2 毒素(100.1 μg/mL)、呕吐毒素(DON)(100.0 μg/mL)、赭曲霉毒素(OTA)(10.05 μg/mL)、展青霉素(patulin, PAT)(100.2 μg/mL)、桔霉素(citrinin, CIT)(100.1 μg/mL)、串珠镰刀菌素(moniliformin, MON)(102.1 μg/mL)、环匹阿尼酸(cyclopiazonic acid, CPA)(100.0 μg/mL)和玉米赤霉烯酮(ZON)(100.0 μg/mL)、14 种同位素内标溶液 U-[<sup>13</sup>C17]-黄曲霉毒素混标(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、G<sub>1</sub> 和 G<sub>2</sub>)(0.506、0.506、0.510、0.501 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C34]-伏马毒素混标(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>)(5.04、5.05 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C22]-HT-2 毒素(25.5 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C24]-T-2 毒素(25.0 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C15]-呕吐毒素(25.0 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C20]-赭曲霉毒素(10.10 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C7]-展青霉素(25.13 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C13]-桔霉素(10.55 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C20]-环匹阿尼酸(10.1 μg/mL)、U-[<sup>13</sup>C18]-玉米赤霉烯酮(25.1 μg/mL)(奥地利 ROMER Labs 公司)。

### 1.3 样品来源

本研究共采用 8 种不同食品基质样本, 其中 6 种基质样品购于欧尚超市无锡荟聚店, 为正常市售产品; 大米和面粉 2 种样品来自于客户送检样品。由于食品类多毒素阳性样品很难找到, 本实验采用样品 FAPAS04384 玉米作为质控样品。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 标准溶液配制

根据仪器工作模式, 标准溶液需要分别配制成正离子和负离子混合标准溶液。

移取适量同位素内标溶液与 12.5 mL 溶剂[正离子毒素内标溶剂为流动相 A-乙腈(90:10, V:V); 负离子毒素内标溶剂为流动相 A]混合均匀, 分别配制成正负内标溶液混标, -20 °C 保存, 有效期为 1 个月。

移取适量各真菌毒素标准溶液, 用乙腈定容至 1 mL, 分别混匀配制成正离子混标储备液和负离子混标储备液; 分别取 200 μL 配制好的混标储备液, 依次用 200 μL 乙腈-水-乙酸溶液(50:50:5, V:V:V)逐级稀释; 取 75 μL 各级稀释好的标品, 分别加入 75 μL 同位素内标混合液, 混合均匀, -20 °C 保存, 有效期为 1 周。具体浓度见表 1。

表1 标准曲线浓度  
Table 1 Standard curve concentration

真菌毒素	标曲浓度/(ng/L)					
	浓度点 1	浓度点 2	浓度点 3	浓度点 4	浓度点 5	浓度点 6
黄曲霉毒素 B <sub>1</sub> (AFB <sub>1</sub> )	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5
U-[ <sup>13</sup> C17]-AFB <sub>1</sub>	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
黄曲霉毒素 B <sub>2</sub> (AFB <sub>2</sub> )	0.098	0.196	0.391	0.781	1.563	3.125
U-[ <sup>13</sup> C17]-AFB <sub>2</sub>	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
黄曲霉毒素 G <sub>1</sub> (AFG <sub>1</sub> )	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5
U-[ <sup>13</sup> C17]-AFG <sub>1</sub>	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
黄曲霉毒素 G <sub>2</sub> (AFG <sub>2</sub> )	0.098	0.196	0.391	0.781	1.563	3.125
U-[ <sup>13</sup> C17]-AFG <sub>2</sub>	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
伏马毒素 B <sub>1</sub> (FB <sub>1</sub> )	19.531	39.063	78.125	156.25	312.5	625
U-[ <sup>13</sup> C34]-FB <sub>1</sub>	100	100	100	100	100	100
伏马毒素 B <sub>2</sub> (FB <sub>2</sub> )	19.531	39.063	78.125	156.25	312.5	625
U-[ <sup>13</sup> C34]-FB <sub>2</sub>	100	100	100	100	100	100
HT-2 毒素	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C22]-HT-2	63	63	63	63	63	63
T-2 毒素	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C24]-T-2	63	63	63	63	63	63
桔霉素(CIT)	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C13]-CIT	50	50	50	50	50	50
赭曲霉毒素 A(OTA)	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5
U-[ <sup>13</sup> C20]-OTA	5	5	5	5	5	5
环匹阿尼酸(CPA)	3.906	7.813	15.625	31.25	62.5	125
U-[ <sup>13</sup> C20]-CPA	50	50	50	50	50	50
串珠镰刀菌烯醇(MON)	1.25	2.5	5	10	20	40
展青霉素(PAT)	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C7]-PAT	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5
呕吐毒素(DON)	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C15]-DON	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5
玉米赤霉烯酮(ZON)	15.625	31.25	62.5	125	250	500
U-[ <sup>13</sup> C18]-ZON	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5

#### 1.4.2 样品前处理

##### (1) 试样制备

将冷藏存储的样品回至室温, 固体颗粒样品需研磨过 20 目筛混合均匀。

##### (2) 提取

称取 25 g(精确至 0.01 g) 研磨样品于 250 mL 三角烧瓶

中, 准确加入 100 mL 乙腈-水-甲酸(79:20:1, V:V:V), 以 180 r/min 振摇 2 h, 后用定性滤纸过滤, 收集滤液于 50 mL 带盖离心管中。

##### (3) 净化

由于常规的净化过程耗时较长, 大大影响实验效率, 本研究采用直接稀释的方法来净化。移取 1 mL 提取液, 并

加入 1 mL 含 5%乙酸的 50:50(V:V)乙腈水溶液稀释, 涡旋 30 s, 再加入 50  $\mu$ L 乙酸混匀, 使溶液含有 5%的乙酸。立即移取 75  $\mu$ L 到 1.7 mL 带盖离心管中, 然后再加入 75  $\mu$ L 内标溶液, 盖上盖子, 然后再涡旋 20 s。以 10000 r/min 离心 3 min, 离心完成后立即移取 120  $\mu$ L 样品溶液到带 250  $\mu$ L 内插管的 2 mL 液相进样瓶中上机检测。

#### 1.4.3 高效液相色谱-串联质谱条件

##### (1) 色谱条件

Waters Atlantis®T3 色谱柱(4.6 mm $\times$ 150 mm, 3  $\mu$ m), 柱温 40  $^{\circ}$ C, 流速 1.0 mL/min; 进样量 10  $\mu$ L; 流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5%乙酸水溶液, 流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5%乙酸的甲醇溶液<sup>[17-18]</sup>。梯度洗脱条件如表 2 所示。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间/min	0	1	14	15	15.1	20
流动相 A	90%	90%	3%	3%	90%	90%
流动相 B	10%	10%	97%	97%	10%	10%

