

分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定饼干中的6种玉米赤霉醇类化合物

黄金凤¹, 洗燕萍¹, 李秀英¹, 蔡玮红¹, 李核², 林森煜¹, 何敏恒¹, 郭新东¹

(1. 广州质量监督检测研究院, 广东广州 510110) (2. 华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510006)

摘要: 建立了一种简单、快速测定饼干中6种玉米赤霉醇类化合物(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、玉米赤霉酮和玉米赤霉烯酮)的分散固相萃取净化-液相色谱串联质谱分析方法。样品加入同位素内标后,经水分散,以1%甲酸乙腈(V/V)提取,混合吸附剂(PSA、C₁₈和MgSO₄)分散净化,氮吹浓缩后用1 mL 30%乙腈水溶液(V/V)复容,经正己烷(乙腈饱和)除脂后采用色谱分离,串联四极杆电喷雾离子源负模式及多反应监测模式检测,内标法定量。6种玉米赤霉醇类化合物在0.20~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数均大于0.996,方法的检出限为0.03~0.11 $\mu\text{g/kg}$,定量限为0.11~0.31 $\mu\text{g/kg}$,回收率为70.9%~107.1%,日内精密度($n=6$)为0.4%~11.4%,日间精密度($n=5$)小于12%。该方法具有净化效果好、定量准确、灵敏快速的特点,适用于饼干中6种玉米赤霉醇类化合物的定量分析检测。

关键词: 玉米赤霉醇类化合物;饼干;高效液相色谱-串联质谱法;分散固相萃取

文章编号: 1673-9078(2014)12-241-246

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.041

Rapid Determination of Six Zeranols in Biscuits by Dispersive Solid-phase Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

HUANG Jin-feng¹, XIAN Yan-ping¹, LI Xiu-ying¹, CAI Wei-hong¹, LI He², LIN Sen-yu¹, HE Min-heng¹, GUO Xin-dong¹

(1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

(2. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: A simple and rapid analytical method was established for the determination of six zeranols (α -zearalanol, β -zearalanol, α -zearalenol, β -zearalenol, zearalanone, and zearalenone) in biscuits by dispersive solid phase extraction (d-SPE) coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). After the addition of the isotopic internal standard, the sample was dispersed in water, and zeranols were extracted using a solvent mixture of acetonitrile/formic acid (99:1). Subsequently, the sample was mixed with sorbents PSA, C₁₈, and MgSO₄ to conduct d-SPE. The solution was concentrated under a nitrogen stream and reconstituted in a 30% acetonitrile (v/v) solution. After being defatted with *n*-hexane, the sample was separated and analyzed by HPLC-MS/MS. Negative electrospray ionization was used on a quadrupole mass spectrometer operating under multiple reaction monitoring (MRM) mode. The quantitation was carried out using the internal standard method. The calibration curves of the zeranols were linear in the range 0.20-50.0 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients higher than 0.996. The limits of detection (LODs) and the limits of qualification (LOQs) of the method varied from 0.03 to 0.11 $\mu\text{g/kg}$ and from 0.11 to 0.31 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The mean recoveries of the zeranols ranged from 70.9% to 107.1%, with intraday precisions ($n = 6$) and interday precisions ($n = 5$) less than 12%. This method provides good purification and accurate quantification, and is sensitive, rapid, and suitable for the identification and quantification of the six zeranols in biscuits.

