

超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法 同时测定药食同源中药材中6种玉米赤霉醇类 真菌毒素

刘 瑜^{1*}, 董宏竺¹, 金 雁¹, 李晓东¹, 张 彤¹, 姜玲玲¹, 于 丽¹, 李志远², 赵余庆³

(1. 沈阳海关技术中心, 沈阳 110016; 2. 上海爱博才思分析仪器贸易有限公司, 北京 100015;

3. 沈阳药科大学中药学院, 沈阳 110016)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法同时测定药食同源中药材中6种玉米赤霉醇类真菌毒素的分析方法。**方法** 样品经乙腈-甲酸-水(80:1:19, V:V:V)提取, MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱净化, Waters BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离, 流动相为乙腈和0.1%甲酸水溶液梯度洗脱, 电喷雾负离子模式电离, 质谱扫描模式为多反应监测-信息关联扫描-增强子离子(multiple response monitoring-information dependent acquisition-enhanced product ion, MRM-IDA-EPI), 外标法定量。**结果** 6种玉米赤霉醇类真菌毒素在0.1~20.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数(*r*)均大于0.994, 平均加标回收率为83.4%~99.7%, 相对标准偏差为2.7%~7.4%, 6种真菌毒素检出限为0.3~0.5 μg/kg。**结论** 本方法应用超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法特有的MRM-IDA-EPI扫描模式, 可同时实现6种玉米赤霉醇类真菌毒素的准确性、定量分析及可疑峰筛查、确证。

关键词: 药食同源中药材; 玉米赤霉醇类真菌毒素; 超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法

Simultaneous determination of 6 kinds of zearalenol mycotoxins in Chinese medicinal materials homologous to medicine and food by ultra performance liquid chromatography-quadrupole ion trap mass spectrometry

LIU Yu^{1*}, DONG Hong-Zhu¹, JIN Yan¹, LI Xiao-Dong¹, ZHANG Tong¹, JIANG Ling-Ling¹,
YU Li¹, LI Zhi-Yuan², ZHAO Yu-Qing³

(1. Shenyang Customs Technology Center, Shenyang 110016, China; 2. Shanghai AB Sciex Analytical Instrument Trading Co., Ltd., Shanghai 100015, China; 3. College of Traditional Chinese Medicine, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 6 kinds of zearalenol mycotoxins in Chinese medicinal materials homologous to medicine and food by ultra high performance liquid chromatography quadrupole tandem ion trap composite mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0867)

Fund: Supported by the Liaoning Provincial Natural Science Foundation Guidance Program Project (2019-ZD-0867)

*通信作者: 刘瑜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: liuyu-0117@163.com

*Corresponding author: LIU Yu, Senior Engineer, Shenyang Customs District, No.106, Dong Binhe Road, Shenhe District, Shenyang 110016, China. E-mail: liuyu-0117@163.com

acetonitrile and formic acid and water (80:1:19, *V:V:V*), purified by MLJ-1 purification of solid phase extraction column with multiple matrix adsorption, and separated with C₁₈ chromatographic column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) for gradient elution using acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution as mobile phase, ionized by electrospray negative ion mode, detected by multiple response monitoring-information dependent acquisition-enhanced product ion (MRM-IDA-EPI) mass spectrum scanning mode and quantified by external standard method. **Results** The linear relationships of 6 kinds of zearalenol mycotoxins were good in the range of 0.1–20.0 ng/mL, and the correlation coefficients (*r*) were greater than 0.994. The average recoveries were 83.4%–99.7%, the relative standard deviations were 2.7%–7.4%, and the detection limits of 6 kinds of mycotoxins were 0.3–0.5 μg/kg. **Conclusion** The MRM-IDA-EPI scanning mode of ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem ion trap composite mass spectrometry is used to realize the accurate qualitative and quantitative analysis of 6 kinds of zearalenol mycotoxins and the screening and confirmation of suspicious peaks.

