

# 多功能柱净化-超高效液相色谱串联质谱法同时测定水产品中 11 种真菌毒素

李向丽<sup>1</sup>, 谭贵良<sup>2</sup>, 梁波<sup>2</sup>, 刘焱<sup>2</sup>

(1. 中山火炬职业技术学院, 广东中山 528436) (2. 中山市食品药品检验所, 广东中山 528437)

**摘要:** 建立了同步测定水产品中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>)、黄曲霉毒素 B<sub>2</sub> (AFB<sub>2</sub>)、黄曲霉毒素 G<sub>1</sub> (AFG<sub>1</sub>)、黄曲霉毒素 G<sub>2</sub> (AFG<sub>2</sub>)、黄曲霉毒素 M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>)、赭曲霉毒素 A (OTA)、玉米赤霉烯酮 (ZEN)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (3-AcDON)、15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (15-AcDON)、镰刀菌烯酮 (Fus-X) 等 11 种真菌毒素的超高效液相色谱-串联质谱分析方法。试样样品以乙腈/水溶液 (84+16) 提取, MycoSpin 400 多功能柱净化, Waters ACQUITY UPLC™ BEH C<sub>18</sub> 柱分离, 多反应监测(MRM)模式进行定量与定性分析, 外标法定量。结果表明, 11 种目标物在各自的线性响应范围内线性关系良好, 相关系数( $r$ )  $\geq 0.9918$ , 定量限(LOQ)为 0.1~20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标平均回收率( $n=3$ )为 62.8%~115.3%, 相对标准偏差(RSD)为 2.6%~19.0%。该方法前处理简单、净化效果好、灵敏度高、重现性好, 适合于水产品中痕量真菌毒素的多残留快速检测。

**关键词:** 超高效液相色谱-串联质谱; 多功能柱净化; 真菌毒素; 水产品

文章编号: 1673-9078(2015)7-342-346

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.053

## Simultaneous Detection of 11 Mycotoxins in Aquatic Products using Multifunctional Column Clean-up and Ultrahigh-performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

LI Xiang-li<sup>1</sup>, TAN Gui-liang<sup>2</sup>, LIANG Bo<sup>2</sup>, LIU Yao<sup>2</sup>

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China)

(2. Zhongshan Institute for Food and Drug Control, Zhongshan 528437, China)

**Abstract:** A novel method to simultaneously detect 11 kinds of mycotoxins (aflatoxin B<sub>1</sub> [AFB<sub>1</sub>], aflatoxin B<sub>2</sub> [AFB<sub>2</sub>], aflatoxin G<sub>1</sub> [AFG<sub>1</sub>], aflatoxin G<sub>2</sub> [AFG<sub>2</sub>], aflatoxin M<sub>1</sub> [AFM<sub>1</sub>], ochratoxin A [OTA], zearalenone [ZEN], deoxynivalenol [DON], 3-acetyldeoxynivalenol [3-AcDON], 15-AcDON, and fusarenon-X [Fus-X]) in aquatic products was developed, using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with multiple reaction monitoring (MRM). The samples were extracted with acetonitrile-water (84:16, V/V), purified using a multifunctional clean-up column (MycoSpin 400), and separated by a chromatographic column (Waters Acquity UPLC™ BEH C<sub>18</sub>; 100  $\times$  2.1 mm i.d., 1.7  $\mu\text{m}$ ) using (0.01% formic acid-0.05% ammonia-H<sub>2</sub>O)/methanol as mobile phase. The quantitative and qualitative analyses were conducted in MRM mode with a mass spectrometer and an external standard. The results indicated that 11 mycotoxins showed good linear relationship within their respective linear response ranges, the correlation coefficients were  $> 0.9918$ , the limit of quantitation (LOQ) was 0.1 to 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the average recoveries ( $n = 3$ ) were from 62.8% to 115.3%, with values of relative standard deviation (RSD) ranging between 2.6% and 19.0%. The developed method with the facile pretreatment, good purification effect, high sensitivity and reproducibility can be used for rapid detection of trace levels of multiple mycotoxins in aquatic products.