Key words: zeranols; biscuit; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dispersive solid phase extraction

收稿日期: 2014-06-04

基金项目: 广东省科技计划项目(2010B10800027)

作者简介: 黄金凤(1979-),女,硕士,高工,研究方向为食品及相关产品分析技术

通讯作者: 郭新东(1976-),男,博士,教授,研究方向为食品及相关产品分析技术

玉米赤霉醇类化合物可由玉米赤霉烯酮在动植物体内代谢转化而成,或由禾谷镰刀菌等菌种直接产生,同时许多高等植物体内作为调控生长激素存在^[1-2],这些物质具有多种结构类似的衍生物,主要包括 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、玉米赤霉酮和玉米赤霉烯酮等,它们存在于霉变的玉米、高粱、小麦、大麦等粮食作物中。动物实验表明,这类物质对促性腺激素结合受体等有抑制作用,具有较强的生殖毒性和致畸作用,对哺乳动物生殖系统具有显著的影响^[3-4]。为了保护消费者的身体健康,俄罗斯、罗马尼亚等国家制定了食品中的玉米赤霉烯酮残留量为30~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,我国也规定小麦及小麦粉中不得超过60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[5]。小麦粉是饼干的基础原料,但由于玉米赤霉醇类化合物耐热性较强,即使饼干经过高温烘烤,玉米赤霉醇类化合物也不一定被破坏。鉴于我国农产品真菌毒素污染严重,而饼干品类繁多,消费群体逐年递增,因此,建立饼干中常见玉米赤霉醇类化合物的高通量快速检测方法具有重要意义。

国内外关于玉米赤霉醇类化合物的检测方法主要包括薄层色谱法(TLC)^[6]、胶体金免疫层析法(ICA)^[7]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[8]、液相色谱法(LC)^[9]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)^[10-17]和液相色谱-飞行时间质谱法(LC-TOF-MS)^[18]等。TLC、ICA和LC的方法灵敏度和选择性较差;GC-MS法需要衍生,操作繁琐;LC-TOF-MS法虽然定性准确,但仪器不普及,且定量欠准确;LC-MS/MS法采用MRM模式检测,灵敏度高,抗干扰能力强,国际上多采用此法进行监测和确证,相关研究主要集中在粮谷和动物源性食品基质,尚未见针对饼干基质的研究。在样品前处理净化方面,主要有液-液萃取法(LLE)^[10-11]、加压流体萃取法(PLE)^[12]、固相萃取法(SPE)^[13-14, 18]、分散固相萃取法(d-SPE)^[15]、免疫亲和柱(IAC)^[16]及凝胶净化系统(GPC)^[17]。其中,LLE处理后的基质干扰去除较差;PLE和GPC需要专门的前处理设备,操作繁琐;SPE一般是商品化的产品,不能进行优化,且需活化、淋洗和洗脱等多步操作;IAC虽然专属性强,但价格昂贵;d-SPE是一种简单、快速、稳定的净化方法,目前已广泛应用于多种复杂食品基质的净化。饼干富含碳水化合物、蛋白质、油脂和多种添加剂,基质复杂多样,本研究基于分散固相萃取技术和液相色谱-质谱联用技术的优点,通过比较选择提取剂,设计正交试验确定分散吸附剂配比,优化仪器参数和条件,建立了分散固相萃取净化和高效液相色谱-串联质谱法,实现了饼干中6种玉米赤霉醇类化合物的分析测

定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1200 高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;4000Qtrap 三重四极杆质谱仪,美国 AB SCIEX 公司;Milli-Q 去离子水发生器,美国 Millipore 公司;3K15 高速离心机,美国 sigma 公司;MS3 basic 漩涡混合器,德国 IKA 公司;Turbo LV 浓缩工作站,美国 Biotage 公司。

6 种玉米赤霉醇类化合物标准品: α -玉米赤霉醇(α -zearalanol, α -ZAL)、 β -玉米赤霉醇(β -zearalanol, β -ZAL)、 α -玉米赤霉烯醇(α -zearalenol, α -ZEL)、 β -玉米赤霉烯醇(β -zearalenol, β -ZEL)、玉米赤霉酮(zearalanone, ZAN)和玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)纯度均大于99%,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;内标物 α -玉米赤霉烯醇- d_4 (α -zearalenol- d_4 , α -ZEL- d_4)纯度大于98%,购自加拿大 Wellington Laboratories;乙腈、甲醇(均为 HPLC 级),德国 Merck 公司;甲酸(HPLC 级),美国 sigma 公司;N-丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 、无水硫酸镁(MgSO_4),美国 Agilent 公司;超纯水(18.2 M Ω),实验室自制。

