

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250402004

引用格式: 魏玉霞, 张思静, 左郡, 等. 玉米粉中3种玉米赤霉烯酮真菌毒素的检测及其膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 24-29.

WEI YX, ZHANG SJ, ZUO J, *et al.* Development of determination procedure and dietary exposure risk assessment for 3 kinds of zearalenone mycotoxins in maize flour [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 24-29. (in Chinese with English abstract).

玉米粉中3种玉米赤霉烯酮真菌毒素的检测及其膳食暴露风险评估

魏玉霞*, 张思静, 左郡, 王芳, 王建国, 李亚, 张子彤, 雷凯

(北京市通州区疾病预防控制中心, 北京 101100)

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法同时检测玉米粉中玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、 α -玉米赤霉烯醇(α -zearalenol, α -ZOL)、 β -玉米赤霉烯醇(β -zearalenol, β -ZOL)含量的方法, 并对其人群暴露进行风险评估。**方法** 玉米粉样品经70%乙腈-水(V/V)振荡提取, QuEChERS-固相萃取净化, 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定3种ZEN类毒素, 基质匹配外标法定量, 采用污染指数和风险商(hazard quotient, HQ)进行膳食暴露风险评估。**结果** ZEN、 α -ZOL、 β -ZOL分别在0.2~100.0、0.2~100.0、0.5~100.0 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性良好。ZEN、 α -ZOL和 β -ZOL的检出限分别为0.5、0.5和1.5 $\mu\text{g/kg}$; 定量限分别为1.5、1.5和4.5 $\mu\text{g/kg}$ 。在5.0~60.0 $\mu\text{g/kg}$ 的添加浓度范围内, 3种目标物的回收率在80.4%~103.0%之间, 且精密度均小于15%。采用该方法检测30份市售玉米粉样品, ZEN检出率为80%, α -ZOL和 β -ZOL无检出。ZEN的污染指数小于0.7, HQ<1, 说明没有风险, 对人体健康威胁小。**结论** 该方法样品制备简单快速、准确、灵敏、能满足限量标准要求, 可用于玉米粉样品的检测, 有望进一步推广应用于粮食和粮食制品中3种ZEN类毒素的分析检测。

关键词: 玉米赤霉烯酮; α -玉米赤霉烯醇; β -玉米赤霉烯醇; 超高效液相色谱-串联质谱法; QuEChERS; 膳食暴露风险评估

Development of determination procedure and dietary exposure risk assessment for 3 kinds of zearalenone mycotoxins in maize flour

WEI Yu-Xia*, ZHANG Si-Jing, ZUO Jun, WANG Fang, WANG Jian-Guo,
LI Ya, ZHANG Zi-Tong, LEI Kai

(Beijing Tongzhou District Center for Disease Prevention and Control, Beijing 101100, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the determination of zearalenone (ZEN), α -zearalenol (α -ZOL) and β -zearalenol (β -ZOL) in maize flour by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and assess the dietary exposure risk. **Methods** The samples were extracted by 70% acetonitrile-water (V/V), purified by

收稿日期: 2025-04-02

基金项目: 通州区高层次人才发展计划项目(YHLD2019004)

第一作者/*通信作者: 魏玉霞(1979—), 女, 博士, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: wyx1130@163.com

QuEChERS, then detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in multiple reaction monitoring mode and quantified by matrix matching curve. The pollution index and hazard quotient (HQ) are used for dietary exposure risk assessment. **Results** ZEN, α -ZOL and β -ZOL showed good linearity within the ranges of 0.2–100.0, 0.2–100.0 and 0.5–100.0 $\mu\text{g/L}$ respectively. The limits of detection of ZEN, α -ZOL and β -ZOL were 0.5, 0.5 and 1.5 $\mu\text{g/kg}$, respectively; the limits of quantitation were 1.5, 1.5 and 4.5 $\mu\text{g/kg}$ respectively. Within the addition concentration range of 5.0–60.0 $\mu\text{g/kg}$, the recovery rates of the 3 kinds of target substances were between 80.4% and 103.0%, and the precisions were all less than 15%. This method was used to test 30 commercially available maize flour samples. The detection rate of ZEN was 80%, while α -ZOL and β -ZOL were not detected. The pollution index of ZEN was less than 0.7 and the HQ of ZEN was less than 1, it indicated that there was no risk and the threat to human health was small. **Conclusion** The method is sensitive, accurate and effective for routine monitoring of ZEN, α -ZOL and β -ZOL in maize flour. This method can be expected to use for the determination of the ZEN, α -ZOL and β -ZOL in other grain and its products.