KEY WORDS: Chinese medicinal materials homologous to medicine and food; zearalenol mycotoxins; ultra performance liquid chromatography-quadrupole ion trap mass spectrometry

0 引言

人参、西洋参、枸杞子等药食同源性中药材日常多用于保健、药用。近年来药食同源性中药材在重视疗效的同时,其安全性也受到广泛关注。由于中药材在种植、加工、储藏及运输等过程中,若处理不当,易受真菌毒素污染而导致真菌毒素残留,因而对中药材及其产品的质量和安全性产生影响,严重威胁消费者的身体健康和生命安全。真菌毒素的毒性包括肝毒性、肾毒性、神经毒性和震颤毒性等,其中某些真菌毒素具有强致癌性。真菌毒素对机体的危害虽然不表现出急性毒性,但在体内的蓄积性较强,对肝肾功能损害较大,通过食物链传递会对人体健康造成很大危害。由于药食同源中药材品种较多,受真菌毒素污染情况各异,因此药食同源中药材质量受真菌毒素的污染和残留水平的影响也差异较大^[1–4]。

随着对真菌毒素风险认识的不断深入,许多国家都对真菌毒素的残留量进行了强制性规定。GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》规定了真菌毒素的限量要求。玉米赤霉醇类真菌毒素是一类能让植物得病的真菌毒素,小麦、水稻、玉米等谷物制品中较易污染此类真菌毒素,目前,玉米赤霉醇类真菌毒素检测方法的研究多在谷类、农产品等食品领域^[5–9],在药食同源中药材中研究较少,国家、行业标准也都是针对食品、谷物、饲料等样品基质。然而药食同源中药材生长过程环境与谷物相近,真菌毒素污染引起的霉变对药食同源中药材及其制品质量与安全性产生很大影响,因此本研究通过建立玉米赤霉醇类真菌毒素的检测方法,从而使药食同源中药材中真菌毒素得到有效控制。

目前,玉米赤霉醇类真菌毒素的定量检测方法主要是高效液相色谱法(high performance liquid chromatography,

HPLC)^[10–14]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[15–20]等。HPLC 检测方法普遍存在定性准确度低,定量灵敏度低,且一次只能定性和定量分析一种或一类真菌毒素,无法满足同时检测实际样品中多种痕量真菌毒素的需求。LC-MS/MS 与 HPLC 相比,定性更加准确,但两者都是针对目标化合物的检测,需要同时与标准溶液进行对照,并且仍然会出现假阳性样品的检出,无法实现化合物的确证和未知峰的筛查。本研究利用超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法特有的多反应监测-信息关联扫描-增强离子(multiple response monitoring-information dependent acquisition-enhanced product ion, MRM-IDA-EPI)扫描模式进行数据采集,同时实现药食同源中药材中 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的准确定性、定量分析及可疑峰筛查、确证,以期药食同源中药材的真菌毒素监测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AB Sciex QTrap 6500 四极杆串联离子阱质谱仪(美国 AB 公司); LC-30A 超高效液相色谱仪(日本岛津公司); BSA220 电子分析天平(德国赛多利斯公司); Z323K 高速离心机(德国 HERMLE 公司); SR-1 强力振荡器(日本 Taitec 公司); EVA50 样品浓缩仪(北京普利泰科公司); XW-80A 混匀器(上海沪西分析仪器有限公司); Milli-Q 纯水机(美国 Millipore 公司); 0.22 μm 微孔滤膜(北京迪马公司)。

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯,北京迪马公司); 无水乙酸钠、无水硫酸镁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱(0.4 g, 2.5 mL, 北京六角体科技发展有限公司)。

玉米赤霉酮、玉米赤霉烯酮、 α -玉米赤霉醇、 β -玉米赤

霉醇、 α -玉米赤霉烯醇、 β -玉米赤霉烯醇标准品(纯度 100 $\mu\text{g/mL}$, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

人参、西洋参、肉豆蔻、金银花、枸杞子、山楂、菊花等药食源性中药材均购自药房。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