6 种玉米赤霉醇类化合物用甲醇溶解,配成单标储备液,再用甲醇配成10 mg/L 混标储备液。临用时用流动相稀释成所需浓度的工作液,每个浓度工作液均含2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ α -ZEL- d_4 内标物。

内标物 α -ZEL- d_4 用甲醇配制和逐级稀释成50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标工作液。

分析样品:威化饼干、苏打饼干、高纤饼干等饼干样品均购于本地不同市场。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱:Wekh XB-C18 色谱柱,50 mm \times 2.1 mm,5 μm ;流动相:A 为水,B 为乙腈,梯度洗脱程序为:0.0~3.0 min,20%~80% B;3.0~7.0 min,80% B;7.0~7.1 min,80%~20% B;7.1~12.0 min,20% B;流速:0.3 mL/min;进样量:20 μL ;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 质谱条件

电喷雾负离子模式(ESI);电喷雾电压-4500 V;离子源温度500 $^{\circ}\text{C}$;雾化气50 psi;辅助气60 psi;气帘气:20 psi;检测模式:多反应监测(MRM)模式;6 种待测物和同位素内标的监测离子对(m/z)及去簇电压、碰撞电压等参数见表1,每个离子对的驻留时间

均为 50 ms。

表 1 6 种玉米赤霉醇类化合物的质谱 MRM 模式优化参数

No.	Analyte	Precursor ion m/z	Daughter ion m/z	Declustering	Collision
				potential V	energy V
1	α -ZAL	321.2	277.3*,303.4	-66	-32,-30
2	β -ZAL	321.2	277.3*,303.3	-57	-30,-30
3	α -ZEL	319.2	275.3*,301.3	-63	-27,-27
4	β -ZEL	319.2	275.3*,301.3	-58	-30,-30
5	ZAN	319.2	275.3*,205.3	-78	-29,-33
6	ZEN	317.3	273.2*,175.3	-55	-28,-35
7	α -ZEL- d_4	323.2	279.3*,305.3	-64	-27,-27

注: *quantitative ion。

1.3 样品的提取与净化

称取粉碎后的饼干样品 2.00 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 配盖离心管中, 加入 50 μ L 内标工作液, 混匀, 加入 4 mL 超纯水, 充分涡旋分散, 然后加入 10 mL 1% 甲酸乙腈 (v/v)、5 g 无水硫酸钠, 涡旋提取 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 收集上清液; 离心残渣再用 10 mL 1% 甲酸乙腈 (v/v) 重复萃取一次, 合并上清液于另一个 50 mL 配盖离心管中, 加入混合吸附剂 (200 mg PSA、50 mg C₁₈、1000 mg MgSO₄), 涡旋 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 收集上清液, 氮吹浓缩至干, 加入 1.0 mL 30% 乙腈水溶液 (v/v), 涡旋复溶, 加入 3 mL 正己烷 (乙腈饱和), 涡旋 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 下层清液过 0.22 μ m 滤膜后, 供 LC-MS/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的选择

食品中玉米赤霉醇类物质多采用乙腈或乙腈水溶液作为提取剂。饼干含水量低, 提取前先加水分散, 使样品溶胀, 有利于削弱目标分析物与基质的相互作用, 提高提取效率, 实现短时间涡旋高效提取。不同的饼干含水量不尽相同, 需要选择一个合适的加水量, 既能实现不同种类饼干的良好分散, 又可以不必加入大量的无水硫酸钠进行盐析促提。考察样品量为 2 g, 通过实验比较了加入超纯水体积分别为 2、4、6、8、10 mL (即质量体积比分别为 1、2、3、4、5 倍) 对 6 种玉米赤霉醇类化合物的分散情况和提取效率, 发现加入 1 倍体积超纯水时样品分散情况差, 提取效率低; 加入 2 倍超纯水时样品可以实现良好的分散, 而加入