KEY WORDS: zearalenone; α -zearalenol; β -zearalenol; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; QuEChERS; dietary exposure risk assessment

0 引言

玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)是镰刀菌属真菌产生的一种次级代谢产物,具有生殖毒性、免疫毒性和致癌性^[1-5]。ZEN 主要污染玉米、小麦、高粱和小米等谷物,据调查,全世界每年都有谷物受到真菌毒素不同程度的污染^[6-9]。GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》规定,小麦和小麦粉、玉米及其制品中 ZEN 的限量标准为 60 $\mu\text{g/kg}$; 欧盟对谷物及其制品进行了详细的区分,限量在 20~400 $\mu\text{g/kg}$ 之间^[10-11]。

ZEN 易被还原为 α -玉米赤霉烯醇(α -zearalenol, α -ZOL)和 β -玉米赤霉烯醇(β -zearalenol, β -ZOL),且 α -ZOL 的毒性强于 ZEN, β -ZOL 的毒性与 ZEN 相当^[12-13]。因此有必要对食品中的 ZEN、 α -ZOL、 β -ZOL 进行分析检测,保证食品安全。

GB 5009.209—2016《食品安全国家标准 食品中玉米赤霉烯酮的测定》规定了多种食品中 ZEN 的标准检测方法。GB/T 21982—2008《动物源食品中玉米赤霉醇、 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残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》规定了同时检测动物源性食品中 α -ZOL 和 β -ZOL 的液相色谱-串联质谱法,其中 GB 5009.209—2016 代替 GB/T 21982—2008 中 ZEN 的检测方法。有文献报道采用液相色谱-串联质谱法检测奶粉和牛奶^[12-13]、食品和药用植物^[14-15]、尿^[16-17]等样品中的 ZEN 及部分代谢物。已报道的文献中样品净化中采用了 QuEChERS^[12-15]、免疫亲和净化^[11,18]、固相萃取和液液萃取^[16-17]等方法,其中免疫亲和净化、固相萃取和液液萃取法有机溶剂使用量大且操作烦琐。QuEChERS 方法具有简单、快速等特点,近年来在真菌毒素检测中也得到了越来越广泛的应用。目前,

对于粮食及其制品中 ZEN 及其代谢物的同时测定,没有现行有效的标准检测方法,文献报道也很少。因此,本研究提出采用 QuEChERS 进行样品制备,超高效液相色谱-串联质谱法检测,保证样品制备和检测的速度、准确和通量,建立适用于大批量样品检测的同时测定玉米粉中 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的检测方法,进行实际样品检测并进行膳食暴露风险评估。以期在大批量样品分析监测中得到应用。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

Waters Acquity UPLC-TQS 液相色谱-质谱联用仪(美国 Waters 公司); IKA MS3 漩涡混合器(德国 IKA 公司); 3-18K 离心机(德国 Sigma 公司); AFS 80E 超纯水仪(美国 Millipore 公司); UW4200H 电子天平($d=0.01$ g, 日本 SHIMADZU 公司); SHZ-B 水浴恒温振荡器(上海博讯医疗生物仪器股份有限公司); 基质分散固相萃取净化管、0.22 μm 滤膜(北京纳鸥科技有限公司)。

1.2 材料与试剂

北京市部分地区市售玉米粉样品,共 30 件。其中超市 16 件,市场 11 件,网购 3 件。

乙腈、甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司); 甲酸(色谱纯,中国安谱公司); ZEN 标准溶液(质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$)、 α -ZOL 标准溶液(质量浓度 10 $\mu\text{g/mL}$)、 β -ZOL 标准溶液(质量浓度 10 $\mu\text{g/mL}$) (美国 Romer 公司); Waters ACQUITY BEH C_{18} 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); 水为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取(5.00 \pm 0.05) g 的样品于 50 mL 离心管,加入 20 mL