**Key words:** ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; multifunctional column clean-up; mycotoxins; aquatic products

收稿日期: 2015-04-28

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014QK051); 广东省高等学校优秀青年教师培养计划资助项目(Yq2013196); 国家示范性高职院校建设计划(12-22); 中山市科技计划项目(2014A2FC247)

作者简介: 李向丽(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品质量检测与食品安全; 通讯作者: 谭贵良(1977-), 男, 博士, 高级工程师

真菌毒素 (mycotoxins) 是由曲霉菌、镰刀菌、青霉菌等真菌产生的二级代谢产物, 目前已发现的真菌毒素达 300 多种, 主要有黄曲霉毒素 (AF)、玉米赤霉烯酮 (ZEN)、赭曲霉毒素 (OT)、伏马菌素 (fumonisins) 和脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、雪腐镰刀菌烯醇 (NIV) 及各自的衍生物 (3-AcDON、15-AcDON、Fus X、DOM) 等单端孢霉烯族化合物几类。这些真菌毒素已经成为大多数农产品的主要污染物之一。世界卫生组织 (world health organization, WHO) 将真菌毒素列为食源性疾病的重要根源, 很多国家均制定了食品及饲料中真菌毒素的限量, 以保护消费者的健康。真菌毒素可以直接或间接进入食物链, 最终导致动植物、食品受到毒素污染, 人畜进食被其污染的粮油食品可导致急、慢性中毒症。其中 AFB<sub>1</sub> 的毒性最强, 被国际癌症研究机构规定为 I 类致癌物, 其毒性是氰化钾的 10 倍。目前, 玉米、花生、小麦等谷物其制品、水果及其制品以及乳及制品中真菌毒素含量也已成为各国质检部门检疫检验的重点的项目。

国内外报道的真菌毒素检测方法主要有: 酶联免疫吸附分析 (ELISA)<sup>[1]</sup>、薄层色谱法 (TIC)<sup>[2]</sup>、液相色谱法 (HPLC)<sup>[3-5]</sup>、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)<sup>[6-10]</sup>、气相色谱法 (GC)<sup>[11-12]</sup>、纳米探针技术<sup>[13-15]</sup>等。由于 LC-MS/MS 法具有很高的选择性和灵敏度, 目前已被广泛应用于食品中真菌毒素的残留检测。真菌毒素样品前处理净化技术主要有: 液-液萃取、固相萃取、免疫亲和柱净化和多功能净化柱净化。由于前两者需耗费大量试剂, 操作步骤繁琐且专属性差, 采用免疫亲和柱和多功能净化柱净化则具有良好的专属性和富集性, 已被广泛应用于真菌毒素的残留分析。然而检测的对象主要是谷物、豆类、水果及其制品, 以及牛奶、猪肉、猪肝、鸡肉和鸡蛋等动物源性食品。对于后者动物源性食品中检测真菌毒素的种类也还很少, 一般不超过六种。至今鲜见有对水产品类动物源性食品中真菌毒素检测的研究报道<sup>[16]</sup>。由于水产品饲料中越来越多的含有植物成分, 如大豆、玉米、小麦等, 这些植物成分会产生真菌毒素污染的危险, 进而可能通过食物链在被喂食的水生生物体内富集。本研究建立了采用多功能柱净化-超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 同时测定水产品中 11 种真菌毒素的方法, 为水产品中真菌毒素的风险评价提供了技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>)、黄曲霉毒素 B<sub>2</sub> (AFB<sub>2</sub>)、黄曲霉毒素 G<sub>1</sub> (AFG<sub>1</sub>)、黄曲霉毒素 G<sub>2</sub> (AFG<sub>2</sub>)、黄曲霉毒素 M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>)、赭曲霉毒素 A (OTA)、玉米赤霉烯酮 (ZEN)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (3-AcDON)、15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (15-AcDON)、镰刀菌烯酮 (Fus-X) 11 种标准品购于美国 ROMER 公司。甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯, 购自德国 Merck 公司。鲑鱼肉、鲫鱼、南美白对虾等水产品购自中山本地超市。