超纯水过多会影响提取溶剂与样品的有效接触, 导致提取效率低下, 综合考虑样品分散情况与提取效率, 加入 4 mL 水的分散提取效果最佳。

玉米赤霉醇类化合物分子结构上有 2 个酚羟基, 呈现弱酸性, 在提取剂中添加适量的酸能有效地抑制其离子化, 增加其在有机溶剂中的配比, 提高提取效率, 同时能减少后续净化时 PSA 对玉米赤霉醇类化合物的吸附。实验以添加了 2.5 μ g/kg 玉米赤霉醇类化合物的饼干为样品, 比较了在乙腈中分别加入 0%、1%、2%、3%、4% 和 5% (v/v) 的甲酸对提取效果的影响。结果表明 (如图 1 示), 加入 1% 甲酸的整体提取效果最好, 回收率在 71%~78%。因此, 本研究选用 1% 甲酸乙腈 (v/v) 作为提取剂。

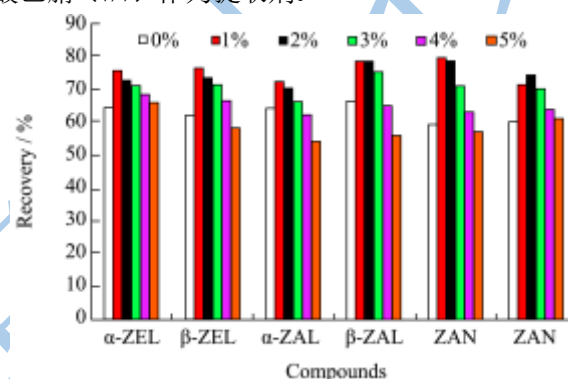


图 1 在乙腈中加入甲酸对 6 种玉米赤霉醇类化合物提取效率的影响

Fig.1 Effect of adding formic acid to acetonitrile on the extraction efficiency of the six zeranols

2.2 净化条件的优化

为了进一步去除提取液中的干扰杂质, 本实验采用分散固相萃取进行净化。分散固相萃取常用的吸附剂主要有 PSA、GCB、C₁₈ 与无水 MgSO₄ 等。PSA 是高纯硅胶基质的极性吸附剂, 根据极性作用或弱阴离子交换作用, 可去除基体中的有机酸、脂肪酸和极性色素等杂质; C₁₈ 可以去除提取液中的脂类、糖类等亲脂型杂质; 无水 MgSO₄ 具有较强的吸水干燥能力, 可以减少亲水型杂质; GCB 吸附色素作用良好, 但 GCB 也可吸附带苯环官能团的物质, 导致玉米赤霉醇类这种二羟基苯甲酸内酯类药物的回收率降低。基于此, 本研究选择三因素四水平正交实验来优化确定 PSA、C₁₈ 与无水 MgSO₄ 的最优水平 (见表 2)。通过在阴性饼干样品中添加 2.5 μ g/kg 玉米赤霉醇类化合物进行实验, 综合 6 种玉米赤霉醇类化合物的平均回收率作直观分析, 如表 3 所示。根据极差 R 大小, 可判断影响因素的主次顺序, 极差 R 越大, 表示该因素的水平变化对试验结果的影响越大, 因素越重要。从表 3 极差

分析可知,对净化效果影响最大的是因素 PSA。而均值 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别是四个水平所对应的试验结果的平均值,由 K 值大小可以判断各因素的最优水平, K 值越大,相应的水平越佳。因此,正交实验的结果表明采用含 200 mg PSA、50 mg C_{18} 和 1000 mg 无水 $MgSO_4$ 进行 d-SPE 分散净化可获得理想的实验结果。

表 2 正交实验因素水平表 (mg)

