DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251107002
引用格式: 许嘉, 王银会, 王硕. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定香辛料中 21 种新兴真菌毒素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 244–253.
XU J, WANG YH, WANG S. Rapid determination of the content of 21 kinds of emerging mycotoxins in spices by solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 244–253. (in Chinese with English abstract).

固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定香辛料中 21 种新兴真菌毒素含量

许　嘉, 王银会, 王　硕*

[北京市朝阳区疾病预防控制中心(北京市朝阳区卫生健康监督所), 北京　100020]

摘　要: 目的　建立一种基于固相萃取前处理的超高效液相色谱-串联质谱法快速分析香辛料中传统真菌毒素和交链孢酚单甲醚等 5 种新兴真菌毒素(共 21 种真菌毒素)含量的方法。**方法**　样品提取液由分散固相萃取净化, 经 HSS T3 柱分离, 以含 0.1%甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵的水溶液与含 0.1%甲酸和 3 mmol/L 乙酸铵的甲醇混合液为流动相进行梯度洗脱, 采用电喷雾电离技术进行正负离子模式的快速切换, 同时运用多反应监测模式进行数据采集, 并结合外标法进行定量分析。**结果**　21 种真菌毒素在一定的浓度范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数(r)均不低于 0.99。检出限为 0.10~6.00 μg/kg, 定量限为 0.30~22.00 μg/kg。目标物的平均回收率为 78.5%~100.5%, 相对标准偏差为 1.50%~7.98%。**结论**　该方法具有优异的准确性和精密度, 可用于香辛料中多种真菌毒素的快速、准确检测。

关键词: 固相萃取; 新兴真菌毒素; 高通量筛查; 超高效液相色谱-串联质谱法

Rapid determination of the content of 21 kinds of emerging mycotoxins in spices by solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XU Jia, WANG Yin-Hui, WANG Shuo*

[*Chaoyang District Center for Disease Prevention and Control* (*Chaoyang District Institute of Health Supervision*), *Beijing* 100020, *China*]

ABSTRACT: Objective　To establish a rapid method for the determination of 21 kinds of mycotoxins in spices, including conventional mycotoxins and 5 kinds of emerging mycotoxins such as alternariol monomethyl ether by solid-phase extraction pretreatment coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods**　Sample extracts were purified by dispersive solid-phase extraction, separated on an HSS T3 column. Gradient elution was performed using a mobile phase consisting of aqueous solution containing 0.1% formic

收稿日期: 2025-11-07
基金项目: 2022 年冬奥会突发公共卫生事件应急保障技术平台建设项目(CYSF2011)
第一作者: 许嘉(1981—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: apple44_81@126.com
***通信作者:** 王硕(1981—), 女, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 13693091791@163.com

acid and 5 mmol/L ammonium acetate, and methanol solution containing 0.1% formic acid and 3 mmol/L ammonium acetate. Electrospray ionization was adopted with rapid switching between positive and negative ion modes. Multiple reaction monitoring mode was used for data acquisition, and external standard method was applied for quantitative analysis. **Results**　All 21 kinds of mycotoxins showed good linear relationships within a certain concentration range, and the correlation coefficients (*r*) were all no less than 0.99. The limits of detection were 0.10–6.00 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.30–22.00 μg/kg. The average recovery rates of the target substances were 78.5% to 100.5%, and the relative standard deviations were 1.50% to 7.98%. **Conclusion**　The method has excellent accuracy and precision, and can be used for rapid and accurate detection of many mycotoxins in spices.

KEY WORDS: solid-phase extraction; emerging mycotoxins; high-throughput screening; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0　引　言

真菌毒素是曲霉、青霉和镰刀菌等产毒真菌产生的有毒次生代谢产物[1], 广泛污染谷物及食品, 特别是在收获前、仓储和运输过程中易产生毒素[2–4], 是食品和农产品中最具危害性的化学污染物之一[5]。此外, 链格孢属(*Alternaria*)等真菌产生的新兴真菌毒素, 能生成多种有毒次生代谢产物[6]。这些毒素会导致致癌、致畸、肝肾毒性及免疫抑制等严重疾病[7–8]。

