

发酵茶中多种真菌毒素超高效液相色谱-串联质谱法的测定

刘妍¹, 谭贵良^{2,3}, 刘子雄², 李向丽¹, 陈坚²

(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)

(3. 广东省中山市质量计量监督检测所, 广东中山 528403)

摘要: 采用乙腈/水溶液(84+16)提取试样, MycoSpin 400 多功能柱净化, 建立了发酵茶(普洱茶、湖南黑茶和红茶)中黄曲霉毒素 B₁(AFB₁)、黄曲霉毒素 B₂(AFB₂)、黄曲霉毒素 G₁(AFG₁)、黄曲霉毒素 G₂(AFG₂)、赭曲霉毒素 A(OTA)五种真菌毒素的简单、快速超高效液相色谱-串联质谱检测方法。试样以 Agilent Zorbax Rhd SB-C₁₈ 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, 在优化的条件下, 五种真菌毒素在各自的线性响应范围内线性关系良好, 相关系数(r)不低于 0.9983, 定量限(LOQ)为 0.1~0.5 μg/kg, 低、中、高 3 个加标水平的平均回收率(n=3)为 63.5%~125.0%, 相对标准偏差(RSD)为 3.9%~17.2%。该方法前处理简单、检测速度快、净化效果好、结果准确、可靠, 适合发酵茶中多种真菌毒素的快速检测。

关键词: 多功能柱净化; 超高效液相色谱-串联质谱; 发酵茶; 真菌毒素

文章编号: 1673-9078(2016)8-322-327

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.049

Determination of Various Mycotoxins in Fermented Tea by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

LIU Yan¹, TAN Gui-liang^{2,3}, LIU Zi-xiong², LI Xiang-li¹, CHEN Jian²

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China) (2. Zhongshan Institute for Food and Drug Control,

Zhongshan 528437, China) (3. Zhongshan Supervision Testing Institute of Quality & Metrology, Zhongshan 528403)

Abstract: A method for the determination of five mycotoxins in fermented Pu'er tea, and Hunan dark tea and black tea samples was established. Ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was used to identify aflatoxin B₁ (AFB₁), aflatoxin B₂ (AFB₂), aflatoxin G₁ (AFG₁), aflatoxin G₂ (AFG₂), and ochratoxin A (OTA) under the multiple reaction monitoring (MRM) mode. Tea samples were extracted with an acetonitrile/water solution (84 / 16), and purified using a MycoSpin 400 multifunctional clean-up column. Samples were separated on an Agilent Zorbax Rhd SB-C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm), and qualitative and quantitative analyses were performed using MRM mode. Quantitation was conducted using the external standard method. The results indicated that, under the optimal conditions, five mycotoxins showed a good linear relationship within their own linear response range, with correlation coefficients (r) more than 0.9983, and limits of quantification (LOQ) ranging from 0.1 to 0.5 μg / kg. The recovery of the five mycotoxins at low, medium, and high spiking levels ranged from 63.5% to 125.0%, and the relative standard deviation (RSD, n=3) values were between 3.9% and 17.2%. This method has a simple pretreatment, can provide rapid detection, good purification, and accurate and reliable results, and is suitable for the rapid detection of multi-component mycotoxin contaminants in fermented tea.

Key words: multifunctional clean-up column; ultra-performance liquid chromatography tandem mass-spectrometry; fermented tea; mycotoxins

收稿日期: 2016-06-25

基金项目: 广东省高等学校优秀青年教师培养计划资助项目(Yq2013196); 国家质检总局科技计划项目(2014QK051); 广东省食药局科技计划项目(2015ZX07); 中山市科技计划项目(2014A2FC247、2015B2297)

作者简介: 刘妍(1983-), 女, 讲师, 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, 研究方向: 食品检测分析技术