Table 2 Factors and the levels of the orthogonal experiment

Factors	PSA	C_{18}	无水 $MgSO_4$
Level 1	100	25	400
Level 2	200	50	700
Level 3	400	75	1000
Level 4	600	100	1500

表 3 正交实验的直观分析结果

Table 3 Results of the orthogonal experiment

Factors	PSA	C_{18}	无水 $MgSO_4$
K_1	55.0	53.7	55.2
K_2	64.3	58.8	55.8
K_3	55.8	57.3	59.6
K_4	51.6	57.0	56.1
R	12.7	5.1	4.4

2.3 仪器条件的确定

玉米赤霉醇类化合物结构上的酚羟基在质谱电离时易失去质子,故多采用负离子模式进行检测。采用注射泵直接进样方式,以 $5 \mu L/min$ 流速将 $100 \mu g/L$ 玉米赤霉醇类化合物标准溶液注入电喷雾离子源中;并同时开启液相色谱,以乙腈-水溶液 (50:50, V/V) 为流动相,设定流速为 $500 \mu L/min$ 。在此条件下获得 6 种目标化合物的准分子离子峰,参考欧盟 2002/657/EC 指令,对准分子离子进行二级质谱扫描,选择丰度较高的两个碎片离子为定性定量离子,并对各个离子对的质谱参数如去簇电压、碰撞能、碰撞池出口电压等参数进行优化,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效率均处于最佳状态。经优化,确定仪器参数如“1.2.2”和表 1 所述。

在流动相选择方面,由于采用负离子模式检测,在流动相中加入酸将不利于 6 种玉米赤霉醇类化合物分子失去质子,因此选择乙腈-水为流动相。进一步优化了梯度洗脱程序及流速(如“1.2.1”所述),通过对 6 种目标待测物的各标准溶液进行 LC-MS/MS 测定,确定 6 种目标待测物在 50 mm 的 C_{18} 色谱柱上洗脱顺序 β -ZAL、 β -ZEL、 α -ZAL、 α -ZEL、ZAN 和 ZEN。6 种玉米赤霉醇类化合物在一次液相色谱进样中未能实现完全分离,但是通过质谱的选择离子监测