香辛料在生长、采收、储存及加工过程中极易受到产毒真菌的污染, 导致黄曲霉毒素(aflatoxins, AFs)、赭曲霉毒素(ochratoxins, OTs)和脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)、伏马菌素(fumonisins, FBs)等污染[9]。虽然香辛料低水分活度不易滋生微生物, 但若干燥前已受污染或储存条件不当, 毒素仍会积累并持久存在, 严重威胁产品质量和消费者安全[10]。香辛料基质复杂, 含有丰富的色素(如辣椒红素和姜黄素)、脂溶性精油及辛辣成分, 这些物质在检测过程中会产生显著的基质效应, 干扰检测结果的准确性[11]。

当前, 真菌毒素的检测技术主要包括高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)[12]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)[13–14]以及酶联免疫吸附法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)[15–16]。其中, 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)凭借其高分离效率、选择性和灵敏度, 已成为复杂基质中同时分析多种真菌毒素的首选技术[17–19]。然而, 传统的前处理方法对于香辛料这种复杂基质的净化效果常不理想, 影响定量的准确度[20]。此外, 常规净化吸附剂如 C_{18} 或 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA), 可能对某些特定结构的毒素(如一些链格孢毒素)产生过强吸附, 导致回收率偏低[21]。特别是现有针对香辛料的多毒素检测方法通常覆盖的毒素种类有限, 大多在 10~15 种左右, 对于链格孢酚(alternariol monomethyl ether, AME)、交链孢酚(alternariol, AOH)、腾毒素(tenuoxin, TEN)等新兴链格孢毒素的检测鲜有报道[22], 导致香辛料中潜在的真菌毒素污染风险被系统性低估。

为突破传统前处理方法在香辛料中存在较强的基质抑制效应, 本研究提出“水化–酸化协同提取”PSA/C_{18}/Z-Sep+模块化分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)净化体系, PSA 主要去除脂肪酸、有机酸和糖类等极性干扰物[23]; C_{18} 有效吸附脂类和非极性色素[24]; Z-Sep+对磷脂和长链脂肪酸具有极强的吸附作用[25], 结合高灵敏度质谱检测, 以期实现 21 种真菌毒素(包括链格孢毒素)的高效分析, 为香辛料中 21 种新兴真菌毒素的含量测定提供方法参考。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

香辛料为市售。辣椒粉、姜黄、胡椒, 辣椒粉的产地主要为四川、新疆、河南省等; 姜黄的产地主要为四川、云南、福建省等; 胡椒的产地为主要为海南、云南省等。

真菌毒素标准物质: 黄曲霉毒素 B_1 (aflatoxin B_1, AFB_1)、黄曲霉毒素 B_2 (aflatoxin B_2, AFB_2)、黄曲霉毒素 G_1 (aflatoxin G_1, AFG_1)、黄曲霉毒素 G_2 (aflatoxin G_2, AFG_2)、赭曲霉毒素 A (ochratoxins A, OTA)、赭曲霉毒素 B (ochratoxins B, OTB)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-acetyldeoxynivalenol, 3-ADON)、15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-acetyldeoxynivalenol, 15-ADON)、雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol, NIV)、伏马毒素 B_1 (fumonisins B_1, FB_1)、伏马毒素 B_2 (fumonisins B_2, FB_2)、伏马毒素 B_3 (fumonisins B_3, FB_3)、T-2 毒素(T-2 toxin, T-2)、HT-2 毒素(HT-2 toxin, HT-2)、桔青霉素(citrinin, CIT)、交链孢酚单甲醚(alternariol monomethyl ether, AME)、交链孢酚(alternariol, AOH)、细交链孢菌酮酸(tenuazonic acid, TeA)、腾毒素(tenuoxin, TEN)、

交链孢霉烯(altenuene, ALT)标准品(质量浓度均为 1 mg/mL)、PSA、C_{18}(上海安谱实验科技有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲酸、乙酸铵、柠檬酸钠(分析纯, 中国 Sigma-Aldrich 公司); Z-Sep+(美国 Phenomenex 公司); 无水 $MgSO_4$(分析纯, 上海瀚思化工厂); NaCl(分析纯, 广州化学试剂厂); 实验用水为超纯水(Milli-Q 系统制备)。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC H-Class 超高效液相色谱系统、ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司); TSQ Altis 三重四极杆质谱仪(配有 H-ESI 加热电喷雾离子源, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); A 11 basic Analytical mill 高速粉碎机(德国 IKA 公司); Vortex-Genie 2 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司); 5810R 冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司); N-EVAP-34 氮气吹扫仪(美国 Organomation 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的提取