目前已发现的真菌毒素达 300 多种。真菌毒素(mycotoxins)是由某些真菌产生的次生代谢产物, 常见的主要有黄曲霉毒素(aflatoxins, AF)、伏马菌素(fumonisin)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、赭曲霉毒素(Ochratoxin, OT)和脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)、展青霉素(patulin, PAT)、雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol, NIV)等。而黄曲霉毒

素主要以黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 和 M₁ 存在。其中 AFB₁ 的毒性最强, 被国际癌症研究机构规定为 I 类致癌物。世界卫生组织 (WHO) 已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的真菌毒素限量。我国在国家标准 GB 2761-2011《食品中真菌毒素限量》中对 AFB₁、AFM₁、DON、PAT 和 OTA 进行了限量。在真菌毒素检测方法方面, 国内外报道的主要有: 薄层色谱法 (TIC) [1]、酶联免疫吸附分析 (ELISA) [2,4]、液相色谱法 (HPLC) [5-7]、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) [8-10]、气相色谱法 (GC) [11]、纳米探针技术 [12,13] 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谷物、粮油、保健食品和果蔬等食品中真菌毒素的残留检测。

我国是产茶叶大国, 其中普洱茶、湖南黑茶 (茯茶) 等发酵茶是我国的特种茶, 这些茶叶随着存贮时间的延长, 具有越陈越香的特点。但是茶叶在保存过程中若储存不当则易产生黄曲霉毒素 [14]。近年来关于茶叶尤其普洱茶等经过微生物发酵茶叶的真菌毒素污染已引起消费者的高度关注。然而目前国内外对发酵茶中真菌毒素的检测和污染现状调查还很少见。付朝晖等 (2009) 采用超高效液相色谱法 (HPLC) 对普洱茶、边茶及茯茶 9 份样品进行了检测分析 [6]。陈建玲等 (2011) 采用免疫亲和层析柱净化-高效液相色谱法对广州某茶叶市场普洱茶中多种生物毒素污染现状进行了调查, 结果发现 AFB₁、DON 等多种毒素超过规定限值 [15]。Zhang 等 (2011) 应用免疫层析法检测并用高效液相色谱-质谱法 (HPLC-MS) 验证, 发现 5 份普洱茶样品都含有黄曲霉毒素, 含量为 4.9~59.3 μg/kg [16]。谭志熹等 (2014) 建立普洱茶中 AFB₁ 的免疫亲和柱净化-酶联免疫吸附 (ELISA) 检测方法, 所调查的生普和熟普样品中 AFB₁ 含量均小于 5 μg/kg [4]。但是, 至今采用液相色谱-串联质谱方法深入调查和评价不同类型的发酵茶中多种真菌毒素的研究报道尚不多见。本文建立了采用多功柱净化、液相色谱-串联质

谱 (UPLC-MS/MS) 检测发酵茶中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 和赭曲霉毒素 A 五种真菌毒素的方法。所建立的方法净化效果好、灵敏度高、操作简便, 可实现发酵茶中多种真菌毒素的同时测定。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

1290/6460超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (UPLC-MS/MS) (美国 Agilent 公司); 高速冷冻离心机 (德国 Sigma 公司); MILLI-Q 纯水机 (美国 Millipore 公司); Mycospin 400 净化柱 (美国 ROMER 公司)。

毒素标准品: 黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁)、黄曲霉毒素 B₂ (AFB₂)、黄曲霉毒素 G₁ (AFG₁)、黄曲霉毒素 G₂ (AFG₂)、赭曲霉毒素 A (OTA) (美国 ROMER 公司); 甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯 (德国 Merck 公司)。云南黑茶 (普洱茶)、湖南黑茶 (茯茶) 和红茶购买自当地超市。

1.2 色谱-质谱条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱: Agilent Zorbax Rrhd SB-C₁₈ 柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 柱温: 35 °C; 进样体积: 2 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: 0~1.5 min, 90% A 和 10% B; 1.5~4.0 min, 45% A 和 55% B; 4.0~6.0 min, 90% A 和 10% B。