70%乙腈/水溶液, 涡旋混匀, 振荡 30 min 提取。4 °C 10000 r/min 离心 10 min, 取 2 mL 上清液于 QuEChERS 固相萃取净化管, 涡旋。4 °C 10000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.22 μm 的滤膜, 上机测定。

1.3.2 标准溶液配制

(1)混合标准中间液

分别准确吸取一定量 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 标准溶液, 用乙腈稀释并定容, 配制 1 μg/mL 的混合标准溶液。

(2)标准系列溶液

准确吸取适量混合标准中间液, 用乙腈-水(3:7, V/V)定容, 配制成 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的混合标准系列溶液, 现用现配。

(3)基质匹配标准系列溶液

准确吸取一定量的混合标准中间液, 以阴性玉米粉样品提取液(按样品前处理流程 1.3.1 制备)作为溶剂, 配制成 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的混合标准系列溶液。

1.3.3 色谱质谱条件

(1)液相色谱条件

采用 Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱分离; 流动相 A=5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相 B=乙腈; 流速: 0.3 mL/min; 进样量 3 μL; 柱温 40 °C; 梯度洗脱条件为: 0~0.5 min (95% A)~1.0 min (30% A)~6.0 min (0% A)。

(2)质谱条件

质谱条件: 电离模式为电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)负离子模式; 脱溶剂气流量: 1000 L/Hr; 锥孔电压: 22 V; 喷雾电压: -1.5 KV; 雾化气压力: 7 bar; 离子源温度: 550 °C。检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 参数见表 1。

表 1 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的 MRM 参数
Table 1 MRM parameters of ZEN, α -ZOL and β -ZOL

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 /V	碰撞电压 /V
ZEN	317.16	130.91	4	32
		174.95	4	26
α -ZOL	319.16	159.85	2	20
		275.10	2	26
β -ZOL	319.16	275.10	2	32
		159.85	2	20

1.3.4 风险评估

本研究采用污染指数评价 ZEN 的污染等级^[19]。按公式(1)~(2)计算污染指数, 结果根据表 2 判断。

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

$$P_N = \sqrt{(P_{iave}^2 + P_{imax}^2) / 2} \quad (2)$$

式中: P_i 为 ZEN 单因素污染指标; P_N 为综合污染指数; C_i 为玉米粉中 ZEN 的浓度, μg/kg; S_i 为玉米粉中 ZEN 的国家规定限量标准; P_{iave} 和 P_{imax} 分别代表 ZEN 的 P_i 的平均值和最大值。

表 2 产品污染风险分类表

Table 2 Classification table of product contamination risk

分数阈值	等级划分	等级描述
<0.7	A	无污染
0.7~1.0	B	污染度数低, 需注意预防
1.0~2.0	C	轻微污染
2.0~3.0	D	中度污染
>3.0	E	重度污染

用风险商(hazard quotient, HQ)法进行膳食暴露风险评估, 根据公式(3)和(4)计算 HQ^[20-21]。HQ 指通过膳食摄入 ZEN 的安全风险的大小, 即表示为通过食用玉米粉摄入 ZEN 的每日摄入量估计量(estimated daily intake, EDI)与每日最大耐受摄入量(provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI)之比。HQ<1, 无风险; HQ>1, 有风险, 且 HQ 数值与风险成正比。

$$EDI = \frac{C \times K}{BW} \quad (3)$$

$$HQ = \frac{EDI}{PMTDI} \quad (4)$$

式中: HQ 为风险商; EDI 为每日摄入量估计量, μg/(kg·day); PMTDI 为每日最大耐受量, μg/(kg·day); C 为样品中 ZEN 污染的平均含量, μg/kg; K 为人均消费量, g/d; BW 为身体质量, kg。

1.4 数据处理

本研究前处理条件优化为 3 个平行样品测定, 方法学验证为 6 次平行测定。采用 MasslynxV4.2 软件进行数据处理, 采用 Excel 2013 进行原始数据处理和绘图。