样品经高速粉碎机粉碎并过 0.5 mm 标准筛后, 精确称取 2.00 g (±0.05 g)均质样品于 50 mL 聚丙烯离心管中。加入 10.0 mL 乙腈-水-甲酸(79:20:1, *V*:*V*:*V*)提取溶剂, 并迅速加入 4 g 无水 $MgSO_4$ 与 1 g NaCl。立即密闭管盖, 涡旋振荡 5 min, 确保充分混合提取。随后以 4000 r/min 离心 5 min, 促使乙腈相与水相清晰分离。

1.3.2 样品的净化

取 6.0 mL 上清液, 置于盛有 1200 mg 无水 $MgSO_4$、400 mg PSA、400 mg C_{18} 和 200 mg Z-Sep+的 15 mL d-SPE 净化管中。涡旋振荡 10 min, 4000 r/min 离心 5 min。精密量取 4.0 mL 上清液, 于 40 ℃下氮吹至近干。残渣用 1.0 mL 初始流动相(水:甲醇=90:10, *V*:*V*)复溶, 经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后, 转移至进样瓶待测。

1.3.3 标准溶液的配备

真菌毒素混合标准储备液的制备: 精确称量各真菌毒素标准品, 用甲醇进行稀释, 配制成 5 组不同质量浓度的中间液, 第 1 组: AFB_1、AFB_2、AFG_1、AFG_2 的质量浓度为 0.1 μg/mL, 标准系列为 0.5~20.0 μg/mL; 第 2 组: OTA、OTB 的质量浓度为 0.2 μg/mL, 标准系列为 1~50 μg/mL; 第 3 组: T-2、HT-2、CIT、AME、AOH、TeA、TEN、ALT 的质量浓度为 0.4 μg/mL, 标准系列为 2~100 μg/mL; 第 4 组: DON、3-ADON、15-ADON、NIV 的质量浓度为 2 μg/mL, 标准系列为 10~500 μg/mL; 第 5 组: FB_1、FB_2、FB_3 的质量浓度为 4 μg/mL, 标准系列为 20~500 μg/mL, –18 ℃保存。

基质匹配标准工作溶液的制备: 以预实验确认不含目标真菌毒素为空白样品基质, 按照上述 1.3.1 和 1.3.2 方法进行处理, 得到空白基质溶液。使用该空白基质溶液配制系列浓度的基质匹配标准工作溶液。

1.3.4 空白试验

除不称取试样外, 均按 1.3.1 和 1.3.2 步骤进行。

1.3.5 仪器条件

(1)色谱条件

色谱分析在配备 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 1.8 μm)的系统上进行, 具体参数为: 柱温 40 °C; 流动相 A(水, 含 0.1%甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵)与 B(甲醇, 含 0.1%甲酸和 3 mmol/L 乙酸铵); 流速 0.3 mL/min; 进样量 5 μL。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of liquid chromatography

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0	0.30	95	5
2	0.30	90	10
10	0.30	30	70
12	0.30	5	95
14	0.30	5	95
15	0.30	95	5
19	0.30	95	5

(2)质谱条件

采用电喷雾电离(electron spray ionization, ESI)技术进行正负离子模式的快速切换, 同时运用多反应监测(multi-reaction monitoring, MRM)模式进行数据采集, 其参数包括: 喷雾电压(±3.0 kV/ –2.5 kV)、离子源温度(150 °C)、脱溶剂气温度(500 °C)与流量(800 L/h)以及锥孔气流量(50 L/h)。各化合物的质谱参数见表 2。

1.4 数据处理

本研究采用 ACQUITY UPLC H-Class+Empower 3 工作站导出数据, 使用 WPS 2019 Excel 表格进行批量数据处理, 使用 Origin 2022 绘制色谱图。