模式可以实现各化合物间的良好分离,且 6 种待测物峰形对称尖锐,信噪比高。图 2 为空白饼干添加 6 种玉米赤霉醇类化合物及内标物的定量离子色谱图。

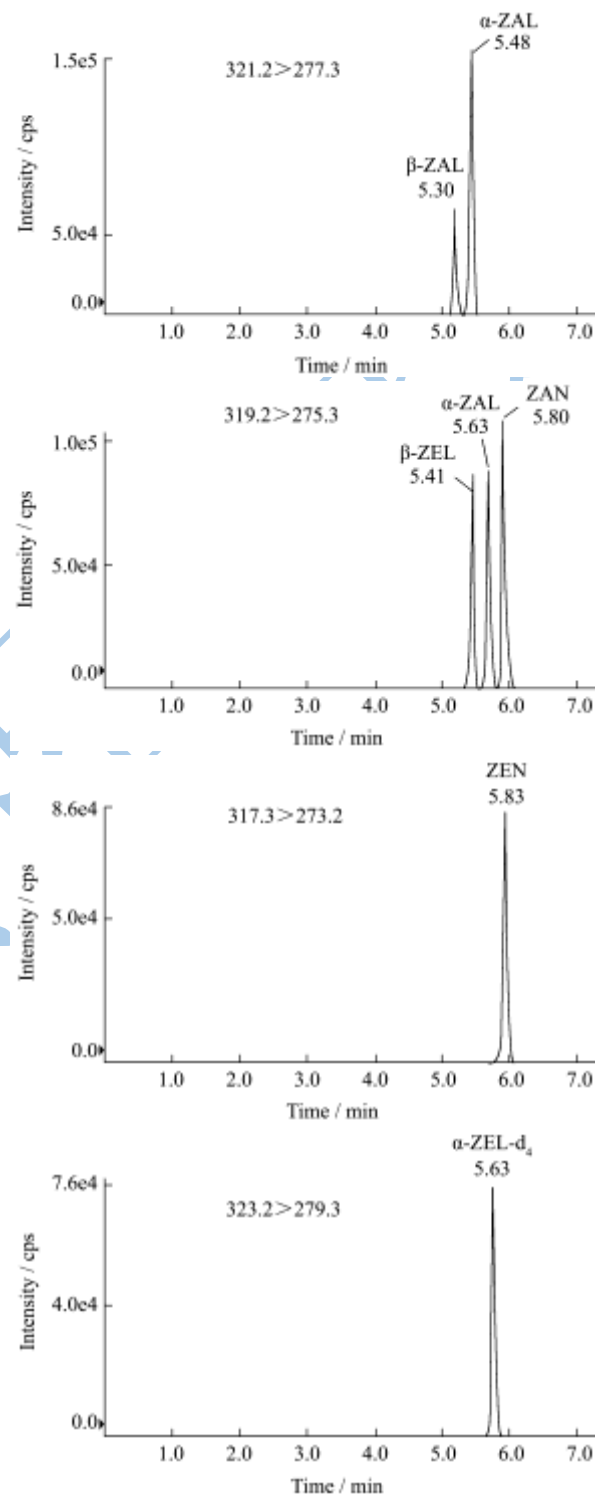


图 2 空白饼干样品添加 6 种目标化合物的 MRM 色谱图 ($2.5 \mu g/kg$, 含内标物)

Fig.2 MRM chromatograms of a blank biscuit sample spiked with the six analytes and internal standards ($2.5 \mu g/kg$)

2.4 线性范围与检出限

在优化条件下,对6种待测物的系列混合标准工作液(均含有2.5 μg/L内标)进行HPLC-MS/MS分析,记录各目标物定量离子峰面积(A)和内标的色谱峰面积 A_i ,以A和 A_i 的比值y对相应的目标物质量浓度(x, μg/L)进行回归分析,得到6种玉米赤霉醇类化合物的线性方程(如表4示)。结果表明6种玉米赤霉醇类化合物在0.20~50.0 μg/L范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2)均大于0.996。根据仪器的检出限(LOD, $S/N=3$)及定量下限(LOQ, $S/N=10$),结合样品的前处理过程,计算得到方法检出限和方法定量限(见表4),分别为0.03~0.11 μg/kg和0.11~0.31 μg/kg,表明方法具有较高的灵敏度。

2.5 方法回收率与精密度

为验证方法的准确度,按本实验方法对空白饼干样品进行了0.3、0.6、3.0 μg/kg三个水平的加标回收实

验($n=6$);采用中间添加水平的样品连续测定5d,考察方法的日间精密度。结果见表5,6种玉米赤霉醇类化合物的平均回收率为70.9%~107.1%,日内相对标准偏差(RSD, $n=6$)在0.4%~11.4%之间,日间精密度在6.7%~11.6%之间,显示了良好的准确性和重现性。表4 6种玉米赤霉醇类化合物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients (R^2), LODs, and LOQs of the six zeranols

Analytes	Linear equation	R^2	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
α -ZAL	$y=0.436x+0.2186$	0.9981	0.04	0.12
β -ZAL	$y=0.315x+0.0973$	0.9991	0.08	0.26
α -ZEL	$y=0.1707x+0.0828$	0.9981	0.03	0.11
β -ZEL	$y=0.1412x+0.0423$	0.9990	0.11	0.31
ZAN	$y=0.2903x+0.2217$	0.9960	0.05	0.12
ZEN	$y=0.2277x+0.1635$	0.9968	0.04	0.17