### 1.2 仪器与设备

ACQUITY™ 超高效液相色谱仪、Waters Xevo™ TQ MS 三重四极杆串联质谱仪 (美国 Waters 公司); Mycospin 400 净化柱 (美国 ROMER 公司); 高速冷冻离心机 (德国 Sigma 公司); MILLI-Q 纯水机 (美国 Millipore 公司)。

### 1.3 LC-MS/MS 条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC™ BEH C<sub>18</sub> 柱 (100 mm×2.1 mm i.d., 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 进样体积: 5 μL; 流速: 0.3 mL/min; 流动相: A 为 0.01% 甲酸-0.05% 氨水-水, B 为甲醇, 梯度洗脱程序: 0~2.5 min, 90% A 和 10% B; 2.5~3.5 min, 5% A 和 95% B; 3.5~5.0 min, 5% A 和 95% B; 5.0~8.0 min, 90% A 和 10% B。

质谱条件: 离子源为电喷雾离子源 (ESI), 扫描方式为正、负离子扫描; 检测方式为多反应监测 (MRM); 毛细管电压: 0.5 kV; 离子源温度: 150 °C; 锥孔反吹气流速: 50 L/h; 脱溶剂气温度: 550 °C; 脱溶剂气流速: 1000 L/h; 碰撞气 (氩气): 0.15 mL/min; 离子驻留时间 (Dwell time): 0.025 s。其他质谱参数采集条件见表 1。

### 1.4 溶液的配制

用乙腈将各真菌毒素标准品配置成 500 μg/L 的单标储备液, 于 -20 °C 冰箱中保存。取适量的各单标储备液, 用流动相配成 20 μg/L 的混合工作液, 于 -20 °C 条件下保存, 有效期 1 个月。

### 1.5 样品处理方法

准确称取样品 2.00 g, 捣碎后置于 50 mL 离心管中, 加入 8 mL 乙腈+水溶液 (84+16), 匀质、提取 5 min, 然后加入 50 μL β 葡萄糖醛基酶混匀, 37 °C 水解 12 h, 最后加入 0.1 mol/L 高氯酸 5 mL, 于 4 °C 下 10000 r/min 离心 10 min, 收集上清液, 过滤。取 1 mL

滤液过 MycoSpin 400 柱, 滤液经过 0.22 μm 滤膜过滤 后, 供 UPLC-MS/MS 分析。

表 1 11 种真菌毒素 UPLC-MS/MS 测定参数

Table 1 UPLC-MS/MS conditions to detect 11 mycotoxins						
真菌毒素	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/eV	锥孔电压/V	保留时间/min	
AFB <sub>1</sub>	313.1	285.0*, 241.0	37.0, 23.0	50.0	2.59	
AFB <sub>2</sub>	315.0	259.0/287.0*	30.0, 26.0	50.0	2.52	
AFG <sub>1</sub>	329.1	243.0*/283.0	25.0, 25.0	40.0	2.43	
AFG <sub>2</sub>	331.0	245.0*/257.0	30.0, 30.0	50.0	2.36	
AFM <sub>1</sub>	329.0	258.9/273.1*	22.0, 18.0	45.0	2.40	
OTA	402.1	166.8/358.1*	30.0, 20.0	40.0	2.76	
ZEN	319.0	185.0/187.0*	23.0, 19.0	20.0	3.21	
DON	297.0	231.0/249.0*	13.0, 10.0	20.0	1.62	
3-AcDON	339.0	137.0/230.8*	18.0, 13.0	15.0	2.25	
15-AcDON	339.1	304.0/322.0*	20.0, 15.0	20.0	4.51	
Fus-X	355.0	229.02/247.0*	15.0, 13.0	15.0	1.95	