##### (2) 质谱条件

扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 离子源: 电喷雾电离 ESI; 正离子模式电喷雾电压: 5000 V, 离子源温度: 650  $^{\circ}$ C; 负离子模式电喷雾电压: -4500 V, 离子源温度: 600  $^{\circ}$ C; 碰撞气: 中等; Gas1: 55 psi, Gas 2: 65 psi; 气帘气: 30.0 psi; 其他质谱条件见表 3。

表 3 质谱条件

Table 3 Mass spectrometry conditions

分析物	母离子	子离子	保留时间/min	去簇电压/V	入口电压/V	碰撞电压/V	碰撞池出口电压/V
AFG <sub>2</sub>	331.1	245.2*	9.82	120	10	41	20
		189.1		120	10	53	16
AFG <sub>2</sub> 内标	348.1	259.1		120	10	43	20
AFG <sub>1</sub>	329.0	243.1*	10.22	80	10	38	20
		199.1		80	10	59	14
AFG <sub>1</sub> 内标	346.1	212.0		80	10	55	20
AFB <sub>2</sub>	315.1	287.0*	10.68	80	10	35	24
		259.1		80	10	39	20
AFB <sub>2</sub> 内标	332.1	303.1		80	10	39	24
AFB <sub>1</sub>	313.1	285.1*	11.02	80	10	31	22
		241.1		80	10	51	18
AFB <sub>1</sub> 内标	330.1	255.0		80	10	49	20
CIT	251.2	233.2*	11.90	100	10	20	20
		205.2		100	10	34	20
CIT 内标	264.0	246.0		142	10	18	30
FB <sub>1</sub>	722.4	334.4*	12.03	100	10	65	17
		352.2		100	10	61	17
FB <sub>1</sub> 内标	756.2	356.0		100	10	58	9
HT-2	442.2	263.0*	12.28	54	10	18	21
		215.1		54	10	16	18
HT-2 内标	464.1	229.0		54	10	37	12
T-2	484.1	185.0*	13.01	61	10	43	16
		215.0		61	10	42	18
T-2 内标	508.0	229.0		61	10	20	20

表 3(续)

分析物	母离子	子离子	保留时间/min	去簇电压/V	入口电压/V	碰撞电压/V	碰撞池出口电压/V
FB <sub>2</sub>	706.4	336.4*		100	10	61	17
		318.4	13.38	100	10	61	15
FB <sub>2</sub> 内标	740.4	358.3		100	10	51	28
OTA	404.1	239.1*		61	10	31	21
		358.1	13.51	61	10	20	30
OTA 内标	424.1	250.1		61	10	33	22
CPA	337.0	196.0*		110	10	26	25
		182.0	14.15	98	10	24	20
CPA 内标	357	210		110	10	28	26
MON	96.9	41.0*	2.32	-10	-10	-18	-11
PAT	153.0	108.8*		-45	-10	-10	-9
		80.9	6.06	-45	-10	-14	-21
PAT 内标	159.9	115.0		-50	-10	-12	-9
DON	355.1	265.0*		-80	-10	-21	-16
		59.0	8.04	-80	-10	-45	-10
DON 内标	370.1	310.1		-45	-10	-20	-15
ZON	317.1	175.1*		-80	-10	-47	-15
		273.0	14.26	-80	-10	-38	-7
ZON 内标	335.0	185.1		-80	-10	-34	-17

注: \*为定量离子。

## 2 结果与分析

### 2.1 流动相及色谱柱的选择

本研究对①phenomenex Gemini<sup>®</sup>C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm); 流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸水溶液; 流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸的甲醇溶液的组合、②phenomenex Gemini<sup>®</sup>C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm); 流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸水溶液(pH=4.0); 流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸的甲醇溶液的组合以及③Waters Atlantis<sup>®</sup>T3 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 3 μm); 流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸水溶液; 流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸的甲醇溶液的组合进行了比较。由于环匹阿尼酸是一种有机酸, 在常规碳十八柱上有较强的保留, 拖尾情况非常严重。在选用组合③的条件时, 环匹阿尼酸的峰型大为改善, 响

应强度较好, 且保留时间稳定。15 种真菌毒素及同位素内标溶液的总离子流图见图 1、2。

### 2.2 前处理条件优化

目前大部分市售的真菌毒素净化柱主要成分为 N-丙基乙二胺(PSA), 由于离子交换作用会吸附部分目标毒素, 尤其是 FB<sub>1</sub> 和 FB<sub>2</sub>, 导致其回收率较低。为了得到可靠的数据, 需要进行回收率校正, 操作比较烦琐。本研究针对大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见食品采用含 5% 乙酸的 50:50(V:V) 乙腈水溶液稀释, 避免了净化柱对毒素的吸附, 将传统的净化步骤简化, 大大提高了前处理效率。

由于自然界同时存在本研究所包含的多种或全部 15 种真菌毒素的样品不易得到, 本研究采用玉米基质阳性质控样品 FAPAS04384 检验本方法检测效果。依据 FAPAS04384 报告提供的赋值、精密度参数和 Z 值计算公式(1)计算:

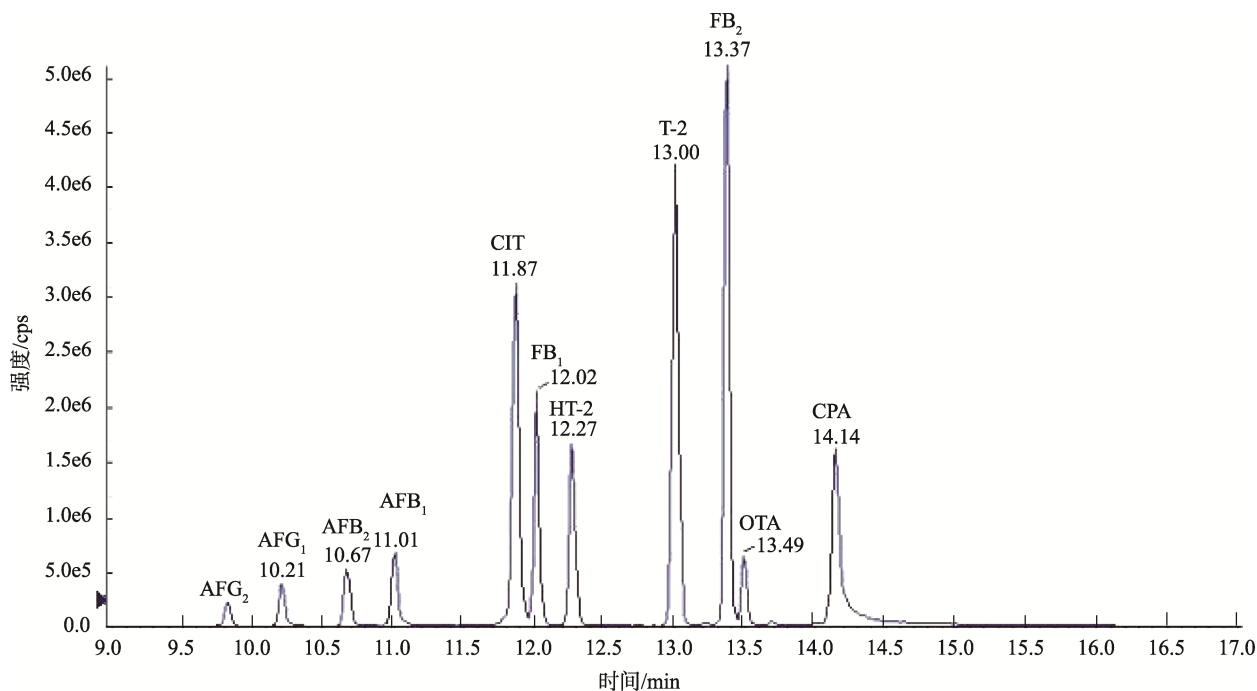


图 1 正离子模式 11 种真菌毒素及同位素内标总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 11 kinds of mycotoxins and isotope internal standards in positive ion mode

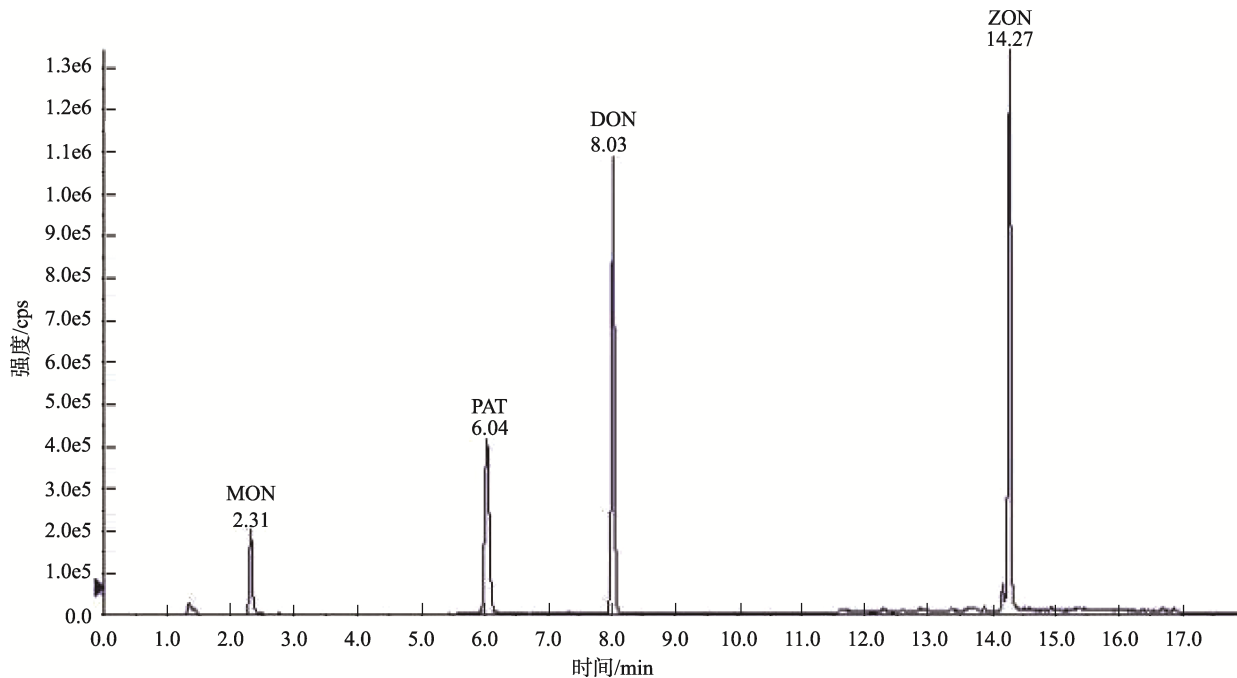


图 2 负离子模式 4 种真菌毒素及同位素内标总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of 4 kinds of mycotoxins and isotope internal standards in negative ion mode

$$Z = (x - x_a) / \sigma_p \quad (1)$$

式中:

- x: 测试值;
- $x_a$ : 赋值;
- $\sigma_p$ : 精密度;

偏差最大的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>, Z 值为 1.5, 能够很好的满足  $|Z| < 2$  的判定规则, 表明该前处理方法来净化上述常见基质样品是完全可行的, 详细数据见表 4。

### 2.3 质谱条件优化

将 15 种真菌毒素及同位素内标分别配制成 20  $\mu\text{g/L}$

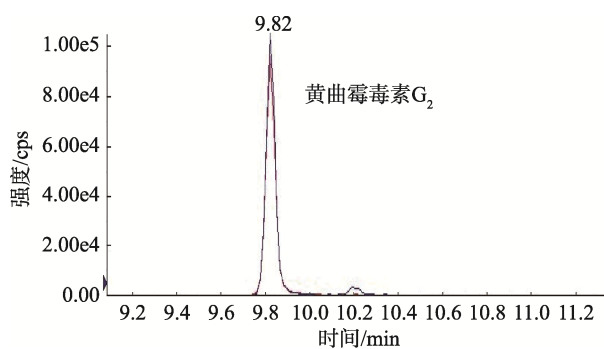
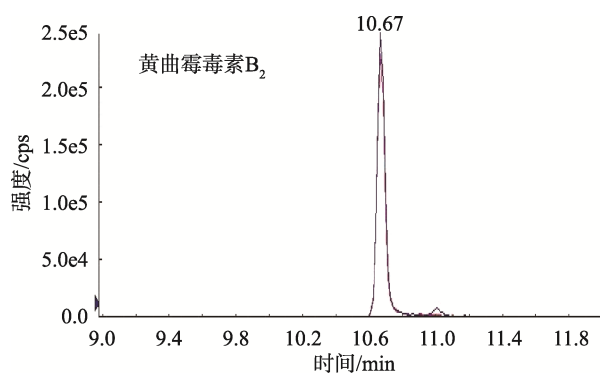
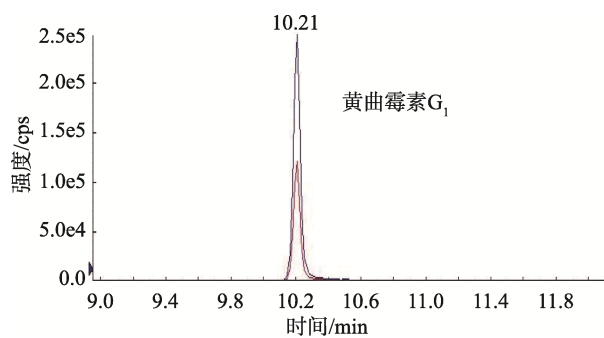
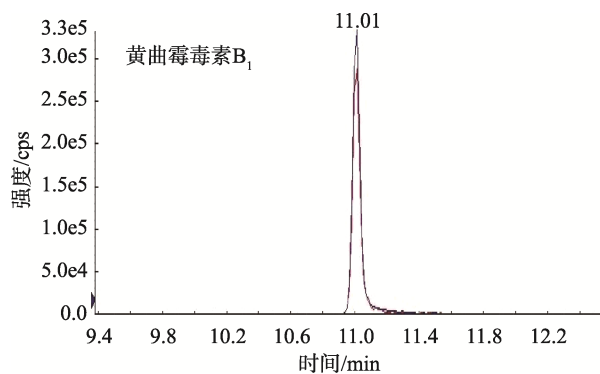
质量浓度的标准溶液,进行流动注射分析,在相应离子模式下进行全扫描选择合适的母离子,然后通过优化去簇电压及碰撞能量选择相对丰度最高的子离子作为定量离子,