表5 空白饼干样品中6种玉米赤霉醇类化合物的加标回收率及精密度

Table 5 Recoveries and repeatabilities for six zeranols in biscuits

Analytes	Intra-day RSD/(%, n=6)				Inter-day RSD/(%, n=5)			
	0.3 μg/kg		0.6 μg/kg		3.0 μg/kg		0.6 μg/kg	
	Recovery R/%	RSD s_r /%	Recovery R/%	RSD s_r /%	Recovery R/%	RSD s_r /%	Recovery R/%	RSD s_r /%
α -ZAL	83.4	6.6	86.2	5.7	92.8	0.4	85.7	6.7
β -ZAL	81.7	9.3	89.4	6.8	96.4	3.6	90.2	7.5
α -ZEL	76.9	11.2	84.1	7.7	90.6	2.5	82.5	11.6
β -ZEL	80.8	9.8	85.3	9.6	100.3	3.4	85.9	10.2
ZAN	72.0	10.3	83.0	8.2	107.1	4.8	84.4	7.8
ZEN	70.9	11.4	78.9	7.3	104.9	6.1	80.6	8.4

2.6 实际样品的测定

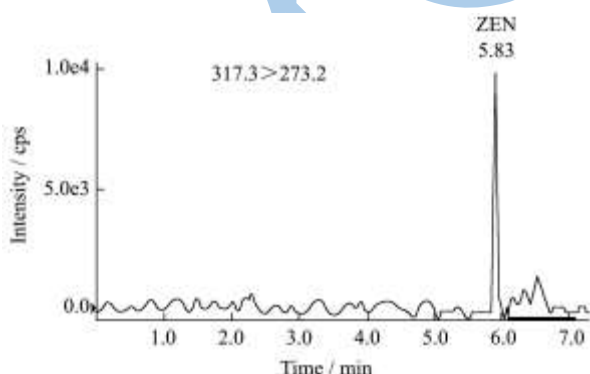


图3 饼干阳性样品的MRM色谱图

Fig.3 MRM chromatogram of a biscuit sample

采用本方法对从市场购买的109份饼干样品进行分析,其中28个样品检出ZEN,含量在1.2~9.0 μg/kg之间;所有样品均未检出其余5种目标化合物。由此可见,饼干中残留的玉米赤霉醇类化合物主要是ZEN。

图3为一阳性饼干样品的MRM色谱图。

3 结论

建立了一种检测饼干中6种玉米赤霉醇类化合物的分析方法,饼干样品经复水分散之后,用1%甲酸乙腈(v/v)快速提取,混合吸附剂(PSA、 C_{18} 与无水 $MgSO_4$)进行d-SPE净化,以高效液相色谱-串联质谱仪MRM模式测定,内标法定量。实际样品分析表明本方法具有净化效果好、定量准确、灵敏快速的特点,适用于饼干中6种玉米赤霉醇类化合物的快速确认和准确定量分析。

参考文献

[1] KENNEDY D G, HEWITT S A, MCEVOY J D. Zeranols are formed from Fusarium spp. toxins in cattle in vivo [J]. Food Additives and Contaminants, 1998, 15(4): 393-400
 [2] RICHARDSON K E, HAGLER W H, MIROCHA C J.