注: \*为定量离子。

## 2 结果与分析

### 2.1 流动相种类和比例的选择

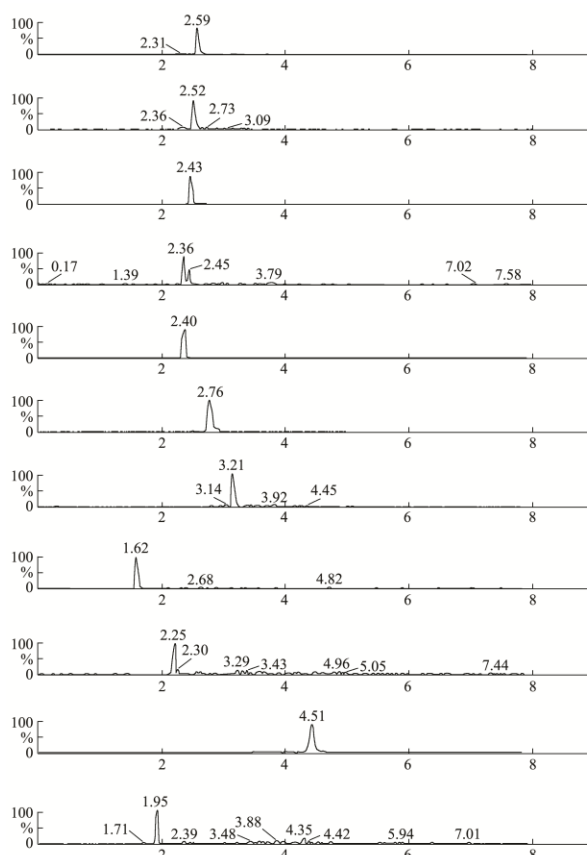


图 1 真菌毒素混合标准溶液的 MRM 色谱图

Fig 1 UPLC-MS/MS MRM chromatograms of mixed standard solutions of mycotoxins

本研究分别考察了水-甲醇、(0.01% 甲酸-水)-甲

醇、(0.01% 甲酸-0.05% 氨水-水)-甲醇作为流动相的效果。结果表明, 水-甲醇作为流动相时峰型较差、响应能量较低, 不利于定量分析; (0.01% 甲酸-水)-甲醇作为流动相时峰型较好、响应能量较高, 有利于定量分析, 缺陷是 OTA 响应较差, 出现峰型散开甚至不能检出; 而以(0.01% 甲酸-0.05% 氨水-水)-甲醇作为流动相则质谱信号和灵敏度提高, 峰形对称, 有利于定量分析。最终采用 (0.01% 甲酸-0.05% 氨水-水)-甲醇作为流动相。

由于 11 种真菌毒素的化学性质差异较大, 研究中发现采用等度洗脱很难在短时间内达到基线分离, 因此本实验采用梯度洗脱方式进行分离, 试验中逐步提高了流动相中甲醇的浓度。结果表明, 初始甲醇比例越大, 出峰越快, 待分析物可在 5 min 内出峰完毕。在上述优化的色谱和质谱条件下, 11 种真菌毒素的多反应监测(MRM)色谱图见图 1。

### 2.2 样品前处理提取溶剂比例的选择

真菌毒素的提取一般采用极性溶液。乙腈-水体系是使用最广泛的提取溶剂。研究中比较了不同比例的乙腈-水溶液的提取效果, 乙腈的浓度(体积比)分别设为 50%、79%、84%、100%。结果发现, 随着乙腈浓度的提高, 目标分析物的提取回收率逐步提高, 特别是当乙腈浓度为 84% 时, 提取回收率最高(见图 2)。因此, 本研究采用乙腈/水 = 84:16 作为提取剂。

### 2.3 基质效应对样品添加回收率的影响

以阴性空白样品提取液作为溶剂, 配制 20 μg/L 的混合标准溶液, 测定各毒素的峰面积为 A。同时以

甲醇为溶剂配制 20 μg/L 的混合标准溶液, 测定其峰面积为 B。按照文献报道方法<sup>[17]</sup>, 计算基质效应, 基质效应 ME(%)=B/A×100。结果表明, ME 为 81.2%~115.0%, 表示基质效应不明显, 由此可见, 经过 Mycospin 400 柱净化后, 基质对目标物的测定无明显干扰, 可以用外标法定量。