其次的作为定性离子。通过优化离子对、去簇电压、碰撞能等条件,得到多反应监测色谱图,从图3~17中可以明显看出质谱条件的优化可以保证良好的峰形和离子丰度。

表4 FAPAS04384 样品报告

Table 4 FAPAS04384 report

分析物	赋值 $x_a$ /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	不确定度 $u$	精密度 $\sigma_p$	测试值 $x$ /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Z 值
AFB <sub>1</sub>	6.13	0.17	1.35	8.16	1.5
DON	859	18	141	928	0.5
ZON	87.3	2.2	19.2	99.2	0.6
OTA	4.82	0.18	1.06	5.46	0.6
FB <sub>1</sub>	457	15	82.3	406	-0.6
FB <sub>2</sub>	316	11	60.2	275	-0.7
FB <sub>1</sub> 、FB <sub>2</sub>	752	22	126	681	-0.6
T-2	172	7	35.8	182	0.3
HT-2	157	5	33.2	144	-0.4
T-2、HT-2	330	10	62.4	326	-0.1

图3 AFG<sub>2</sub> MRM 色谱图Fig.3 MRM chromatogram of AFG<sub>2</sub>图5 AFB<sub>2</sub> MRM 色谱图Fig.5 MRM chromatogram of AFB<sub>2</sub>图4 AFG<sub>1</sub> MRM 色谱图Fig.4 MRM chromatogram of AFG<sub>1</sub>图6 AFB<sub>1</sub> MRM 色谱图Fig.6 MRM chromatogram of AFB<sub>1</sub>