2 结果与分析

2.1 提取条件的优化

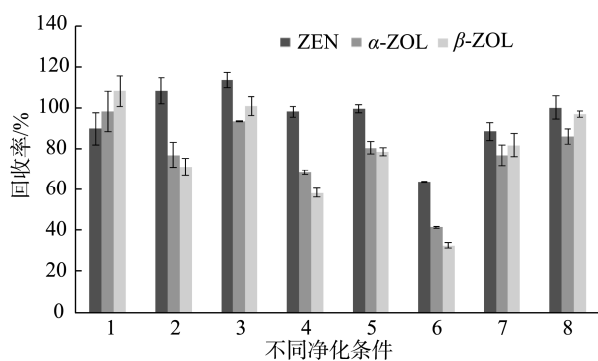
在样品提取时结合 GB 5009.209—2016 和文献报道方法^[14-17], 选择在提取液中加入一定比例的水, 提高 ZEN 及其代谢物的提取效果。本研究采用基质加标样品, 以回收率为指标, 依次比较了以下不同提取条件的提取效果(1)乙腈-水-甲酸(70/29/1, V/V/V)和乙腈-水(70/30, V/V)作为提取液; (2)提取中加入提取盐包(4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g TSCD, 0.5 g DHS)和不加盐包; (3)振荡和超声时间的影响。结果见表 3, 由表 3 可见, 用乙腈-水(70/30, V/V)做提取溶剂, 振荡 30 min 的提取效果最佳。

表 3 不同提取条件下 3 种 ZEN 真菌毒素的回收率
Table 3 Recovery rates of 3 kinds of ZEN mycotoxins under different extraction conditions

	条件	ZEN	α -ZOL	β -ZOL
		/%	/%	/%
提取溶液	乙腈-水-甲酸	91.4	72.1	71.0
	乙腈-水	108.0	83.2	84.4
	乙腈-水(加盐包)	89.2	64.5	71.3
提取条件	超声 10 min	97.2	78.5	80.4
	超声 30 min	110.0	86.2	77.7
	振荡 30 min	110.0	89.1	84.9

2.2 净化条件的选择

QuEChERS 固相萃取中应用的吸附剂主要有 C₁₈、石墨化炭黑、乙二胺-N-丙基硅胶(primary secondary amine, PSA)以及多壁碳纳米管等。C₁₈ 能有效去除脂肪和类脂等非极性杂质, PSA 主要用于去除碳水化合物、酚类、脂肪和极性色素等、石墨化炭黑可去除色素^[22-25], 多壁碳纳米管可去除色素、有机酸、重金属离子等杂质^[26-28]。本研究比较了 8 种不同的 QuEChERS 固相萃取管的净化效率, 结果见图 1。8 种净化柱的净化效果。由图 1 可见, ZEN 在 50 mg PSA/50 mg C₁₈/100 mg MgSO₄ 中的净化效率最高, α -ZOL 和 β -ZOL 在 50 mg PSA/150 mg MgSO₄ 中净化效率最高, 50 mg PSA/50 mg C₁₈/100 mg MgSO₄ 次之。综合考虑各个化合物的净化效果, 选择 50 mg PSA/50 mg C₁₈/100 mg MgSO₄ 进行净化。该净化方式与谢瑜杰等^[13]报道的奶粉样品的净化和蒋晓宏等^[14]净化糈粳样品的的方法一致。



注: 1. 50 mg PSA/150 mg MgSO₄; 2. 50 mg C₁₈; 3. 50 mg PSA/50 mg C₁₈/100 mg MgSO₄; 4. 50 mg PSA/50 mg C₁₈/50 mg Carb/150 mg MgSO₄; 5. 50 mg PSA/50 mg Carb/150 mg MgSO₄; 6. 50 mg PSA/100 mg MWCNTS/100 mg MgSO₄; 7. 50 mg PSA; 8. 50 mg PSA/100 mg C₁₈。

图 1 不同净化条件下 3 种 ZEN 真菌毒素的回收率
Fig.1 Recovery rates of 3 kinds of ZEN mycotoxins under different purification conditions