### 2.4 方法的线性范围与定量限

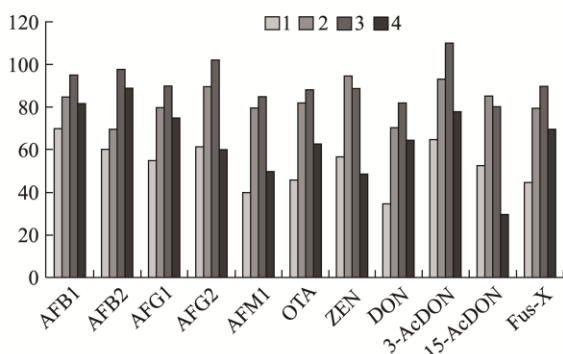


图 2 不同浓度提取液的提取效果

Fig 2 Comparison of extraction effect using different solvent systems

注: 1. 乙腈/水 = 50:50; 2. 乙腈/水/乙酸 = 79:20:1; 3. 乙腈/水 = 84:16; 4. 乙腈 = 100。

在优化条件下, 配制标准溶液系列进样分析。以定量离子对的响应值 (y) 及其对应的质量浓度 (x) 作线性回归, 以考察标准溶液曲线的线性范围和相关系数。结果表明, 11 种组分在 ESI 模式下均呈良好的线性关系, 相关系数(r)≥0.9918 (表 2)。

根据 11 种真菌毒素在质谱 MRM 模式下响应的

表 2 11 种真菌毒素的线性方程、线性范围、相关系数和定量限

Table 2 Linearequations, correlations, and LOQ of the analytes

真菌毒素	回归方程	相关系数(r)	线性范围/(μg/L)	定量限/(μg/kg)
AFB <sub>1</sub>	y=767.276x+1062.34	0.9993	0.1~30	0.2
AFB <sub>2</sub>	y=845.469x -106.937	0.9991	0.1~30	0.2
AFG <sub>1</sub>	y=482.753x +485.959	0.9918	0.1~30	0.2
AFG <sub>2</sub>	y=124.417x +97.269	0.9974	0.1~30	0.2
AFM <sub>1</sub>	y=233.517x -118.248	0.9997	0.05~20	0.1
OTA	y=1159.3x +1113.66	0.9998	1.0~30	2.0
ZEN	y=32.779x +77.677	0.9999	1.0~100	2.0
DON	y=778.661x -3107.2	0.9995	2.0~100	5.0
3-AcDON	y=586.525x -2537.76	0.9991	5.0~200	10.0
15-AcDON	y=3.1755x +28.562	0.9996	10.0~250	20.0
Fus-X	y=183.496x -646.965	0.9977	5.0~200	10.0

不同, 将其配制成不同浓度的混标溶液, 在空白样品中添加目标化合物, 按照前面给定的样品前方法进行处理, 上机测定, 以 10 倍信噪比(S/N)对应的添加水平作为方法的定量限(LOQ), 该方法的定量限为 0.1~20.0 μg/kg。

### 2.5 方法的回收率与精密度

以鱼、虾空白作为样品, 分别以低、中和高三个水平作为添加量, 计算方法的加标回收率和精密度, 每个浓度做 3 个平行。由表 3 可以看出, 11 种真菌毒素的回收率为 62.8%~115.3%, 相对标准偏差(RSD)为 2.6%~19.0%。

### 2.6 实际样品分析

应用本方法对购自当地超市的 15 份水产品样品 (5 份鲢鱼、5 份鲫鱼、5 份虾) 进行了测定, 结果所有样品均未检出真菌毒素。

## 3 结论

本文采用 MycoSpin 400 多功能净化柱同时净化水产品样品中的真菌毒素, 建立了针对 AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>、AFG<sub>1</sub>、AFG<sub>2</sub>、AFM<sub>1</sub>、OTA、ZEN、DON、3-AcDON、15-AcDON 和 Fus-X 等 11 种真菌毒素的 LC-MS/MS 定量分析方法。多功能柱净化柱具有极高的专属性和净化效果, 所建分析方法灵敏度高、结果准确可靠, 获得的目标分析物定量限完全满足国内外的限量要求, 适合于水产品中多种真菌毒素的同时快速检测。