2 结果与分析

2.1 仪器工作条件的优化

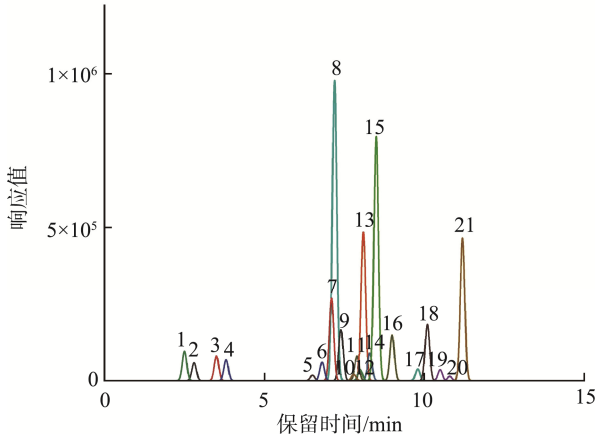
研究显示, 在流动相中添加 0.1% (*V*:*V*)甲酸、乙酸铵缓冲盐能促进正离子模式下分析物的质子化, 并改善色谱峰形[26–27]。本研究旨在评估 4 种流动相组合的分离效果, 关键变量为: A/B 相中是否添加 0.1%甲酸, 以及 B 相中乙酸铵的浓度(5 mmol/L 或 3 mmol/L)。结果显示, 乙酸铵缓冲盐在水相较高浓度有利于负离子模式下毒素形成稳定加合物并增强信号, 而有机相较低浓度可抑制正离子模式下加合物的竞争, 峰形与保留时间稳定性显著改善。并且加

表 2　香辛料 21 种真菌毒素 MRM 参数
Table 2　MRM parameters for 21 kinds of mycotoxins in spices

化合物	模式	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_1	ESI+	313.1	285.1*	20	30	8.5
			241.1	40		
AFB_2	ESI+	315.1	287.1*	20	30	8.3
			209.1	35		
AFG_1	ESI+	329.1	243.1*	30	35	8.1
			200.1	45		
AFG_2	ESI+	331.1	245.1*	30	35	7.9
			217.1	40		
OTA	ESI+	404.1	239.1*	20	40	10.1
			221.1	35		
OTB	ESI+	370.1	205.1*	20	35	9.8
			187.1	30		
CIT	ESI+	201.1	233.1*	20	20	8.4
			205.1	30		
DON	ESI+	297.1	249.1*	15	20	2.8
			203.1	20		
3-ADON	ESI+	339.1	231.1*	20	30	3.5
			203.1	30		
15-ADON	ESI+	339.1	201.1*	20	30	3.8
			231.1	20		
NIV	ESI-	313.1	247.1*	15	20	2.5
			175.1	20		
FB_1	ESI+	722.4	352.2*	40	60	6.8
			334.2	50		
FB_2	ESI+	706.4	336.2*	40	60	7.1
			318.2	50		
FB_3	ESI+	706.4	336.2*	40	60	7.4
			318.2	50		
T-2	ESI+	484.3	305.2*	20	40	11.2
			245.2	30		
HT-2	ESI+	442.3	203.2*	20	35	10.8
			215.1	30		
TeA	ESI+	320.1	281.1*	20	35	10.5
			203.1	35		
AME	ESI+	272.1	207.1*	15	20	6.5
			228.1	20		
AOH	ESI–	207.1	215.1*	20	20	7.8
			187.1	30		
TEN	ESI–	413.1	271.1*	20	35	8.0
			141.1	35		
ALT	ESI–	167.1	123.1*	15	20	9.7
			95.1	20		

注: *为定量离子。

入 0.1% (*V*:*V*)甲酸后目标化合物的峰形显著改善目标化合物的峰形, 获得更高的响应强度, 因此选用 A 相: 水(含 0.1%甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵)和 B 相甲醇(含 0.1%甲酸和 3 mmol/L 乙酸铵)为流动相, 见图 1。



注: 1. NIV; 2. DON; 3. 3-ADON; 4. 15-ADON; 5. AME; 6. FB_1; 7. FB_2; 8. FB_3; 9. AOH; 10. AFG_2; 11. TEN; 12. AFG_1; 13. AFB_2; 14. CIT; 15. AFB_1; 16. ALT; 17. OTB; 18. OTA; 19. TeA; 20. HT-2; 21. T-2。

图 1　21 种真菌毒素总离子流色谱图(20 μg/L)

Fig.1　Total ion chromatogram of 21 kinds of mycotoxins (20 μg/L)