2.3 液相色谱-质谱条件的优化

采用 500 μ g/L 的标准溶液, 通过蠕动泵以 20 μ L/min 的流速, 采用 Intellistart 软件, 分别优化 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的质谱条件。液相色谱分离中以 5 mmol/L 乙酸铵水溶液/乙腈为流动相, 通过优化梯度洗脱条件, 得到空白基质加标样品中各化合物的色谱图见图 2。

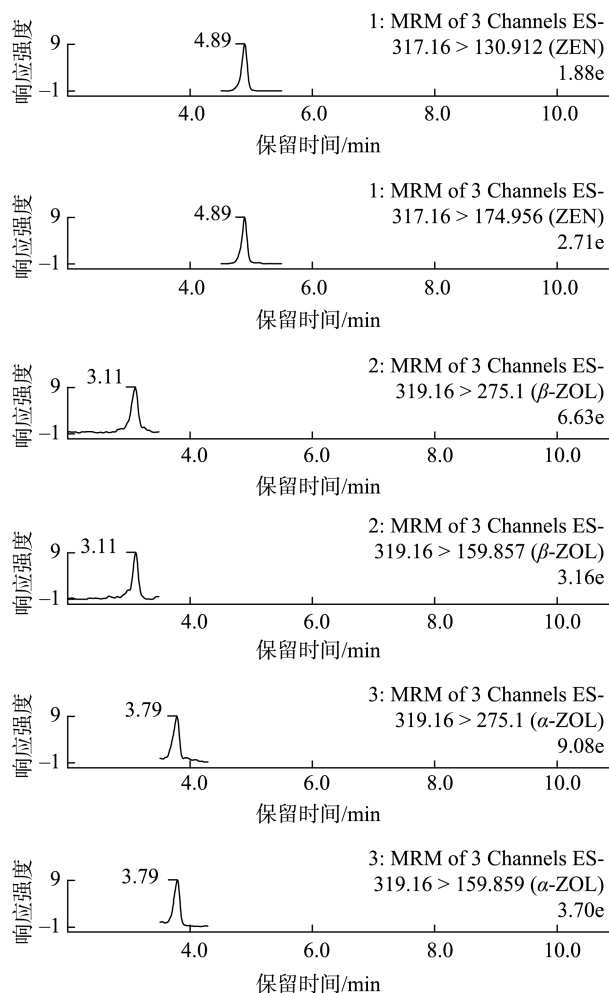


图 2 空白基质加标样品的各化合物色谱图(5.0 μ g/kg)
Fig.2 Chromatograms of each compound in the spiked samples of the blank matrix (5.0 μ g/kg)

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系、检出限和定量限

分别考察了溶剂曲线和基质匹配曲线, 在溶剂体系中 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的线性范围均为 0.1~100.0 μ g/L, r 均大于 0.998。基质匹配曲线中 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的线性范围分别为 0.2~100.0, 0.2~100.0 和 0.5~100.0 μ g/L, 相关系数 r 均大于 0.998。

采用空白基质加标样品进行灵敏度测定, ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的检出限($S/N=3$)分别为: 0.5、0.5 和 1.5 μ g/kg; 定量限($S/N=10$)分别为: 1.5、1.5 和 4.5 μ g/kg。满足 ZEN 限量标准的要求。

2.4.2 添加回收率与精密度

取空白玉米粉样品, 在 5.0、15.0 和 60.0 μ g/kg 3 个不同浓度水平, 考察回收率和精密度。由表 4 可见, 低、中、高 3 个不同浓度加标条件下玉米粉样品中 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 回收率在 80.4%~103.0%之间, 精密度均小于 15%。

表 4 准确度和精密度($n=6$)
Table 4 Recoveries and precisions ($n=6$)

化合物	加标量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	RSDs/%
ZEN	5.0	91.4	12.0
	15.0	92.5	4.6
	60.0	92.3	12.0
α -ZOL	5.0	80.4	12.0
	15.0	98.9	4.8
	60.0	95.7	4.6
β -ZOL	5.0	84.6	12.0
	15.0	103.0	9.0
	60.0	95.6	6.5