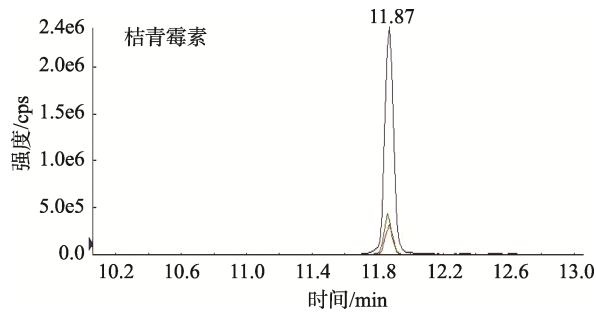


图 7 CIT MRM 色谱图  
Fig.7 MRM chromatogram of CIT

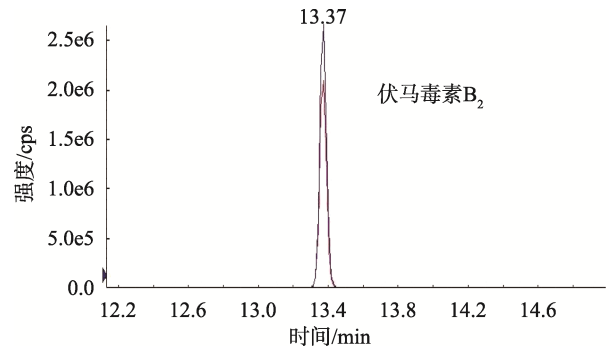


图 11 FB<sub>2</sub> MRM 色谱图  
Fig.11 MRM chromatogram of FB<sub>2</sub>

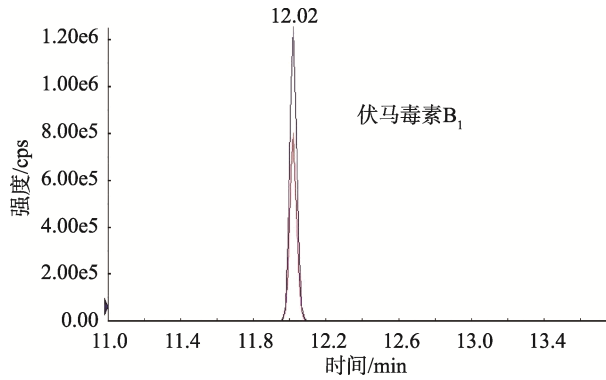


图 8 FB<sub>1</sub> MRM 色谱图  
Fig.8 MRM chromatogram of FB<sub>1</sub>

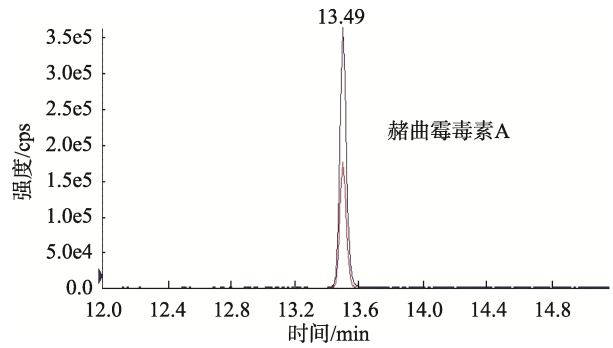


图 12 OTA MRM 色谱图  
Fig.12 MRM chromatogram of OTA

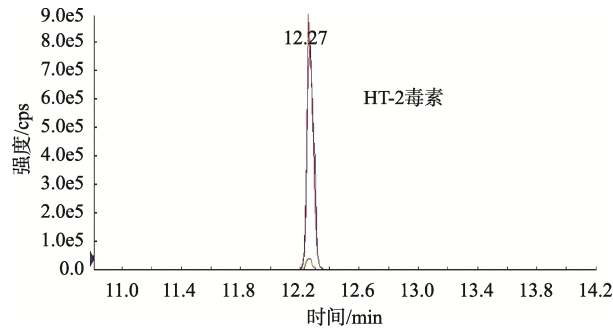


图 9 HT-2 MRM 色谱图  
Fig.9 MRM chromatogram of HT-2

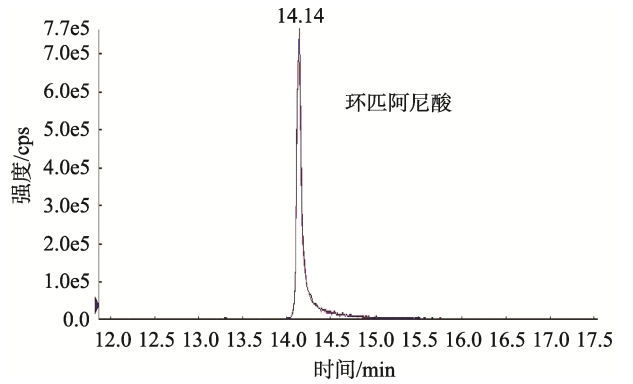


图 13 CPA MRM 色谱图  
Fig.13 MRM chromatogram of CPA

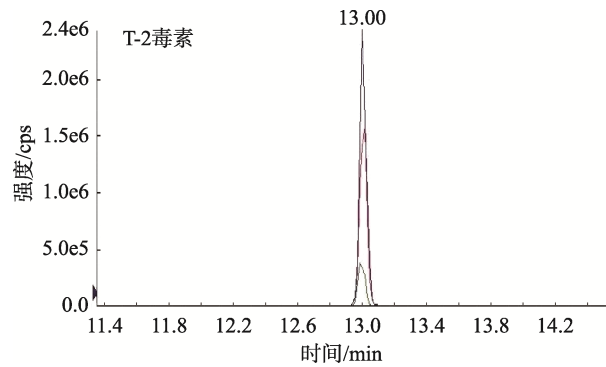


图 10 T-2 MRM 色谱图  
Fig.10 MRM chromatogram of T-2

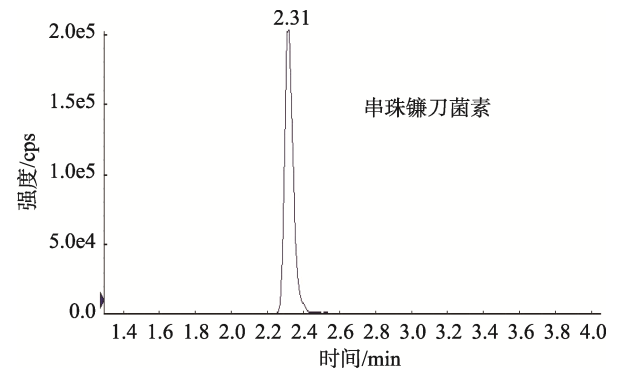


图 14 MON MRM 色谱图  
Fig.14 MRM chromatogram of MON



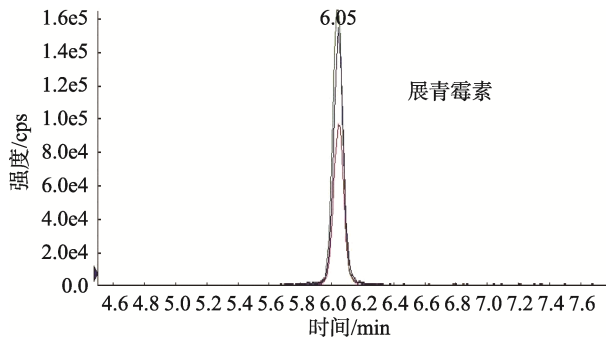


图15 PAT MRM 色谱图  
Fig.15 MRM chromatogram of PAT

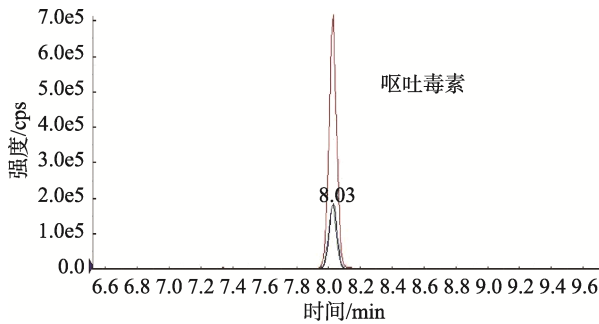


图16 DON MRM 色谱图  
Fig.16 MRM chromatogram of DON

质谱检测时特别是使用电离源时由于离子化效应而产生的影响或干扰<sup>[19-20]</sup>。虽然本研究采用的食品基质相对单一,但只是采用试剂稀释,净化后样品的基质效应还是相当强的,所以需要一种简单易行的方法来降低或抵消基质效应对检测定量的影响。常见的方法是配制基质匹配标准曲线。基质匹配标准曲线配制费时费力,适用性又较差,而同位素内标与目标物有着相同的离子化效应,基本上可以抵消基质效应的干扰。同时考虑到同位素内标价格昂贵,其主要作用是抵消基质干扰对定量的影响,因此在前处理最后添加适量较低浓度的同位素内标,同样可以达到很好的基质效应校正效果。数据对比见表5,绝大多数情况下,内标校正回收率数据明显优于未校正的。

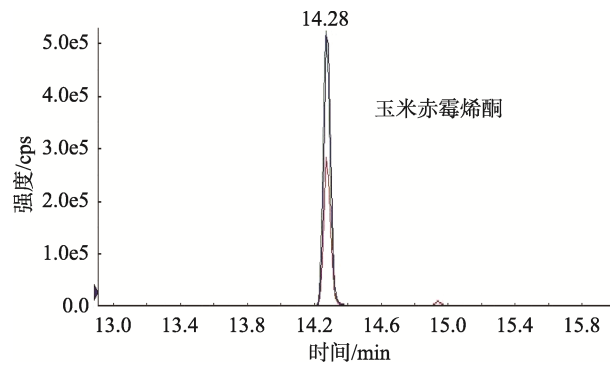


图17 ZON MRM 色谱图  
Fig.17 MRM chromatogram of ZON

## 2.4 基质效应评估

基质效应(离子抑制或离子增强)是指不同样品基质在

表5 未使用内标校正和内标校正回收率数据对比  
Table 5 Recovery comparison with or without internal standard