2.2　提取方法的优化

2.2.1　提取溶液的选择

研究显示, 乙腈、甲醇及其水混合体系在酸化的条件下能对复杂基质样品表现出优异的提取性能[28–29], 本研究系统比较了 4 种溶剂体系: 甲醇-水(70:30, *V*:*V*)、甲醇-水-2%甲酸(79:20:1, *V*:*V*:*V*)、乙腈-水(70:30, *V*:*V*)、乙腈-水-2%甲酸(79:20:1, *V*:*V*:*V*)。结果显示, 在甲醇-水体系中, 各目标化合物的回收率为 41.8%~65.3%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)为 9.5%~13.5%; 在甲醇-水-2%甲酸体系中, 回收率提升至 68.9%~98.9%, RSDs 为 5.5%~9.5%; 在乙腈-水体系中, 回收率为 43.8%~69.2%, RSDs 为 8.5%~13.0%; 在乙腈-水-2%甲酸(79:20:1, *V*:*V*:*V*)体系中, 所有化合物回收率均达 85.9%~104.0%, RSDs 为 4.6%~7.2%。研究结果印证了酸化处理的关键作用: 酸性条件的引入能有效抑制目标物与基质组分的相互作用, 从而显著提高回收率。进一步对比发现, 以乙腈为有机相的酸化溶剂其效能优于甲醇体系, 这是因为乙腈在沉淀蛋白质的同时, 其与 2%甲酸构成的混合溶剂在极性与质子化能力上达到了最佳协同, 从而实现了最完全的萃取。鉴于乙腈-水-2%甲酸(79:20:1, *V*:*V*:*V*)混合液能使所有目标物获得最高且最稳定的回收率, 故将其确定为最终提取方案, 见表 3。

2.2.2　固体萃取柱的选择

本研究采用 d-SPE 进行净化, Z-Sep+作为一种新型混合型吸附剂, 其独特的 ZrO_2/SiO_2键合相能通过路易斯酸作用高效吸附磷脂和色素等极性基质干扰物, 尤其适用于色素丰富的复杂样品[30–31]。实验发现, 仅使用 PSA 时目标物

回收率偏低为 45.6%~88.6%, RSDs 为 6.4%~13.5%; 引入 C_{18} 后回收率有所改善, 提升至 68.9%~94.6%, RSDs 降至 4.7%~9.3%, 。继续添加 Z-Sep+ 100 mg 时溶液转为浅黄色, 增至 200 mg 后变为无色透明, 所有化合物的回收率均达到 87.9%~102.6%, RSDs 控制在 3.7%~6.2%, 表明色素去除效果显著。最终确定采用 1200 mg 无水 $MgSO_4$, 400 mg PSA, 400 mg C_{18}, 200 mg Z-Sep+的组合作为最优 d-SPE 净化条件, 在保证良好回收率的同时实现了有效的基质净化, 结果详见表 4。

表 3 提取溶剂对香辛料中多种真菌毒素回收率的影响

Table 3 Effects of the extraction solvent on the recovery rates of multiple mycotoxins from spices

化合物	回收率/%			
	甲醇-水	甲醇-水-2%甲酸	乙腈-水	乙腈-水-2%甲酸
AFB_1	43.8	69.5	43.8	99.0
AFB_2	55.8	75.6	55.8	98.6
AFG_1	48.2	75.6	65.1	92.1
AFG_2	51.9	68.9	59.6	100.6
OTA	57.6	78.1	63.2	103.2
OTB	41.8	76.4	59.8	97.6
CIT	53.9	75.9	60.3	85.9
DON	51.7	68.9	60.1	87.9
3-ADON	49.8	69.8	59.6	98.5
15-ADON	50.6	77.6	58.2	89.7
NIV	65.3	72.6	56.9	97.6
FB_1	55.7	74.6	60.9	95.6
FB_2	48.6	71.9	51.6	100.6
FB_3	57.9	72.8	54.9	103.6
T-2	60.3	74.6	60.8	95.6
HT-2	49.6	70.9	63.9	98.4
TeA	48.6	75.4	68.5	96.2
AME	52.9	71.6	61.9	104.0
AOH	54.6	98.9	69.2	97.6
TEN	53.1	69.9	65.3	100.8
ALT	49.8	71.5	59.7	96.8