准确称取 2 g 样品(精确到 0.01 g), 转移至 10 mL 离心管中, 加入冷冻后的乙腈-甲酸-水(80:1:19, $V:V:V$)溶液 10 mL, 振荡提取 10 min, 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1, $m:m$) 3.0 g, 再至振荡器上振荡 3 min, 8000 r/min 离心 10 min, 将 0.22 μm 微孔滤膜连接到多重基质吸附型固相萃取柱的出口端, 精密吸取 5 mL 上清液加载到上述萃取柱, 收集洗脱液经样品浓缩仪浓缩至近干, 加入乙腈-甲酸-水(80:1:19, $V:V:V$)溶液定容至 1.0 mL, 待测。

1.2.2 仪器条件

(1)色谱条件

Waters BEH C_{18} 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm), 柱温: 38 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 5 μL , 流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为乙腈, 梯度洗脱程序: 0~1 min, 40% A; 1~9 min, 40%~0% A; 9~12 min, 0%~40% A; 流速: 0.3 mL/min。

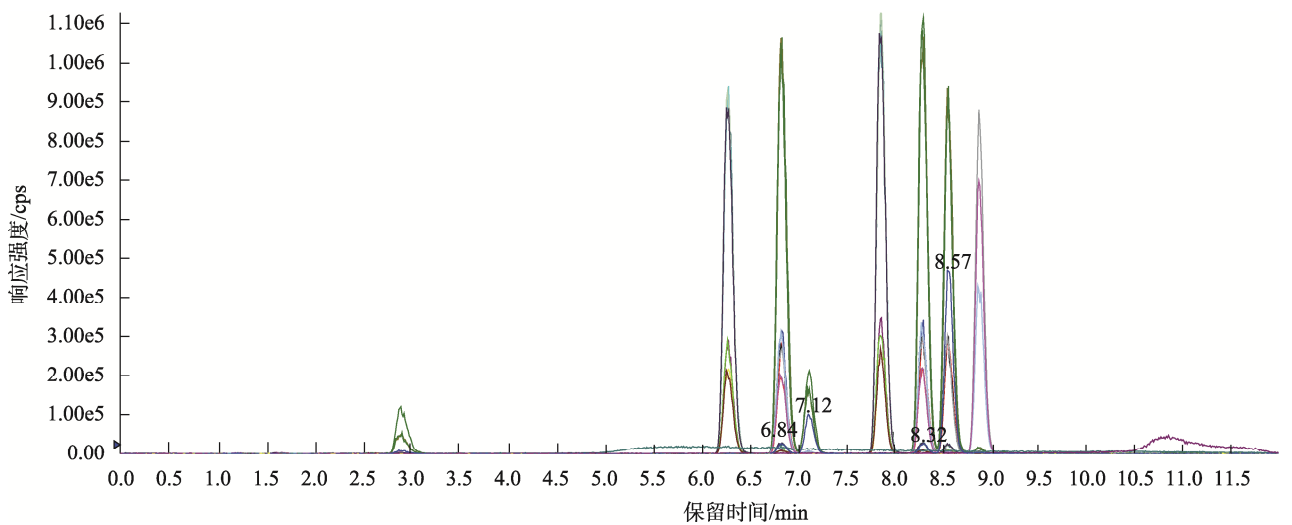
(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源负离子(electron spray ionization, ESI-); 电喷雾电压: -4500 V; 雾化气压力: 50 psi; 辅助加热气压力: 60 psi; 气帘气压力: 35 psi; 离子源温度: 500 $^{\circ}\text{C}$; 入口电压: -8 V; 碰撞室出口电压: -10 V; 检测模式: MRM-IDA-EPI。所测定的 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的保留时间及质谱参数见表 1, 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的总离子流图见图 1。

表 1 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的质谱参数
Table 1 Mass spectrum parameters of 6 kinds of zearalenol mycotoxins

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V
玉米赤霉酮	8.56	319.1	275.2* 205.0	-112	-26 -32
玉米赤霉烯酮	8.88	317.1	175.0* 273.1	-112	-31 -26
α -玉米赤霉醇	7.86	321.1	277.1* 303.1	-112	-29 -28
β -玉米赤霉醇	6.29	321.1	277.1* 303.1	-112	-29 -28
α -玉米赤霉烯醇	8.29	319.1	301.1* 160.1	-110	-29 -30
β -玉米赤霉烯醇	6.83	319.1	301.1* 160.1	-110	-29 -30