分析物	大米/%		面粉/%		玉米/%		豆制品/%		食用油/%		糕点/%		肉制品/%		水果/%	
	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正
AFB <sub>1</sub>	95.35	97.47	58.40	100.2	59.41	96.40	79.35	103.6	90.88	100.2	85.06	97.13	76.37	99.35	93.78	99.93
AFB <sub>2</sub>	95.93	97.30	52.99	101.8	44.74	95.27	91.07	99.20	90.93	101.3	91.87	102.8	81.13	102.2	91.40	95.83
AFG <sub>1</sub>	90.18	102.4	62.18	101.5	56.46	98.73	85.58	98.78	88.02	103.1	82.73	99.07	77.28	102.3	85.40	99.03
AFG <sub>2</sub>	88.00	98.50	59.01	107.6	66.93	113.9	91.17	103.8	96.40	106.4	87.30	98.90	76.43	98.40	91.23	103.4
FB <sub>1</sub>	84.60	92.96	52.91	82.45	137.1	94.80	79.46	98.77	79.81	98.40	78.50	94.99	73.62	98.37	84.98	97.15
FB <sub>2</sub>	85.27	90.64	59.31	88.56	108.4	90.49	82.93	94.21	82.66	94.53	80.20	89.25	76.78	94.21	87.46	94.21
HT-2	102.3	109.2	44.10	110.4	69.52	101.2	85.10	102.3	93.15	106.2	90.55	106.2	77.14	105.9	99.18	110.3
T-2	85.18	92.32	39.92	86.59	66.70	90.32	81.08	98.27	83.99	102.0	78.16	98.83	71.91	96.48	83.51	87.41
CIT	108.6	117.9	29.80	112.8	74.40	119.8	98.63	120.7	99.39	117.8	88.48	120.6	83.98	121.6	105.5	121.2
OTA	94.54	84.44	42.80	81.20	88.10	89.26	94.87	85.27	95.79	86.56	91.93	84.41	87.50	89.29	94.90	85.49
CPA	130.5	125.2	118.9	117.3	83.12	115.4	105.9	114.5	106.9	114.0	120.6	120.7	101.8	119.8	110.1	115.7
PAT	84.09	77.95	82.47	84.41	73.55	79.57	72.71	81.69	78.14	81.49	69.64	83.65	63.24	85.76	79.03	83.68
DON	97.10	101.4	141.6	112.2	93.76	102.8	98.43	101.3	99.90	100.1	81.57	104.4	82.96	104.6	81.21	104.3
ZON	127.0	105.5	122.4	103.8	124.0	100.1	129.6	102.0	115.1	101.0	154.8	104.8	131.0	107.6	127.1	112.4

注: 由于 MON 没有使用内标进行校正, 故表中未列出。

2.5 方法的线性范围及检出限

按表 1 配制的系列混合标准工作液进行分析, 以目标分析物面积与对应内标峰面积的比值为纵坐标(Y)、相应目标分析物的质量浓度为横坐标(X,  $\mu\text{g/L}$ )绘制标准曲线, 其线性范

围、回归方程和相关系数( $r^2$ )见表 6。结果表明 15 种真菌毒素在各自的线性范围内呈良好的线性关系。以信噪比为 3( $S/N=3$ )和 10( $S/N=10$ )分别计算检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ), 见表 6~7。

表 6 标准曲线方程、线性范围、相关系数以及空白的检出限和定量限  
Table 6 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of reagent blank

分析物	线性方程	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	$r^2$	LODs/ $(\mu\text{g/kg})$	LOQs/ $(\mu\text{g/kg})$
AFB <sub>1</sub>	$Y=1.04X$	0.391~12.5	0.9998	0.9	3
AFB <sub>2</sub>	$Y=0.753X$	0.098~3.13	0.9999	0.9	3
AFG <sub>1</sub>	$Y=1.14X$	0.391~12.5	0.9998	0.9	3
AFG <sub>2</sub>	$Y=0.785X$	0.098~3.13	0.9997	0.9	3
FB <sub>1</sub>	$Y=0.0295X$	19.5~625	0.9995	8	25
FB <sub>2</sub>	$Y=0.0091X$	19.5~625	0.9997	4.5	15
HT-2	$Y=0.0419X$	15.6~500	0.9974	9	30
T-2	$Y=0.0111X$	15.6~500	1.0000	4.5	15
CIT	$Y=0.049X$	3.91~125	1.0000	8	25
OTA	$Y=0.291X$	0.391~12.5	0.9999	3	10
CPA	$Y=0.0338X$	3.91~125	0.9988	4.5	15
MON	$Y=105000X$	1.25~40	0.9960	0.3	1
PAT	$Y=0.0136X$	15.6~500	1.0000	16	50
DON	$Y=0.0164X$	15.6~500	0.9999	3	10
ZON	$Y=0.0143X$	15.6~500	0.9998	1.3	5

表 7 样品的检出限和定量限  
Table 7 LODs and LOQs of test samples

分析物	大米/ $(\mu\text{g/kg})$		面粉/ $(\mu\text{g/kg})$		玉米/ $(\mu\text{g/kg})$		豆制品/ $(\mu\text{g/kg})$		食用油/ $(\mu\text{g/kg})$		糕点/ $(\mu\text{g/kg})$		肉制品/ $(\mu\text{g/kg})$		水果/ $(\mu\text{g/kg})$	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
AFB <sub>1</sub>	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5
AFB <sub>2</sub>	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5
AFG <sub>1</sub>	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5
AFG <sub>2</sub>	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5
FB <sub>1</sub>	9	30	9	30	4.5	15	9	30	9	30	9	30	9	30	9	30
FB <sub>2</sub>	9	30	9	30	4.5	15	4.5	15	9	30	4.5	15	9	30	9	30
HT-2	18	60	27	90	27	90	27	90	27	90	27	90	18	60	18	60
T-2	9	30	9	30	9	30	9	30	4.5	15	4.5	15	9	30	4.5	15
CIT	9	30	15	50	9	30	9	30	9	30	9	30	9	30	9	30
OTA	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15
CPA	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15	4.5	15
MON	6	20	3	10	9	30	6	20	0.3	1	1.5	5	1.5	5	1.5	5
PAT	24	80	24	80	24	80	24	80	24	80	24	80	24	80	24	80
DON	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5	6	20	6	20	9	30	9	30
ZON	0.3	1	0.3	1	0.3	1	0.6	2	1.5	5	1.5	5	1.5	5	1.5	5

## 2.6 回收率及精密度实验

由于加标实验需要大量的真菌毒素标准溶液,结合仪器检测器的灵敏度(仪器信噪比至少为 10)、毒素限量标准、标准品费用及标准曲线浓度,确定各个毒素加标浓度点见表 8。以空白或低浓度的大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见食品,在低浓度和高浓度 2 个水平下进行加标回收实验,每个水平进行 6 次测定,回收率在 72.09%~136.58%,RSD 为 1.17%~27.41%。检测结果表明本方法对上述基质样品均具有较高的回收率和精密度。(MON 由于没有内标校正,回收率在 59.08%~136.58%,RSD 为 2.28%~27.41%,相对偏大),详见表 8~9。

## 3 结论与讨论

本研究基于溶剂稀释前处理技术建立了一种针对大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等常见基质食品的高效液相色谱串联质谱联用技术同时测定 15 种真菌毒素的方法。样品采用电喷雾多反应监测模式,以同位素内标法进行定量分析,15 种真菌毒素在各自浓度范围内线性良好,相关系数均大于 0.996,检出限为 0.3~27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为 1~90  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以大米、面粉、玉米、豆制品、糕点、食用油、肉制品和水果等 8 种基质分别在低浓度和高浓度 2 个水平下进行加标回收实验,回收率在 72.09%~131.28%,RSD 为 1.17%~18.20%。对基质标准物质进行验证,检测结果均落在证书范围内。本方法可以实现