1.2.2 质谱条件

离子源为鞘流电喷雾离子源 (JetESI), 扫描方式为正、负离子扫描; 检测方式为多反应监测 (MRM); 鞘气温度: 310 °C; 鞘气流量: 11 L/min; 喷嘴电压: 500 V (ESI⁺)/1000 V (ESI⁻); 雾化气压力: 45 psi; 毛细管电压: 4000 V (ESI⁺)/3500 V (ESI⁻); 离子驻留时间 (Dwell time): 20 ms。其他质谱参数采集条件见表 1。

表 1 五种真菌毒素的质谱分析参数

Table 1 UPLC-MS/MS conditions for five mycotoxins

真菌毒素	ESI 模式	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	碰撞能量/eV	毛细管出口电压/V	保留时间/min
AFB ₁	ESI ⁺	313.1	284.9*/240.9	24, 44	171	4.34
AFB ₂	ESI ⁺	315.1	286.9*/258.9	28, 32	176	4.06
AFG ₁	ESI ⁺	329.1	242.9*/199.6	28, 50	156	3.65
AFG ₂	ESI ⁺	331.1	257.0/245.0*	30, 32	158	3.46
OTA	ESI ⁻	401.8	358.1*/211.0	16, 26	120	2.68

注: *为定量离子。

1.3 标准储备液及工作液的配置以下

用乙腈将各真菌毒素标准品配置成500 $\mu\text{g/L}$ 的单标储备液,于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。取适量的各单标储备液,用20%甲醇-水溶液配成20 $\mu\text{g/L}$ 的混合工作液(OTA为100 $\mu\text{g/L}$)。配制标准工作曲线时,根据要求将混合工作液或储备液用流动相稀释成不同浓度,现配现用。

1.4 样品处理方法

准确称取2 g粉碎均匀的试样(精确到0.01 g),置于50 mL离心管中,加入8 mL乙腈+水溶液(84+16),恒温振荡器中振荡30 min,于4 $^{\circ}\text{C}$ 下10000 r/min离心10 min,收集上清液,过滤。取1 mL滤液过MycoSpin 400多功能净化柱,滤液经过0.22 μm 滤膜过滤后,供UPLC-MS/MS分析。

1.5 基质效应实验

以不含目标真菌毒素的茶叶样品,按上述前处理方法处理后得到的溶液为基质空白,向基质空白中加入一定浓度的真菌毒素混合标准溶液,经UPLC-MS/MS分析后,比较其与相同浓度水平标准溶液(以20%甲醇-水溶液作为溶剂)的质谱响应情况,计算各毒素在基质溶液与标准溶液中峰面积的差异,用来评价各种茶叶的基质效应。若两者的峰面积之比在80~120%之间,表明基质效应不明显。反之,表明基质效应显著。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂含有C=O或甲氧基,易得到氢离子,正电离模式下可呈现较好的响应;OTA分子中则含有羟基、酚羟基等,易失去氢离子,在负电离模式下可以得到较好的响应。因此,依据洗脱顺序设定正离子和负离子模式之间的转换,即可实现这五种真菌毒素的同时检测。依据五种真菌毒素的出峰分离情况,可以分为两个时间段进行检测,第一时间段在负离子模式下检测OTA,第二时间段在正离子模式下检测AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂。经过优化后五种真菌毒素化合物均以[M+H]⁺或[M-H]⁻方式形成母离子,针对每个母离子选取两个子离子用以对化合物进行定性和定量分析。本试验最终确定的各种真菌毒素在MRM模式下信号采集的特征离子对、碰撞能等参