2.3 方法学参数

2.3.1 基质效应

本研究选用经预先筛查 21 种真菌毒素含量均低于方法检出限的姜黄、辣椒粉及胡椒作为空白基质, 用于基质匹配标准曲线建立及加标回收实验。采用基质匹配标准曲线与纯溶剂标准曲线斜率比值法评价 21 种真菌毒素的基质效应, 并依据以下标准划分: |基质效应|≤20%为弱基质效应, 20%<|基质效应|≤50%为中等基质效应, |基质效应|>50%为强基质效应。结果表明, 不同香辛料基质对目标物离子化影响显著。胡椒中因挥发油和麻味物质含量较高, 总体表现为离子抑制, 其中 DON、NIV、FB_1 和 FB_2 信号抑制较强。辣椒粉因含大量辣椒红素和辣椒碱等脂溶性成分, 后出峰化合物普遍出现信号增强, 为 3 种基质中基质增强最显著者。姜黄基质的基质效应整体最弱且最为均衡。为确保定量准确性, 所有样品均采用对应种类香辛料的基质匹配标准曲线进行外标法定量, 结果见表 5。

表 4 吸附剂对香辛料中多种真菌毒素回收率的影响

Table 4 Effects of the adsorbent on the recovery rates of multiple mycotoxins from spices

化合物	回收率/%		
	1200 mg 无水 $MgSO_4$, 400 mg PSA	1200 mg 无水 $MgSO_4$, 400 mg PSA, 400 mg C_{18}	1200 mg 无水 $MgSO_4$, 400 mg PSA, 400 mg C_{18}, 200 mg Z-Sep+
AFB_1	65.1	70.2	89.9
AFB_2	69.5	75.3	98.5
AFG_1	68.8	77.5	96.8
AFG_2	75.6	81.6	99.3
OTA	86.4	92.6	87.9
OTB	81.9	88.6	95.6
CIT	86.9	89.4	89.7
DON	74.5	90.6	91.6
3-ADON	73.6	91.5	93.6
15-ADON	65.3	94.2	99.4
NIV	81.6	89.6	97.8
FB_1	45.6	90.5	89.9
FB_2	52.6	94.6	96.2
FB_3	88.6	86.5	100.9
T-2	68.5	77.9	95.6
HT-2	69.1	69.8	100.7
TeA	70.2	88.5	102.6
AME	71.6	68.9	99.5
AOH	75.6	72.5	97.6
TEN	77.2	76.5	89.9
ALT	65.8	77.8	91.6

2.3.2 精密度与准确度

本研究使用空白基质匹配标准溶液来绘制校准曲线, 以消除基质干扰。在所测浓度范围内, 所有 21 种真菌毒素的校准曲线均显示出良好的线性关系, 其相关系数(r)均大于 0.99。检出限(信噪比≥3)和定量限(信噪比≥10)分别为 0.10~6.00 μg/kg 和 0.30~22.00 μg/kg。本研究灵敏度完全符合国家标准对真菌毒素限量的检测要求, 详细结果列于表 6。

2.3.3 回收率与精密度

在空白姜黄、辣椒粉和胡椒 3 种香料基质中进行 3 个加标浓度水平(低、中、高)的加标回收实验进行评估, 每个浓度水平平行测定 6 次(n=6), 具体为: 低浓度(1~20 μg/kg)、中浓度(5~200 μg/kg)、高浓度(15~400 μg/kg), 21 种目标真菌毒素在 3 种香料基质中的平均加标回收率为 78.5%~100.5%, RSDs 为 1.50%~7.98%, 准确度与精密度完全满足国家标准对多真菌毒素分析方法的要求, 见表 7。

表 5　不同真菌毒素在 3 种基质中的基质效应(%)

Table 5　Matrix effects of different mycotoxins in 3 kinds of matrices (%)

化合物	|基质效应|/%			化合物	|基质效应|/%		
	胡椒	辣椒粉	姜黄		胡椒	辣椒粉	姜黄
AFB_1	13	19	10	FB_1	45	40	27
AFB_2	15	17	10	FB_2	43	49	15
AFG_1	14	13	10	FB_3	37	31	19
AFG_2	13	15	10	T-2	25	37	18
OTA	17	27	10	HT-2	23	28	23
OTB	15	18	10	TeA	21	28	17
CIT	28	26	16	AME	15	29	11
DON	49	37	21	AOH	20	24	22
3-ADON	23	29	19	TEN	22	25	16
15-ADON	27	31	18	ALT	13	14	11
NIV	45	46	25				