表3 鱼、虾中11种真菌毒素的回收率及相对标准偏差 (n=3)

Table 3 Spiked recoveries and RSDs of the analytes in fish and shrimp flesh

真菌毒素	加标量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	鲢鱼		南美白对虾	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
AFB <sub>1</sub>	0.2, 2.0, 20.0	79.9, 90.2, 88.5	6.5, 5.1, 12.3	82.3, 80.8, 75.0	9.2, 11.5, 17.3
AFB <sub>2</sub>	0.2, 2.0, 20.0	90.3, 97.6, 83.3	10.8, 8.2, 15.9	76.1, 101.6, 80.5	8.3, 9.8, 11.0
AFG <sub>1</sub>	0.2, 2.0, 20.0	91.0, 88.5, 77.6	5.8, 7.6, 9.4	83.6, 88.0, 90.7	14.6, 5.5, 8.7
AFG <sub>2</sub>	0.2, 2.0, 20.0	92.5, 105.0, 99.1	3.2, 5.8, 7.1	91.6, 98.2, 115.3	10.3, 19.0, 8.5
AFM <sub>1</sub>	0.1, 1.0, 10.0	105.6, 80.1, 77.2	13.0, 15.6, 4.2	79.0, 73.5, 83.9	6.2, 8.6, 9.4
OTA	2.0, 10.0, 50.0	75.0, 79.3, 76.3	8.8, 9.0, 13.7	62.8, 65.0, 78.1	11.2, 8.9, 16.1
ZEN	2.0, 10.0, 30.0	85.5, 82.4, 79.9	2.6, 10.3, 11.0	92.2, 105.1, 75.7	12.5, 15.3, 10.7
DON	5.0, 20.0, 50.0	78.0, 75.1, 90.9	11.9, 7.7, 8.9	80.9, 83.1, 76.6	5.1, 6.8, 3.6
3-AcDON	10.0, 50.0, 150.0	80.2, 89.3, 85.6	15.0, 17.3, 9.8	67.9, 75.5, 81.0	9.3, 7.8, 14.6
15-AcDON	20.0, 100.0, 200.0	75.7, 73.2, 73.8	7.2, 17.1, 9.8	79.3, 70.0, 63.5	15.9, 11.3, 11.2
Fus-X	10.0, 50.0, 150.0	83.4, 81.7, 103.2	6.9, 12.1, 10.5	96.7, 84.6, 88.2	9.0, 18.2, 13.5