- Production of zearalenone, .alpha.-and. beta-zearalenol, and .alpha.- and .beta.-zearalanol by *Fusarium* spp. in rice culture [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1985, 33(5): 862-866
- [3] GUEVEL R L, Pakdel F. Assessment of oestrogenic potency of chemicals used as growth promoter by in-vitro methods [J]. *Human Reproduction*, 2001, 16(5): 1030-1036
- [4] Matthews J, GELIUS T, HALGREN R, et al. Differential estrogen receptor binding of estrogenic substances: a species comparison [J]. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2000, 74(4): 223-234
- [5] 苏福荣,王松雪,孙辉,等.国内外粮食中真菌毒素限量标准制定的现状与分析[J].*粮油食品科技*, 2007,15(6):57-59
SU Fu-rong, WANG Song-xue, SUN Hui, et al. The state of mycotoxin maximum limit of grain [J]. *Science and Technology of Cereals, Oil and Foods*, 2007, 15(6): 57-59
- [6] Medina M B, NAGDY N. Improved thin-layer chromatographic detection of diethylstilbestrol and zeranol in plasma and tissues isolated with alumina and ion-exchange membrane columns in tandem [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1993, 614(2): 315-323
- [7] Wang Y K, SHI Y B, ZOU Q, et al. Development of a rapid and simultaneous immunochromatographic assay for the determination of zearalenone and fumonisin B1 in com, wheat and feedstuff samples [J]. *Food Control*, 2013, 31(1): 180-188
- [8] Kinani S, BOUCHONNET S, BOURCIER S, et al. Study of the chemical derivatization of zearalenone and its metabolites for gas chromatography-mass spectrometry analysis of environmental samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1190(1-2): 307-315
- [9] Neumeister C E. Environmental Sampling and Analysis for Zeranol [J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1987, 48(11): 919-921
- [10] Devreese M, DEBAERE S, DE BACKER P, et al. Quantitative determination of several toxicological important mycotoxins in pig plasma using multi-mycotoxin and analyte-specific high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric methods [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1257(28): 74-80
- [11] DE BAERE S, OSSELAERE A, DEVREESE M, et al. Development of a liquid-chromatography tandem mass spectrometry and ultra-high-performance liquid chromatography high-resolution mass spectrometry method for the quantitative determination of zearalenone and its major metabolites in chicken and pig plasma [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 756(5): 37-48
- [12] [12] CAO X Q, Wu S C, YUE Y, et al. A high-throughput method for the simultaneous determination of multiple mycotoxins in human and laboratory animal biological fluids and tissues by PLE and HPLC-MS/MS [J]. *Journal of Chromatography B*, 2013, 942-943(30): 113-125
- [13] 张利强,曹赵云,赵肖华,等.液相色谱-串联质谱法测定小麦中T-2、ZEN及DON 3种镰刀菌毒素[J].*分析测试学报*, 2012,31(2):169-173
ZHANG Li-qiang, CAO Zhao-yun, ZHAO Xiao-hua, et al. Determination of T-2, Zearalenone and Deoxynivalenol in Wheat Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(2): 169-173
- [14] Xia X, LI X W, DING S Y, et al. Ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of six resorcylic acid lactones in bovine milk [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(12): 2587-2591
- [15] Ying Y F, WU Y L, WEN Y, et al. Simultaneous determination of six resorcylic acid lactones in feed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction sorbent [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1307(13):41-48
- [16] 李贤良,游丽娜,郗存显,等.免疫亲和柱净化-液相色谱-串联质谱法同时测定猪肉中6种玉米赤霉醇类化合物残留量[J].*分析化学*, 2013,41(8):1147-1152
LI Xian-liang, YOU Li-na, XI Cun-xian, et al. Simultaneous Determination of Residues of Six Kinds of Zeranols in Pork by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and Cleaned Up by Immunoaffinity Column [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(8): 1147-1152
- [17] 宫小明,任一平,董静,等.超高效液相色谱串联质谱法测定花生、粮油中18种真菌毒素[J].*分析测试学报*, 2011,30(1):6-12
GONG Xiao-ming, REN Yi-ping, DONG Jing, et al. Determination of 18 Mycotoxin Contaminants in Peanuts and Oils by Gel Permeation Chromatography and Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(1): 6-12
- [18] 郑翠梅,张艳,王松雪,等.液相色谱-飞行时间质谱同时测定粮食中13种真菌毒素[J].*分析测试学报*, 2012,31(4):383-389
ZhENG Cui-mei, ZhANG Yan, WANG Song-xue, et al. Simultaneous Determination of 13 Mycotoxins in Grain by

现代食品科技