2.4.3 基质效应

样品中共提取物的存在会影响分析目标物的响应, 形成基质效应(matrix effects, ME)。根据式(5)计算 $ME^{[290-30]}$ 。

$$ME/\% = \left(\frac{\text{基质匹配标准去进斜率}}{\text{溶剂标准曲线斜率}} - 1 \right) \times 100\% \quad (5)$$

$|ME| > 50\%$ 为强基质效应; $20\% \leq |ME| \leq 50\%$ 为中等基质效应; $|ME| < 20\%$ 为弱基质效应。经测定, 本方法中 ZEN、 α -ZOL 和 β -ZOL 的 ME 为 33.5%、41.5% 和 39.1%, 为中等基质抑制效应。因此, 在样品检测中选择基质匹配曲线, 提高分析检测的可靠性。

2.5 实际样品检测

采用本方法对市售 30 份玉米粉样品进行了分析测定, 结果表明: 30 件样品均未检出 α -ZOL 和 β -ZOL, 24 件样品中检测出 ZEN, 检出率为 80%, 其中一份样品为 $1.12 \mu\text{g}/\text{kg}$, 在检出限和定量限之间, 其余 23 件样品检出范围在 $1.5 \sim 30.1 \mu\text{g}/\text{kg}$, 23 件样品的平均值为 $11.2 \mu\text{g}/\text{kg}$, 中位数为 $8.39 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.6 健康风险评估

本研究通过综合污染指数法和风险商对玉米粉中检出的 ZEN 污染水平和健康风险进行评估。ZEN 的平均污染指数 P_i 值为 0.151, 整体的污染指数 P_N 为 0.370, 均小于 0.7, 属于无污染。

按照成人(60 kg)和儿童(16.5 kg)平均每天消费玉米 16.8 g 和 7.34 g^[31-32], 计算得到的成人和儿童的 EDI 分别为 0.00246 和 0.00202 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{day})$, 结合 ZEN 的每日可耐受摄入量 $0.5 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{day})$ ^[31], 计算得到成人和儿童的 HQ 分别为 0.00492 和 0.00404, 结果均小于 1。表明成人和儿童的玉米粉中的 ZEN 无显著风险。与孟繁磊等^[31]对吉林玉米真菌毒素膳食风险评估研究结果一致。但本次评估可能存在的不确定因素: (1)选择市售玉米粉为样品, 涵盖了超市、市场和网购等渠道, 但样本量比较小。因此玉米粉中 ZEN 的实际污染水平可能会有偏差。(2)进行平均摄入

量评估时, 采用成年人和儿童的玉米消费量进行评估。在玉米的实际消费中除了玉米粉, 还存在玉米淀粉、玉米制品等形式, 可能会导致 EDI 偏高, 从而引起 HQ 值偏大。(3)评估中采用的玉米消费量来源于《第五次中国总膳食研究》评估, 而非当地的人均消费数据, 可能会导致评估结果有所偏差。

3 结论

本研究建立了同时测定玉米粉中 ZEN、 α -ZOL、 β -ZOL 的超高效液相色谱-串联质谱分析测定方法。用乙腈/水提取, 50 mg PSA/50 mg C_{18} /100 mg MgSO_4 基质分散固相萃取净化, 超高效液相色谱-串联质谱法分析检测, 基质匹配外标法定量。该方法样品简单、快速, 精密度好、回收率高、灵敏度高、稳定可靠。该方法成功应用于玉米粉中 3 种 ZEN 类真菌毒素的检测并有望进一步推广应用用于粮食及其制品中 3 种 ZEN 类真菌毒素的分析测定。采用污染指数和风险商进行膳食暴露风险评估, 结果为无风险。