注: *定量离子。



注: 从左到右依次为 β -玉米赤霉醇、 β -玉米赤霉烯醇、 α -玉米赤霉醇、 α -玉米赤霉烯醇、玉米赤霉酮、玉米赤霉烯醇。

图 1 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的总离子流图
Fig.1 Total ion chromatograms of 6 kinds of zearalenol mycotoxins

2 结果与分析

2.1 前处理方法优化

2.1.1 提取溶剂的选择

比较了不同比例乙腈-水溶液、甲醇-水溶液溶剂体系的提取效率,结果表明绝大多数化合物在乙腈中比在甲醇中的提取回收率高,乙腈与水的比例为 80:20 (V:V)时,各化合物的回收率均大于 80%,因此选择乙腈-水溶液(80:20, V:V)作为提取溶剂,在提取溶剂中加入 1%甲酸,增加了大多数化合物的提取效率,故最终选定的提取溶剂为乙腈-甲酸-水(80:1:19, V:V:V)。不同提取溶剂提取效率比较见表 2。

2.1.2 净化方式的选择

比较了 MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱、HLB 固相萃取柱、QuEChERS 方法 3 种不同方式净化效果,通过对 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素回收率的测定来确定样品净化的最佳条件。结果表明,由于 HLB 固相萃取柱为吸附型净化方式,净化过程包括吸附和解吸附过程,净化后检测本底低,但各化合物回收率较低。MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱和 QuEChERS 方法为通过型净化方式,对杂质的净化效果不如 HLB 固相萃取柱,但回收率较高,而 MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱各化合物回收率稍高于 QuEChERS 方法,并且 MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱的净化方式操作更加简单,因此最终选择 MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱的净化方式。不同净化方式回收率结果见表 2。

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 流动相的选择

分别采用乙腈-水、甲醇-水的流动相体系,考察各化合物的色谱行为,发现对于不加样品基质的标准溶液,无论是乙腈-水还是甲醇-水作为流动相,各化合物的保留时间和响应值差距不大,但对于基质加标溶液、药食同源中药材样品

溶液在甲醇-水作流动相时,保留时间明显后移,说明样品的基质效应在甲醇中更为显著,因此选择乙腈-水的流动相体系,并加入 0.1%的甲酸,以增加各化合物的离子化效率,提高检测灵敏度,故确定流动相体系组成为乙腈-0.1%的甲酸水溶液。

2.2.2 质谱条件的优化

将 0.5 μg/mL 的标准溶液通过针泵进样方式,找到各化合物的母离子、子离子,优化去簇电压(declustering potential, DP)、碰撞气能量(collision energy, CE)等质谱参数,建立 MRM 方法;切换到 EPI 模式,在不同碰撞能量下,采集各化合物的二级全扫描质谱图;添加 IDA 阈值,建立 MRM-IDA-EPI 方法。

2.3 线性范围及检出限

采用基质加标的方法绘制标准曲线,外标法定量,配制质量浓度分别为 0.1、0.2、0.5、2.0、5.0、20.0 ng/mL 的 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的混合标准溶液,质量浓度(X, ng/mL)为横坐标,峰面积 Y 为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,6 种玉米赤霉醇类真菌毒素在 0.1~20.0 ng/mL 范围内均呈现良好的线性关系,相关系数(r)均大于 0.994,见表 3。依据信噪比 S/N=3 计算方法的检出限,信噪比 S/N=10 计算方法的定量限,6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的检出限为 0.3~0.5 μg/kg,定量限为 1.0~1.5 μg/kg。本方法的线性关系、检出限、定量限均满足检测要求。