多种真菌毒素的同时分析检测,具有操作简便、稳定性高、专一性强、成本低等特点,能够满足对食品中 15 中真菌毒素的快速筛查和准确定量。

表 8 样品加标浓度( $n=6$ )  
Table 8 Spike level in samples ( $n=6$ )

分析物	加标浓度/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	
	低浓度	高浓度
AFB <sub>1</sub>	8	32
AFB <sub>2</sub>	2	8
AFG <sub>1</sub>	8	32
AFG <sub>2</sub>	2	8
FB <sub>1</sub>	500	2000
FB <sub>2</sub>	500	2000
HT-2	500	2000
T-2	500	2000
CIT	125	500
OTA	12.5	500
CPA	125	500
MON	125	500
PAT	500	2000
DON	500	2000
ZON	500	2000

表 9 样品加标平均回收率及相对标准偏差  
Table 9 Average recovery and RSDs for samples

分析物	大米				面粉			
	低浓度/%		高浓度/%		低浓度/%		高浓度/%	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
AFB <sub>1</sub>	98.83	4.28	98.67	2.66	105.63	2.42	94.33	4.09
AFB <sub>2</sub>	100.53	8.58	94.40	8.77	107.6	4.99	97.73	7.39
AFG <sub>1</sub>	100.40	2.62	102.08	3.91	106.37	4.69	95.5	4.07
AFG <sub>2</sub>	106.13	7.96	99.80	7.64	112.8	10.61	101.7	4.93
FB <sub>1</sub>	82.24	6.20	102.93	4.58	72.37	8.49	91.6	6.6
FB <sub>2</sub>	84.69	3.74	99.60	3.04	83.04	5.58	95.33	3.73
CIT	115.26	2.98	118.99	2.69	114.49	4.58	109.28	3.25
HT-2	100.43	13.12	105.60	8.54	109.92	14.58	110.53	6.70
T-2	90.24	6.91	94.53	4.23	88.59	3.71	83.87	6.51
OTA	89.59	4.32	81.87	3.58	83.35	8.35	79.89	5.02
CPA	126.06	9.91	114.88	4.53	126.12	7.09	110.93	5.01
MON	136.58	3.69	116.62	7.34	109.03	27.41	113.85	12.28
PAT	77.23	1.83	78.91	2.25	88.21	14.23	79.49	1.80
DON	98.19	2.09	101.47	3.64	99.41	8.91	113.6	4.90
ZON	105.44	4.70	108.13	2.01	105.44	2.19	102.67	1.17

表 9(续) 样品加标平均回收率及相对标准偏差  
Table 9 Average recovery and RSDs for samples

分析物	玉米				豆制品			
	低浓度/%		高浓度/%		低浓度/%		高浓度/%	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
AFB <sub>1</sub>	100.57	7.90	98.92	5.62	102.47	4.46	102.08	5.81
AFB <sub>2</sub>	98.93	8.93	94.93	5.91	101.07	10.34	99.50	5.93
AFG <sub>1</sub>	99.53	5.33	97.25	4.70	97.73	7.11	103.00	4.62
AFG <sub>2</sub>	114.00	12.24	103.80	6.28	112.00	10.28	105.97	10.63
FB <sub>1</sub>	86.99	14.29	107.97	6.17	84.11	5.15	109.07	6.78
FB <sub>2</sub>	88.05	7.69	97.44	4.18	86.88	5.57	104.67	4.33
CIT	118.44	8.48	109.87	6.10	117.78	4.08	118.08	3.17
HT-2	111.20	13.51	92.13	4.80	98.29	11.71	105.20	7.48
T-2	92.37	8.93	92.40	8.39	96.21	7.58	93.07	15.25
OTA	93.17	5.47	84.80	8.22	91.06	7.87	83.89	6.38
CPA	123.69	4.65	108.59	6.38	122.32	2.64	109.17	5.30
MON	73.05	11.28	72.09	22.47	69.44	3.74	67.04	19.83
PAT	79.25	5.19	78.84	1.61	80.21	4.21	81.25	2.60
DON	95.09	4.71	104.93	3.46	96.43	5.35	99.20	4.48
ZON	106.29	5.82	98.93	1.42	105.12	3.98	101.20	3.23

表 9(续) 样品加标平均回收率及相对标准偏差  
Table 9 Average recovery and RSDs for samples

分析物	食用油				糕点			
	低浓度/%		高浓度/%		低浓度/%		高浓度/%	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
AFB <sub>1</sub>	103.50	2.42	98.92	3.14	98.63	6.46	97.08	4.85
AFB <sub>2</sub>	103.20	5.59	100.67	2.81	107.07	5.21	95.20	4.75
AFG <sub>1</sub>	102.20	4.03	102.17	2.31	102.40	4.26	96.83	5.47
AFG <sub>2</sub>	115.47	9.81	104.53	3.87	108.93	12.73	99.73	10.68
FB <sub>1</sub>	86.67	5.99	106.13	2.96	89.39	8.00	100.00	4.98
FB <sub>2</sub>	87.04	3.47	103.33	2.79	85.33	7.35	96.53	4.18
CIT	117.93	2.44	115.31	2.66	119.80	5.05	118.77	2.36
HT-2	102.83	7.43	109.33	7.54	111.31	9.11	100.40	12.08
T-2	98.51	9.06	101.47	3.68	101.65	12.23	96.27	7.75
OTA	85.15	7.91	85.01	5.61	86.02	7.23	80.37	2.76
CPA	121.00	6.08	106.51	2.70	129.17	4.57	107.84	4.73
MON	112.80	12.38	104.78	10.48	63.19	6.41	59.08	13.36
PAT	79.41	3.05	80.31	1.99	81.44	4.27	83.33	1.76
DON	97.44	3.69	98.27	2.27	100.48	6.42	101.73	2.35
ZON	101.39	2.12	99.47	3.40	103.73	2.80	103.33	2.66