参考文献

- [1] LV QX, XU WJ, YANG F, *et al.* Reproductive toxicity of zearalenone and its molecular mechanisms: A review [J]. *Molecules*, 2025, 30(3): 505–522.
- [2] CAO HW, ZHI Y, XU HB. Zearalenone causes embryo toxicity and induces oxidative stress and apoptosis in differentiated human embryonic stem cells [J]. *Toxicology in Vitro*, 2019, 54: 243–250.
- [3] CAI PR, FENG NN, ZOU H. Zearalenone damages the male reproductive system of rats by destroying testicular focal adhesion [J]. *Environmental Toxicology*, 2023, 38(2): 278–288.
- [4] CAI GD, SUN K, WANG T. Mechanism and effects of zearalenone on mouse T lymphocytes activation *in vitro* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 162: 208–217.
- [5] BULGARU CV, ELIZA-MARIN D, PISTOL GC. Zearalenone and the immune response [J]. *Toxins*, 2021, 13(4): 248–268.
- [6] 赵天祥, 余祖华, 丁轲, 等. 微生物降解玉米赤霉烯酮的研究进展[J]. *微生物学报*, 2023, 63(10): 3711–3726.
- [7] ZHAO TX, YU ZH, DING K, *et al.* Research progress in microbial degradation of zearalenone [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(10): 3711–3726.
- [8] HUDUR A, ADDY F, MAHUNUK G, *et al.* Zearalenone contamination in maize, its associated producing fungi, control strategies, and legislation in Sub-Saharan Africa [J]. *Food Science & Nutrition*, 2024, 12(7): 4489–4512.
- [9] JELKA P, MARINA J, NINA K, *et al.* Zearalenone in feed, urine and meat from three pig farms in Croatia [J]. *Veter Stanica*, 2024, 55(1): 1–11.
- [10] 闫兆凤, 黄常刚, 杨欣. 中国主粮中真菌毒素污染现状[J]. *卫生研究*, 2022, 51(4): 685–691.
- [11] YAN ZF, HUANG CG, YANG X. The current situation of fungal toxin pollution in China's staple food [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2022, 51(4): 685–691.
- [12] 翟晨, 穆蕾, 杨悠悠. 中国及欧盟粮油食品真菌毒素限量及减控措施对比[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(3): 302–309.
- [13] ZHAI C, MU L, YANG YY. Comparison of mycotoxins limit standards and control measures of grain and oil foods between China and European Union: A review [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(3): 302–309.