2.4 回收率及精密度

向金银花空白样品中分别添加 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的混合标准溶液,制成模拟加标样品,添加浓度分别为 1.0、2.0、10.0 μg/kg,每个浓度水平测定 6 次,按上述方法检测,计算回收率和 RSDs。结果表明,金银花样品中 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素平均回收率为 83.4%~99.7%,相对标准偏差为 2.7%~7.4%,见表 3。本方法具有回收率高,精密度好的优点。

表 2 6 种真菌毒素不同前处理方法的回收率(%)
Table 2 Recoveries of 6 kinds of mycotoxins by different pretreatment methods (%)

化合物	不同提取溶剂回收率/相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs)				不同净化方式回收率/RSDs		
	乙腈-水 (80:20, V:V)	甲醇-水 (80:20, V:V)	乙腈-水 (70:30, V:V)	乙腈-甲酸-水 (80:1:19, V:V:V)	HLB 固相萃 取柱	MLJ-1 多重基质吸附 型固相萃取柱	QuEChERS 净化
玉米赤霉酮	95.8/6.3	80.6/5.1	90.3/4.4	98.6/3.3	71.1/4.6	104.2/3.5	87.2/4.5
玉米赤霉烯酮	96.2/5.1	83.4/4.7	89.2/6.2	96.7/4.5	76.7/4.3	101.9/4.1	87.0/3.7
α-玉米赤霉醇	83.6/3.2	77.6/3.3	79.8/4.3	88.1/2.6	53.0/3.8	82.6/5.2	65.8/4.6
β-玉米赤霉醇	86.7/4.7	75.4/6.6	72.8/5.7	84.3/3.9	48.4/6.3	85.6/4.3	97.1/2.3
α-玉米赤霉烯醇	91.9/2.6	80.3/4.5	85.5/3.9	92.5/5.5	60.4/5.9	94.2/3.7	72.2/3.7
β-玉米赤霉烯醇	90.7/3.8	73.7/4.1	88.4/4.2	93.2/1.8	58.3/6.6	93.8/3.2	80.9/4.6

表 3 方法学验证数据
Table 3 Methodology validation data

化合物	线性方程	平均回收率/%	RSDs/%
玉米赤霉酮	$Y=7.38\times10^3X+6.43\times10^4$	99.7	4.6
玉米赤霉烯酮	$Y=5.82\times10^3X+4.39\times10^4$	98.9	2.7
α -玉米赤霉醇	$Y=5.58\times10^3X+2.68\times10^4$	83.4	3.9
β -玉米赤霉醇	$Y=7.16\times10^3X-3.54\times10^4$	86.3	6.6
α -玉米赤霉烯醇	$Y=3.85\times10^3X+4.26\times10^4$	94.6	6.8
β -玉米赤霉烯醇	$Y=5.57\times10^3X+1.22\times10^4$	93.1	7.4

2.5 实际样品检测

应用上述实验方法, 对市售的人参、西洋参、肉豆蔻、金银花、枸杞子、山楂、菊花等 30 余批次样品进行检测, 均未检出玉米赤霉醇类真菌毒素。

3 结论与讨论

本研究采用乙腈-甲酸-水(80:1:19, *V:V:V*)溶液提取, MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱净化, UPLC-MS/MS 仪器分析方法, 建立了药食同源中药材中 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素的定性、定量检测方法。在前处理方法中采用新型多重基质吸附型固相萃取柱净化, 既可较好地去除样品中杂质, 又可得到各化合物较好的回收率, 并且操作非常简单、重复性好。在仪器分析方法的选择上, 采用 MRM-IDA-EPI 的扫描模式, 在四极杆质谱 MRM 扫描模式基础上, 结合离子阱质谱特有的 EPI 扫描模式, 得到化合物的二级全扫描质谱图, 通过谱库检索、比对功能, 实现对色谱图中未知峰的筛查及可疑峰的确证。该方法应用于实验室日常检测, 与传统的高效液相色谱法和液相色谱-串联质谱法比较, 可极大地提高检测结果的准确性和检测效率, 对于发现样品中的未知组分提供了新的思路。

参考文献

[1] 范楷, 祭芳, 徐剑宏, 等. 长三角地区市场常见农产品中 40 种真菌毒素的污染状况和特征分析[J]. 中国农业科学, 2021, 54(13): 2870–2884.
FAN K, JI F, XU JH, *et al.* Pollution status and characteristics of 40 mycotoxins in common agricultural products in the Yangtze River Delta [J]. China Agric Sci, 2021, 54(13): 2870–2884.