表9(续) 样品加标平均回收率及相对标准偏差  
Table 9 Average recovery and RSDs for samples

分析物	肉制品				水果			
	低浓度/%		高浓度/%		低浓度/%		高浓度/%	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
AFB <sub>1</sub>	101.23	6.76	97.00	4.63	98.77	3.32	100.75	4.03
AFB <sub>2</sub>	99.07	8.35	100.27	6.24	96.27	6.14	96.60	6.12
AFG <sub>1</sub>	102.00	6.81	101.42	3.81	97.33	3.60	99.83	2.02
AFG <sub>2</sub>	105.33	9.01	102.17	6.26	116.93	18.20	107.27	8.62
FB <sub>1</sub>	83.89	3.79	106.80	8.80	87.41	3.08	105.07	3.72
FB <sub>2</sub>	90.29	8.26	103.60	4.68	88.59	2.49	104.53	6.47
CIT	119.63	7.14	116.37	2.34	117.22	3.68	118.56	3.98
HT-2	104.80	9.31	105.33	6.82	100.32	16.27	104.13	7.73
T-2	92.05	6.62	97.87	5.80	89.55	9.93	92.40	6.61
OTA	93.41	4.82	84.59	2.91	86.49	8.61	82.88	3.39
CPA	131.28	6.55	112.80	3.44	123.64	9.29	112.37	3.81
MON	85.79	2.28	80.44	19.80	87.39	1.71	78.75	15.28
PAT	82.19	6.21	85.07	2.28	80.48	3.39	84.13	1.52
DON	100.00	4.91	102.93	3.60	100.27	3.64	103.47	3.62
ZON	104.91	3.03	107.73	1.74	111.68	7.68	105.47	2.00

## 参考文献

- [1] STOEV SD. Foodborne mycotoxicoses, risk assessment and underestimated hazard of masked mycotoxins and joint mycotoxin effects or interaction [J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2015, 39(2): 794–809.
- [2] FAN K, XU JJ, JIANG KQ, *et al.* Determination of multiple mycotoxins in paired plasma and urine samples to assess human exposure in Nanjing, China [J]. *Environ Pollut*, 2019, (248): 865–873.
- [3] HIDALGO-RUIZ JL, ROMERO-GONZ LEZ R, VIDALJ LM, *et al.* A rapid method for the determination of mycotoxins in edible vegetable oils by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 288: 22–28.
- [4] ESKOLA M, KOS G, ELLIOTT CT, *et al.* Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25% [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2019. DOI: 10.1080/10408398.2019.1658570
- [5] XENIA P, JORDI OS, SONIA M, *et al.* Survey of mycotoxins in beer and exposure assessment through the consumption of commercially available beer in Lleida, Spain [J]. *Food Sci Technol*, 2018, (92): 87–91.
- [6] IARC. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene [M]. Lyon, France: World Health Organization, 2002.
- [7] 卢素格, 张榕杰, 马青青, 等. 2016—2017年河南省小麦粉中4种交链孢毒素污染情况调查[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(6): 612–615.  
LU SG, ZHANG RJ, MA QQ, *et al.* Investigation on contamination of 4 alternaria toxins in wheat flour in Henan province in 2016-2017 [J]. *Chin J Food Hyg*, 2018, 30(6): 612–615.
- [8] 梁晶晶, 沈丹, 张玉. 酶联免疫法测定婴幼儿配方乳粉中黄曲霉毒素M<sub>1</sub>的方法研究[J]. *中国酿造*, 2016, 35(4): 163–166.  
LIANG JJ, SHEN D, ZHANG Y. Determination of aflatoxin M<sub>1</sub> in infant formula milk powder by ELISA [J]. *China Brew*, 2016, 35(4): 163–166.
- [9] 牛军小, 苏军, 徐晓枫, 等. 免疫亲和柱净化-反相高效液相色谱法检测乳与乳制品中黄曲霉毒素 M<sub>1</sub>[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(7): 940–941.  
NIU JX, SU J, XU XF, *et al.* Detection of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and dairy products by immune affinity column purification-high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(7): 940–941.
- [10] 葛宝坤, 赵孔祥, 王伟, 等. 免疫亲和柱净化-液相色谱-串联质谱法测定中药材中的14种真菌毒素[J]. *色谱*, 2011, 29(6): 495–500.  
GE BK, ZHAO KX, WANG W, *et al.* Determination of 14 mycotoxins in Chinese herbs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with immunoaffinity purification [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(6): 495–500.
- [11] 于晓瑾, 王浩, 杨红梅, 等. 液质法同时测定婴幼儿乳粉中7种有毒及禁用物质残留[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(4): 133–137.  
YU XJ, WANG H, YANG HM, *et al.* Simultaneous determination of seven kinds of toxic and prohibited substances residues in infant milk powder by LC-MS/MS [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(4): 133–137.
- [12] 李文廷, 张瑞雨, 张秀清, 等. 大米中16种真菌毒素同时检测分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(12): 3886–3894.  
LI WT, ZHANG RY, ZHANG XQ, *et al.* Simultaneous detection and analysis of 16 mycotoxins in rice [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 3886–3894.

- 3886–3894.
- [13] ZOLLNER P, MAYER-HELM B. Trace mycotoxin analysis in complex biological and food matrices by liquid chromatography-atmospheric pressure ionisation mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1136(2): 123–169.
- [14] WANG Y, XIAO C, GUO J, *et al.* Development and application of a method for the analysis of 9 mycotoxins in maize by HPLC-MS/MS [J]. *J Food Sci*, 2013, 78(11): 1752–1756.
- [15] SILVA AS, BRITES C, POUCA AV, *et al.* UHPLC-ToF-MS method for determination of multi-mycotoxins in maize: Development and validation [J]. *Curr Res Food Sci*, 2019, 1: 1–7.
- [16] 钱鸣蓉, 吴俐勤, 章虎, 等. 液相色谱-串联质谱法测定牛奶中伏马菌素 FB<sub>1</sub> 和 FB<sub>2</sub> 及其水解代谢物[J]. *分析化学*, 2012, (5): 757–761.  
QIAN MR, WU LQ, ZHANG H, *et al.* Determination of fumonectin FB<sub>1</sub> and FB<sub>2</sub> and their hydrolyzed metabolites in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, (5): 757–761.
- [17] 华宇, 高和杨, 聂兴娜, 等. 同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶及奶粉中黄曲霉毒素 M<sub>1</sub> [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 1978–1984.  
HUA Y, GAO HY, NIE XN, *et al.* Determination of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and milk powder by isotope internal standard-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1978–1984.
- [18] 张大伟, 高和杨, 周旌, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测饲料原料、饲料成品中 18 种真菌毒素含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(22): 5867–5876.
- ZHANG DW, GAO HY, ZHOU J, *et al.* Simultaneous determination of 18 kinds of mycotoxins in feed ingredients and feed products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(22): 5867–5876.
- [19] MICHAEL S, RUDOLF K, RAINER S. Application of an LC-MS/MS based multi-mycotoxin method for the semi-quantitative determination of mycotoxins occurring in different types of food infected by moulds [J]. *Food Chem*, 2010, (119): 408–416.
- [20] XU X, XU XY, HAN M, *et al.* Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2018, (276): 419–426.

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介

栾玉静, 研究员, 主要研究方向为食品药品检验。

E-mail: 18836705@qq.com

王芳琳, 研究员, 主要研究方向为食品药品检验。

E-mail: cindywfl@aliyun.com