数条件见表1。

2.2 液相色谱条件的优化

流动相种类和比例是本研究的处理因素。本研究分别考察了水-甲醇、(0.1%甲酸-水)-甲醇、(5 mM 乙酸铵-水)-甲醇、(10 mM 乙酸铵-水)-甲醇以及(0.01%甲酸-0.05%氨水-水)-甲醇作为流动相的效果。试验结果表明,水-甲醇以及(0.1%甲酸-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;(5 mM 乙酸铵-水)-甲醇和(10 mM 乙酸铵-水)-甲醇作为流动相时 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 响应值较高、峰型较好,但 OTA 响应较差,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明显比其他高,且峰形对称,有利于定量分析。因此最终采用(0.01%甲酸-0.05%氨水-水)-甲醇作为流动相。

为了使五种真菌毒素在短时间内达到基线分离,本实验采用逐步提高流动相中甲醇的浓度的梯度洗脱方式进行分离。结果显示,初始甲醇比例越大,出峰越快,待分析物可在4.5 min内出峰完毕。五种真菌毒素在优化的色谱和质谱条件下的总离子色谱图见图1。其中,AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂的浓度为均20 $\mu\text{g/L}$,OTA的浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 。五种真菌毒素混合标准溶液在ESI⁺和ESI⁻条件下的MRM定量离子色谱图见图2。

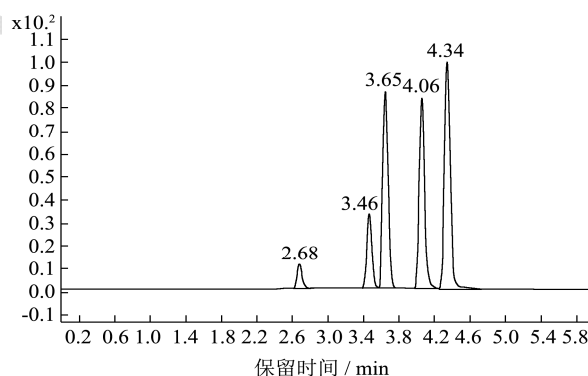
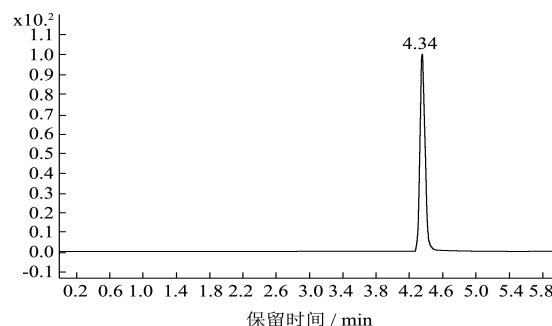