[2] 李宇宇, 贾玉山, 格根图, 等. 饲用草产品主要真菌毒素污染检测、风险评估与控制研究进展[J]. 草业学报, 2021, 30(4): 191–204.
LI YY, JIA YS, GE GT, *et al.* Research progress on pollution detection, risk assessment and control of main mycotoxins in forage grass products [J]. J Grassland Ind, 2021, 30(4): 191–204.

[3] 苏红梅, 滕安然, 李力. 谷物和饲料中真菌毒素的危害、降解及其检测技术[J]. 福建轻纺, 2021, (2): 18–23.
SU HM, TENG ANR, LI L. Degradation and detection technology of mycotoxins in cereals and feeds [J]. Fujian Light Text, 2021, (2): 18–23.

[4] 刘震营, 张永清. 中药材黄曲霉毒素污染与防控[J]. 山东中医药大学学报, 2021, 45(4): 547–553.
LIU ZY, ZHANG YQ. Aflatoxin pollution and prevention and control of traditional Chinese medicine [J]. J Shandong Univ Tradit Chin Med, 2021, 45(4): 547–553.

[5] DENG Y, WU QH, WU WD, *et al.* New determination methods, toxic mechanisms, and control strategies (Preface to the special issue of food and chemical toxicology on the outcomes of mycotoxins in food) [J]. Food Chem Toxicol, 2021, 155: 112436–112436.

[6] ALMUTAIRI M, ALSALEEM T, JEPERELL H, *et al.* Determination of inorganic arsenic, heavy metals, pesticides and mycotoxins in indian rice (*Oryza sativa*) and a probabilistic dietary risk assessment for the population of Saudi arabia [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2021, 1: 104986.

[7] MA S, PAN LG, YOU TY. *et al.* g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites as adsorbents analyzed by UPLC-MS/MS for highly sensitive simultaneous determination of 27 mycotoxins in maize: Aiming at increasing purification efficiency and reducing time [J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(16): 4874–4882.

[8] 宁欣, 王炼, 王希希, 等. 高效液相色谱-串联质谱内标法测定动物源性食品中玉米赤霉烯酮及其代谢产物[J]. 化学分析计量, 2021, 30(1): 35–40.
NING X, WANG L, WANG XX, *et al.* Determination of zearalenone and its metabolites in animal derived foods by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Stoichiometry, 2021, 30(1): 35–40.

[9] 孙雪, 郝存显, 唐彬彬, 等. 复合免疫亲和柱净化-液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中 6 种黄曲霉毒素和 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素残留量[J]. 分析化学, 2016, 44(6): 970–978.
SUN X, CHI CX, TANG BB, *et al.* Determination of six aflatoxins and six zearalenol mycotoxins residues in animal derived foods by composite immunoaffinity column purification liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2016, 44(6): 970–978.

[10] 申红红, 杨美华, 欧阳臻. 高效液相色谱-二极管阵列检测器同时测定中药中玉米赤霉烯酮和 α -玉米赤霉烯醇[J]. 中华中医药杂志, 2012, 27(5):1261–1265.
SHEN HH, YANG MH, OU YZ. Simultaneous determination of zearalenone and zearalenone in traditional Chinese medicine by HPLC with diode array detector α -zearalenol [J]. Chin J Tradit Chin Med, 2012,