表 6　21 种化合物的线性范围与线性方程、检出限与定量限

Table 6　Linear ranges and linear equations, limits of detection and limits of quantitation of 21 kinds of compounds

化合物	线性范围 /(μg/kg)	辣椒粉		姜黄		胡椒		检出限 /(μg/kg)	定量限 /(μg/kg)
		线性方程	相关系数(r)	线性方程	相关系数(r)	线性方程	相关系数(r)		
AFB_1	0.5~20.0	Y=1982.58X +296.5	0.9955	Y=1962.75X +306.5	0.9952	Y=2002.41X +276.5	0.9960	0.10	0.30
AFB_2	0.5~20.0	Y=2998.65X +458.62	0.9944	Y=2968.66X +468.62	0.9941	Y=3028.64X +438.62	0.9949	0.12	0.35
AFG_1	0.5~20.0	Y=19685.47X +6984.85	0.9923	Y=19488.61X +6994.85	0.9920	Y=19882.32X +6964.85	0.9928	0.15	0.40
AFG_2	0.5~20.0	Y=6985.69X +698.87	0.9915	Y=6915.83X +708.87	0.9912	Y=7055.55X +678.87	0.9920	0.15	0.40
OTA	1~50	Y=17859.65X –8569.45	0.9945	Y=17681.05X –8579.45	0.9942	Y=18038.25X –8549.45	0.9950	0.30	1.00
OTB	1~50	Y=1587.56X –852.69	0.9950	Y=1571.68X –862.69	0.9947	Y=1603.44X –832.69	0.9955	0.30	1.00
CIT	2~100	Y=2667.96X +2278.65	0.9941	Y=2641.28X +2288.65	0.9938	Y=2694.64X +2258.65	0.9946	0.60	2.00
DON	10~500	Y=20569.68X +12578.65	0.9980	Y=20363.98X +12588.65	0.9977	Y=20775.38X +12558.65	0.9985	3.00	10.00
3-ADON	10~500	Y=4287.56X +789.56	0.9965	Y=4244.68X +799.56	0.9962	Y=4330.44X +769.56	0.9970	3.50	12.00
15-ADON	10~500	Y=1556.84X +489.65	0.9946	Y=1541.27X +499.65	0.9943	Y=1572.41X +469.65	0.9951	3.50	12.00
NIV	10~500	Y=13254.87X +4269.54	0.9943	Y=13122.32X +4279.54	0.9940	Y=13387.42X +4249.54	0.9948	4.00	15.00
FB_1	20~500	Y=21795.21X +6358.59	0.9958	Y=21577.26X +6368.59	0.9955	Y=22013.16X +6338.59	0.9963	5.00	20.00
FB_2	20~500	Y=3382.69X +130.58	0.9948	Y=3348.86X +140.58	0.9945	Y=3416.52X +110.58	0.9953	5.50	22.00
FB_3	20~500	Y=20596.85X +10546.89	0.9951	Y=20390.88X +10556.89	0.9948	Y=20802.82X +10526.89	0.9956	6.00	20.00
T-2	2~100	Y=3824.32X –1287.56	0.9951	Y=3786.08X –1297.56	0.9948	Y=3862.56X –1267.56	0.9956	0.50	2.00
HT-2	2~100	Y=1558.26X –486.58	0.9976	Y=1542.68X –496.58	0.9973	Y=1573.84X –466.58	0.9981	0.60	2.50
TeA	2~100	Y=6575.58X +3548.36	0.9938	Y=6509.82X +3558.36	0.9935	Y=6641.34X +3528.36	0.9943	1.50	5.00
AME	2~100	Y=19634.25X +6589.15	0.9977	Y=19437.91X +6599.15	0.9974	Y=19830.59X +6569.15	0.9982	1.80	6.00
AOH	2~100	Y=735.89X +527.48	0.9973	Y=728.53X +537.48	0.9970	Y=743.25X +507.48	0.9978	0.50	2.00
TEN	2~100	Y=5188.87X +5143.21	0.9974	Y=5137.98X +5153.21	0.9971	Y=5239.76X +5123.21	0.9979	0.50	2.00
ALT	2~100	Y=3739.56X +3475.56	0.9971	Y=3702.16X +3485.56	0.9968	Y=3776.96X +3465.56	0.9974	0.60	2.50