图1 五种真菌毒素在优化条件下的总离子流色谱图

Fig.1 TIC profile of five mycotoxins under optimized conditions



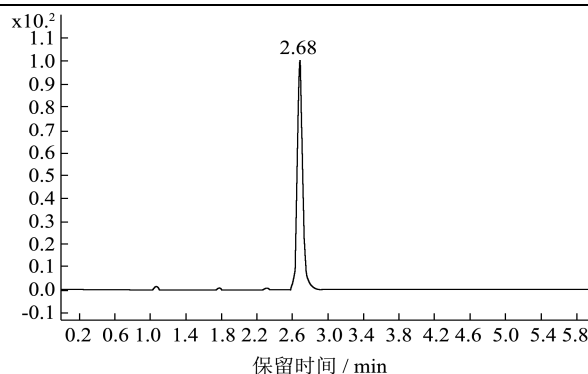
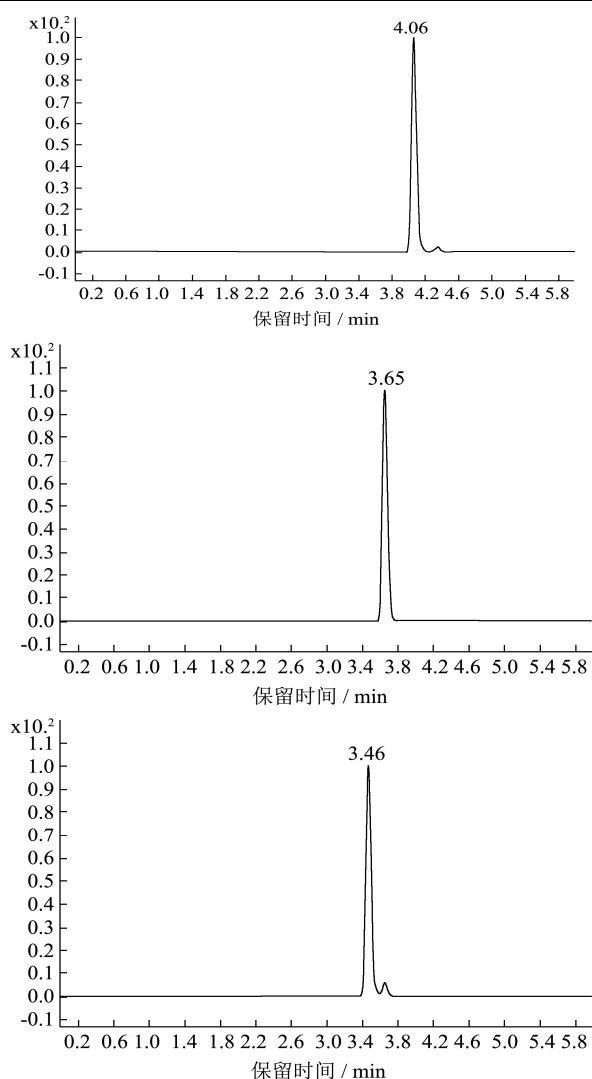


图2 真菌毒素混合标准溶液在ESI⁺和ESI⁻条件下的MRM定量离子色谱图

Fig.2 Quantitative ion chromatograms of five mycotoxins under the mode of MRM (ESI⁺ and ESI⁻)

2.3 样品提取条件的优化

实验结果表明，真菌毒素的提取一般采用极性溶液。乙腈-水体系是使用最为广泛的提取溶剂。本研究比较了不同比例的乙腈-水溶液及甲醇-水溶液的提取效果。在乙腈-水溶液提取溶剂中，还比较了乙腈的浓度（体积比）分别为50%、79%、84%、100%时的提取效果。试验结果表明，随着乙腈浓度的提高，目标分析物的提取回收率也逐步提高，当乙腈浓度为84%时，各种毒素的提取回收率最高（见表2）。因此，本研究采用乙腈/水=84:16作为提取剂。

2.4 基质效应分析

表2 不同提取剂下五种真菌毒素的回收率比较%

Table 2 Comparison of recoveries of mycotoxins using different extracting solvents

真菌毒素	乙腈:水=50:50	乙腈:水=79:21	乙腈:水=84:16	乙腈:水=100:0	甲醇:水=84:16
AFB ₁	70.2	81.1	89.6	79.0	84.5
AFB ₂	65.1	73.0	84.2	72.4	80.3
AFG ₁	74.3	84.5	90.7	81.5	86.1
AFG ₂	65.0	66.2	108.4	78.8	72.1
OTA	76.7	76.9	87.1	79.3	82.5

试验中以阴性空白样品提取液基质作为溶剂，配制10 μg/L的混合标准溶液（OTA为50 μg/L），测定各真菌毒素的峰面积（A）。接着以20%甲醇水为溶剂配制10 μg/L的混合标准溶液（OTA为50 μg/L），测定其峰面积（B）。按照Huang等（2013）报道的方法计算基质效应，基质效应ME(%)=B/A×100。经定量测定表明，AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂的ME为93.1%~113.0%，表示4种毒素受基质效应影响不大，抑制不明显。但OTA的基质效应ME明显，在普洱茶中为132.7%，在湖南黑茶中为145.5%，在红茶中为70.7%，峰面积之比均不在80~120%区间，表明该物质