- 27(5): 1261–1265.
- [11] 曹红云, 刘开庆, 游燕, 等. HPLC 柱后光衍生法测定珠子参中两类真菌毒素残留量[J]. 中国现代中药, 2017, 19(8): 1136–1139.
- CAO HY, LIU KQ, YOU Y, *et al.* Determination of two kinds of mycotoxins residues in *Panax japonicus* by HPLC post column light derivatization [J]. *Chin Mod Tradit Med*, 2017, 19(8): 1136–1139.
- [12] 刘栓, 冯梦雨, 李晓敏, 等. 高准确度液相色谱-同位素稀释质谱定值技术测定玉米粉中多种真菌毒素[J]. 分析化学, 2021, 49(4): 546–557.
- LIU S, FENG MY, LI XM, *et al.* Determination of multiple mycotoxins in corn flour by high accuracy liquid chromatography isotope dilution mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2021, 49 (4): 546–557.
- [13] 龚珊, 党献民, 任正东, 等. C₁₈ 固相萃取柱净化-超高效液相色谱法检测谷物中玉米赤霉烯酮[J]. 粮食与饲料工业, 2015, (6): 60–62.
- GONG S, DANG XM, REN ZD, *et al.* Determination of zearalenone in cereals by C₁₈ solid phase extraction column purification and ultra high performance liquid chromatography [J]. *Cere Feed Ind*, 2015, (6): 60–62.
- [14] 游丽娜, 李贤良, 郗存显, 等. 免疫亲和柱净化-高效液相色谱法同时检测鸡蛋中 6 种玉米赤霉醇类化合物残留量[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1021–1025.
- YOU LN, LI XL, XI CX, *et al.* Simultaneous determination of 6 zearalenols residues in eggs by immunoaffinity column purification and high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(10): 1021–1025.
- [15] 王少敏, 黄晓静, 毛丹, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法同时测定中药瓜蒌皮中 22 种真菌毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(22): 5843–5850.
- WANG SM, HUANG XJ, MAO D, *et al.* Simultaneous determination of 22 mycotoxins in Gualou peel by QuEChERS ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(22): 5843–5850.
- [16] 谭婧, 郑润生, 王文丽, 等. 中药饮片中的黄曲霉毒素和玉米赤霉烯酮的液质联用检测分析[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(10): 2469–2472.
- TAN J, ZHENG RS, WANG WL, *et al.* Determination and analysis of aflatoxin and zearalenone in traditional Chinese medicine by LC-MS [J]. *Shizhen Med Mater Med Res*, 2012, 23(10): 2469–2472.
- [17] 毛丹, 叶林键, 王少敏, 等. LC-MS/MS 法同时测定中药肉豆蔻中 12 种真菌毒素[J]. 中国药师, 2020, 23(7): 1311–1315.
- MAO D, YE LL, WANG SM, *et al.* Simultaneous determination of 12 mycotoxins in nutmeg by LC-MS/MS [J]. *Chin Pharm*, 2020, 23(7): 1311–1315.
- [18] 周颖, 唐登峰, 李文庭, 等. 固相萃取-液相色谱-质谱法测定益母草中 7 种真菌毒素[J]. 化学分析计量, 2020, 9(3): 51–54.
- ZHOU Y, TANG DF, LI WT, *et al.* Determination of seven mycotoxins in motherwort by solid phase extraction liquid chromatography mass spectrometry [J]. *Chem Anal Metrol*, 2020, 29(3): 51–54.
- [19] 王少敏, 杜春晓, 周恒, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定瓜蒌皮及提取物中 6 种玉米赤霉烯酮类真菌毒素[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(12): 1424–1427.
- WANG SM, DU CX, ZHOU H, *et al.* Determination of six zearalenone mycotoxins in *Trichosanthes* peel and extract by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Hyg Inspect*, 2020, 30(12): 1424–1427.
- [20] 刘震营, 王玲娜, 蒲高斌, 等. IAC-HPLC-ESI-MS/MS 法测定不同产地柏子仁中 4 种黄曲霉毒素[J]. 中成药, 2021, 43(5): 1236–1241.
- LIU ZY, WANG LN, PU GB, *et al.* Determination of four aflatoxins in semen *Platycladus* from different habitats by IAC-HPLC-ESI-MS/MS [J]. *Chin Pat Med*, 2021, 43(5): 1236–1241.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



刘 瑜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: liuyu-0117@163.com