- [11] 王蒙, 陈金男, 叶金, 等. 免疫磁珠高通量自动净化-超高效液相色谱法快速测定饲料中玉米赤霉烯酮[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(9): 29–34.
WANG M, CHEN JN, YE J. Immunomagnetic bead high-throughput automatic purification-ultra performance liquid chromatography for determination of zearalenone in feed [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(9): 29–34.
- [12] 谢瑜杰, 陈辉, 彭涛, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱测定牛奶中 6 种玉米赤霉烯酮类毒素[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 304–310.
XIE YJ, CHEN H, PENG T. Determination of six zearanols in milk by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2019, 40(10): 304–310
- [13] 谢瑜杰, 陈辉, 胡雪艳, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测奶粉中玉米赤霉烯酮及其代谢物[J]. 食品工业科技, 2020, 41(7): 233–238.
XIE YJ, CHEN H, HU XY. Determination of zearalenone and its metabolites in milk powder by HPLC-MS/MS with QuEChERS cleanup [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(7): 233–238.
- [14] 蒋晓宏, 霍宗利, 朱峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定糴粉中 15 种真菌毒素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(9): 1000–1007.
JIANG XH, HUO ZL, ZHU F, *et al.* Determination of 15 mycotoxins in Zanba by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(9): 1000–1007.
- [15] KONG WJ, SHEN HH, ZHANG XF. Analysis of zearalenone and α -zearalenol in 100 foods and medicinal plants determined by HPLC-FLD and positive confirmation by LC-MS-MS [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(7): 1584–1590.
- [16] SOLFRIZZO M, GAMBACORTA L, LATTANZIO VT. Simultaneous LC-MS/MS determination of aflatoxin M₁, ochratoxin A, deoxynivalenol, de-epoxydeoxynivalenol, α - and β -zearalenols and fumonisin B₁ in urine as a multi-biomarker method to assess exposure to mycotoxins [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 401(9): 2831–2841.
- [17] MATRASZEK I, WOZNIAK B, ZMUDZKI J. Determination of zeranol, taleranol, zearalanone, α -zearalenol, β -zearalenol and zearalenone in urine by LC-MS/MS [J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2013, 30(6): 987–994.
- [18] 莫凡, 姚婷, 胡深, 等. 免疫磁珠高通量全自动净化结合高效液相色谱快速测定饲料中玉米赤霉烯酮含量[J]. 动物营养学报, 2024, 36(11): 7454–7466.
MO F, YAO T, HU S, *et al.* Determination of zearalenone content using high throughput automatic immunomagnetic beads purification on combined with high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2024, 36(11): 7454–7466.
- [19] 卢萍萍, 曾祥辉, 何颖, 等. 2024 年湖南省市售爆米花真菌毒素污染状况及人群暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 65–73.
LU PP, ZENG XH, HE Y, *et al.* Mycotoxin contamination and population exposure risk assessment of commercial popcorn from Hunan Province in 2024 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 65–73.
- [20] 尹青春, 陈小妹, 周凌聿, 等. 龙眼及其制品中 44 种真菌毒素高通量检测方法的建立及其膳食暴露风险评估[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 254–266.
YIN QC, CHEN XM, ZHOU LY, *et al.* Development of a high-throughput detection assay and dietary exposure risk assessment for 44 mycotoxins in longan and its products [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 254–266.
- [21] LI K, CAI H, LUO B, *et al.* Recent progress of mycotoxin in various food products—human exposure and health risk assessment [J]. Foods, 2025(14): 865–883.
- [22] MBISANA M, MOGOPUDI D, CHIBUA I. Current advances in QuEChERS extraction of mycotoxins in various food and feed matrices [J]. Pure and Applied Chemistry, 2024, 96(10): 1413–1427.
- [23] JIN QQ, XU QW, ZHAO ZY, *et al.* Simultaneous determination of six acidic herbicides and metabolites in plant origin matrices by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Molecules, 2025, 30(4): 852–865.
- [24] BAÑO DVMJ, MARTÍNEZ AP, LUCAS PG, *et al.* Overview of the evolution and trends of the QuEChERS sample preparation procedure [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2024, 262(1): 1–20.
- [25] PAN S, SONG X, WANG D, *et al.* Simultaneous determination of thiacloprid and its five metabolites in vegetables and flowers using QuEChERS combined with HPLC-MS/MS [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024, 104(20): 8863–8877.
- [26] ZANCHIN CF, FLORIANO L, FARIAS BSD, *et al.* Carbon nanotubes stabilized in chitosan sponge (CNT-CS) as a new alternative clean-up sorbent for pesticide multiresidue determination in eggplants using QuEChERS and UHPLC-MS/MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2025, 417(7): 1407–1419.
- [27] LI GD, HOU ZD, LU ZP, *et al.* Development and validation of a multiresidue method for fluzifop-p-butyl and its two major relevant metabolites in panax ginseng using a modified QuEChERS method and HPLC-ESI-MS/MS [J]. Chemistry Select, 2019, 4(19): 5791–5795.
- [28] YI SC, LIU R, WU PZ, *et al.* Determination of 35 prohibited pesticide residues in *Saussurea costus* by modified QuEChERS method based on multi-walled carbon nanotubes coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(3): 282–290.
- [29] BANNO A, YABUKI Y, SONNDA M, *et al.* Investigation of variability in the matrix effect on stable isotope-labeled internal standards in liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of 25 pesticides in vegetables [J]. Journal of Pesticide Science, 2024, 49(2): 65–76.
- [30] 刘琳, 龚倩, 王会, 等. 改进 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定绿茶中 16 种真菌毒素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(20): 208–216.
LIU L, GONG Q, WANG H, *et al.* Determination of 16 kinds of mycotoxins in green tea by improved QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(20): 208–216.
- [31] 孟繁磊, 范宏, 谭莉, 等. 吉林省玉米真菌毒素污染状况及其膳食风险评估研究[J]. 玉米科学, 2021, 29(5): 88–94.
MENG FL, FAN H, TAN L, *et al.* Contamination status and dietary risk assessment of corn mycotoxins in Jilin Province [J]. Journal of Maize Sciences, 2021, 29(5): 88–94.
- [32] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
WU YN, ZHAO YF, LI JG. The fifth China total diet study [M]. Beijing: Science Press, 2018.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)