受基质影响较大。为了同时准确地测定这五种真菌毒素，应选用基质添加曲线作为定量曲线。

2.5 方法的线性范围与定量限

配制标准溶液系列后采用上述优化的条件进行进样分析。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，考察标准溶液曲线的线性范围和相关系数。结果表明，五种真菌毒素在ESI模式下均呈良好的线性关系，相关系数(r)≥0.9983（表3）。

根据五种真菌毒素在质谱MRM模式下响应的不同，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“1.4 样品处理方法”中给定的方法进行前处理,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), 计算得出五种真菌毒素的 LOQ 分别为 0.1~0.5 μg/kg。

表 3 五种真菌毒素的标准曲线、线性范围和定量限 (LOQ, S/N=10)

Table 3 Linear equations, correlations, and limits of quantification (LOQ) of the five mycotoxins

真菌毒素	校正曲线	相关系数(r)	线性范围/(μg/L)	定量限/(μg/kg)
AFB ₁	y=887.637805x+45.707523	0.9997	0.05~20	0.1
AFB ₂	y=906.002541x-85.865280	0.9991	0.1~20	0.2
AFG ₁	y=1492.1x-91.386	0.9983	0.1~20	0.2
AFG ₂	y=64.7852x+8.0535	0.9996	0.1~20	0.2
OTA	y=47.2860x+41.396	0.9998	0.5~100	0.5

2.6 方法的回收率和精密度

以不含毒素的茶叶作为空白样品, 分别添加低、中和高三个水平的毒素, 计算方法的加标回收率和精

密度, 每个添加浓度做 3 个平行。由表 4 可以看出, 5 种真菌毒素的回收率为 63.5%~125.0%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.9%~17.2%。

表 4 发酵茶中五种真菌毒素的回收率及相对标准偏差 (n=3)

Table 4 Recoveries and RSDs of the analytes in fermented teas

样品名称	加标浓度/(μg/kg)	AFB ₁		AFB ₂		AFG ₁		AFG ₂		OTA	
		回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD
普洱茶	0.5	80.2	5.3	84.4	16.5	92.8	3.7	76.2	9.4	63.5	16.2
	5	85.5	9.6	79.4	7.8	85.1	15.3	89.1	6.7	77.7	13.5
	20	90.0	3.9	78.9	9.3	77.3	7.1	83.5	11.6	80.9	9.3
湖南黑茶	0.5	82.4	12.5	76.6	14.2	84.1	14.9	77.8	5.2	69.3	8.7
	5	75.7	10.9	101.1	8.7	86.0	8.4	65.5	8.9	75.8	10.6
	20	76.1	7.3	83.8	9.0	89.2	17.2	81.4	6.2	73.5	12.9
红茶	0.5	67.1	6.1	80.4	7.7	125.0	3.1	90.9	7.8	75.8	9.7
	5	69.8	9.4	82.7	15.1	99.1	9.2	95.2	10.0	86.0	6.0
	20	88.5	5.0	87.2	12.2	89.3	11.2	86.7	16.3	79.2	13.3

2.7 实际样品的测定

采用本方法对在本地销售的 25 份发酵茶样品(其中普洱茶 10 份、湖南黑茶 10 份、红茶 5 份)进行了检测分析。检测结果发现, 有 2 份普洱茶检出 AFB₁, 其含量分别为 3.1 μg/kg 和 7.5 μg/kg; 1 份湖南黑茶检出 OTA, 其含量为 4.2 μg/kg。其余样品未检出真菌毒素。

毒素, 表明这类经过发酵处理的茶叶中存在真菌毒素的安全隐患, 将来需要加大对发酵茶中各类毒素的含量调查和安全性评价。

3 结论

本文通过对质谱、色谱及样品前处理条件的优化, 建立了针对 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 和 OTA 五种真菌毒素的多功能柱净化-UPLC-MS/MS 定量分析方法。乙腈/水溶液 (84+16) 作为提取剂, 提取效果好; MycoSpin 400 多功能净化柱净化效果好、专属性高。建立的分析方法灵敏度高、结果准确可靠, 适合于发酵茶中多种真菌毒素的同时快速检测。从本文及其他研究人员的研究结果显示, 发酵茶中可被检测出真菌