## 参考文献

- [1] Rosi P, Borsari A, Lasi G, et al. Aflatoxin M<sub>1</sub> in milk: Reliability of the immunoenzymatic assay [J]. *Int. Dairy J.*, 2007, 17(5): 429-435
- [2] Carvalho KL, Gonçalves GAA, Lopes AL, et al. Modeling uncertainty estimation determination of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk by visual and densitometric thin-layer chromatography with immunoaffinity column clean-up [J]. *Food Addit. Contam.*, 2012, 29(4): 679-693
- [3] 刘柱,陈万勤,沈潇冰,等.多功能柱净化-柱后光化学衍生-高效液相色谱法同时检测玉米和花生中9种真菌毒素[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(2): 168-172
- LIU Zhu, CHEN Wan-qin, SHEN Xiao-bing, et al. Simultaneous determination of mycotoxins in corn and peanut samples by multifunctional column clean-up and high performance liquid chromatography coupled with post-column photochemical derivatization [J]. *Journal of Analytical Science*, 2014, 30(2): 168-172
- [4] Campone L, Piccinelli A L, Celano R, et al. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub> in cereal products [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 7648-7654
- [5] 蔡增轩, 胡玲玲, 王军淋, 等. 超高效液相色谱检测奶及奶制品中的M族黄曲霉毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(3): 801-807
- CAI Zeng-Xuan, HU Ling-Ling, WANG Jun-Lin, et al. Determination of M aflatoxins in milk and milk products by ultra high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(3): 801-807.
- [6] Sulyok M, Krska R, Schuhmacher R. A liquid chromatography/tandem mass spectrometric multi-mycotoxin method for the quantification of 87 analytes and its application to semiquantitative screening of moldy food samples [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 389(5): 1505-1523.
- [7] 洗燕萍,罗海英,杜志峰,等.液相色谱-串联质谱法同时测定玉米粉中6种真菌毒素[J]. *现代食品科技*, 2009, 5(11): 1355-1357
- XIAN Yan-ping, LUO Hai-ying, DU Zhi-feng, et al. Simultaneous determination of six kinds of mycotoxins in corn powder by LC-MS/MS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 5(11): 1355-1357
- [8] Nonakaa Y, Saito K, Hanioka N, et al. Determination of aflatoxins in food samples by automated on-line in-tube solid phase microextraction coupled with liquid chromatography mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A.*, 2009, 1216(20): 4416-4422
- [9] 葛宝坤,赵孔祥,陈旭艳.减肥茶中多种真菌毒素的在线免疫亲和净化液相色谱-串联质谱测定研究[J]. *中国国境卫生检疫杂志*, 2011, 34(5): 382-387
- GE Bao-kun, ZHAO Kong-xiang, CHEN Xu-yan. Determination of mycotoxins in slimming tea by on-line immunoaffinity column coupled HPLC-MS/MS [J]. *Chinese Frontier Health Quarantine*, 2011, 34(5): 382-387
- [10] 孙娟,李为喜,张妍,等.用超高效液相色谱串联质谱法同时测定谷物中12种真菌毒素[J]. *作物学报*, 2014, 40(4): 691-701
- SUN Juan, LI Wei-xi, ZHANG Yan, et al. Simultaneous determination of twelve mycotoxins in cereals by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass

- spectrometry [J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2014, 40(4): 691-701
- [11] IBÁÑEZ-VEAM, LIZARRAGAE, GONZÁLEZ - PEÑASE. Simultaneous determination of type-A and type-B trichothecenes in barley samples by GC-MS [J]. *Food Control*, 2011, 22: 1428-1434
- [12] Arnaud H, Florian C, Christophe D. Effects of sampling and extraction on deoxynivalenol quantification [J]. *Food Chem.*, 2011, 127: 303-307
- [13] Wu SJ, Duan N, Li XL, et al. Homogenous detection of fumonisin B<sub>1</sub> with a molecular beacon based on fluorescence resonance energy transfer between NaYF<sub>4</sub>:Yb,Ho upconversion nanoparticles and gold nanoparticles [J]. *Talanta*, 2013, 116: 611-618
- [14] Wu SJ, Duan N, Zhu CQ, et al. Magnetic nanobead-based immunoassay for the simultaneous detection of aflatoxin B<sub>1</sub> and ochratoxin A using upconversion nanoparticles as multicolor labels [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 30(1): 35-42
- [15] 李响,李向丽,谭贵良,等.磁分离结合 CdTe 发光量子点标记黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 免疫检测新方法[J]. *食品与生物技术学报*, 2013, 32(3): 258-264
- LI Xiang, LI Xiang-li, TAN Gui-liang, et al. A new immunoassay method for aflatoxin B<sub>1</sub> using CdTe luminescent quantum dots as labels [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2013, 32(3): 258-264
- [16] 莫彩娜,杨曦,黄智成.高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中黄曲霉毒素 G<sub>2</sub>、G<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>1</sub> [J]. *广州化工*, 2011, 39(20): 92-94
- MO Cai-na, YANG Xi, HUANG Zhi-cheng. Determination of aflatoxin G<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> in aquatic products with HPLC-MS/MS [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39(20): 92-94
- [17] Huang YJ, Cheng MM, Li W H, et al. *Anal Methods*, 2013, 5: 3721-3731