参考文献

[1] Carvalho K L, Goncalves GAA, Lopes A L, et al. Modeling uncertainty estimation determination of aflatoxin M₁ in milk by visual and densitometric thin-layer chromatography with immunoaffinity column clean-up [J]. Food Addit. Contam., 2012, 29(4): 679-693

[2] Rosi P, Borsari A, Lasi G, et al. Aflatoxin M₁ in milk: reliability of the immunoenzymatic assay [J]. Int. Dairy J., 2007, 17(5): 429-435

[3] 刘辉, 张燕. QuEChERS-酶联免疫快速检测法测定茶叶中黄曲霉毒素 B₁ [J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(4): 1307-1313

LIU Hui, ZHANG Yan. Simultaneous determination for aflatoxin B₁ in tea leaf by QuEChERS -enzyme-linked

- immunosorbent assay [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(4): 1307-1313
- [4] 谭志熹,江俊生,陈若恒,等.免疫亲和柱净化-酶联免疫吸附法检测普洱茶中黄曲霉毒素B₁[J].预防医学论坛, 2014, 20(3): 413-415
TAN Zhi-xi, JIANG Jun-sheng, CHEN Ruo-heng, et al. Detection of aflatoxin B₁ in the Puer tea using affinity column purification-enzyme linked immunosorbent assay [J]. Prev. Med. Trib., 2014, 20(3): 413-415
- [5] Campone L, Piccinelli A L, Celano R, et al. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ in cereal products [J]. J. Chromatogr. A., 2011, 1218: 7648-7654
- [6] 付朝晖,黄雪祥,闵顺耕.超高效液相色谱法快速测定发酵茶叶中的黄曲霉毒素[J].分析试验室,2009,28(6):112-115
FU Zhao-hui, HUANG Xue-xiang, MIN Shun-geng. Rapid determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ in fermented tea by ultra performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(6): 112-115
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] 李向丽,谭贵良,梁波,等.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[J].现代食品科技,2015,31(7):342-346
LI Xiang-li, TAN Gui-liang, LIANG Bo, et al. Simultaneous detection of 11 mycotoxins in aquatic products using multifunctional column clean-up and ultrahigh -performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 342-346
- [11] Ibáñez-Veas, Lizarraga, 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] Wu S J, Duan N, Li X L, et al. Homogenous detection of fumonisin B₁ with a molecular beacon based on fluorescence resonance energy transfer between NaYF₄: Yb, Ho upconversion nanoparticles and gold nanoparticles [J]. Talanta, 2013, 116: 611-618
- [13] 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B₁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 B₁ using CdTe luminescent quantum dots as labels [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2013, 32(3): 258-264
- [14] 赵浩军,王坤,杨卫花,等.高效液相色谱柱后光化学反应-荧光检测茶叶中黄曲霉毒素B₁[J].茶叶科学,2013,33(3):237-241
ZHAO Hao-jun, WANG Kun, YANG Wei-hua, et al. Determination of aflatoxins B₁ in tea by high performance liquid chromatography-fluorescence detector with post-column photochemical reaction [J]. Journal of Tea Science, 2013, 33(3): 237-241
- [15] 陈建玲,李文学,杨光宇,等.广州某茶叶市场普洱茶中多种生物毒素污染现状调查[J].癌变·畸变·突变,2011,23(1): 68-71
CHEH Jian-ling, LI Wen-xue, YANG Guang-yu, et al. Biological contamination of Puer tea in Guangzhou tea market [J]. Arcinogenesis, Teratogenesis, Mutagenesis, 2011, 23(1): 68-71
- [16] Zhang D, Li P, Yang Y, et al. A high selective immunochromatographic assay for rapid detection of aflatoxin B₁ [J]. Talanta, 2011(85): 736-742