表 7 21 种化合物的加标浓度、平均回收率和 RSDs (*n*=6)

Table 7 Spiked concentration, average recovery rates and RSDs for the 21 kinds of compounds (*n*=6)

真菌毒素	加标量/(μg/kg)	辣椒粉		姜黄		胡椒	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
AFB_1	1	85.6	6.81	87.3	6.12	88.9	5.91
	5	84.9	5.88	86.2	5.18	87.6	4.98
	15	79.6	4.11	81.3	3.51	82.9	3.21
AFB_2	1	86.5	7.78	88.2	7.98	89.8	7.68
	5	82.9	4.95	84.6	4.35	86.2	4.05
	15	84.6	4.35	86.3	3.75	87.9	3.45
AFG_1	1	85.6	4.44	87.3	3.84	88.9	3.54
	5	91.4	4.97	93.1	4.37	94.7	4.07
	15	78.5	4.76	80.2	4.16	81.8	3.86
AFG_2	1	91.8	4.71	93.5	4.11	95.1	3.81
	5	92.3	6.55	94.0	5.95	95.6	5.65
	15	81.6	4.82	83.3	4.22	84.9	3.92
OTA	1	96.3	4.16	98.0	3.56	99.6	3.26
	5	95.8	4.72	97.5	4.12	99.1	3.82
	15	93.6	5.76	95.3	5.16	96.9	4.86
OTB	1	93.6	4.38	95.3	3.78	96.9	3.48
	5	91.6	7.51	93.3	6.91	94.9	6.61
	15	92.1	6.81	93.8	6.21	95.4	5.91
CIT	5	85.9	5.85	87.6	5.25	89.2	4.95
	50	92.4	3.85	94.1	3.25	95.7	2.95
	150	94.3	4.89	96.0	4.29	97.6	3.99
DON	20	83.9	2.40	85.6	1.80	87.2	1.50
	200	92.7	5.78	94.4	5.18	96.0	4.88
	400	87.6	7.32	89.3	6.72	90.9	6.42
3-ADON	20	97.2	2.78	98.9	2.18	100.5	1.88
	200	84.6	4.18	86.3	3.58	87.9	3.28
	400	89.4	7.18	91.1	6.58	92.7	6.28
15-ADON	20	94.6	4.85	96.3	4.25	97.9	3.95
	200	93.2	3.59	94.9	2.99	96.5	2.69
	400	88.3	7.33	90.0	6.73	91.6	6.43
NIV	20	92.8	5.85	94.5	5.25	96.1	4.95
	200	92.3	4.36	94.0	3.76	95.6	3.46
	400	87.6	6.40	89.3	5.80	90.9	5.50
FB_1	20	93.6	4.05	95.3	3.45	96.9	3.15
	200	94.1	6.34	95.8	5.74	97.4	5.44
	400	89.1	5.40	90.8	4.80	92.4	4.50
FB_2	20	85.6	4.89	87.3	4.29	88.9	3.99
	200	92.4	3.89	94.1	3.29	95.7	2.99
	400	81.1	4.89	82.8	4.29	84.4	3.99
FB_3	20	89.4	5.85	91.1	5.25	92.7	4.95
	200	94.2	3.37	95.9	2.77	97.5	2.47
	400	85.3	3.35	87.0	2.75	88.6	2.45

表 7(续)

真菌毒素	加标量/(μg/kg)	辣椒粉		姜黄		胡椒	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
T-2	5	88.1	4.88	89.8	4.28	91.4	3.98
	50	85.4	4.56	87.1	3.96	88.7	3.66
	150	83.6	4.40	85.3	3.80	86.9	3.50
HT-2	5	87.6	2.83	89.3	2.23	90.9	1.93
	50	90.2	4.89	91.9	4.29	93.5	3.99
	150	87.6	4.65	89.3	4.05	90.9	3.75
TeA	5	92.4	3.35	94.1	2.75	95.7	2.45
	50	91.1	4.78	92.8	4.18	94.4	3.88
	150	87.6	6.76	89.3	6.16	90.9	5.86
AME	5	94.1	3.16	95.8	2.56	97.4	2.26
	50	88.3	5.82	90.0	5.22	91.6	4.92
	150	89.5	7.40	91.2	6.80	92.8	6.50
AOH	5	93.5	2.88	95.2	2.28	96.8	1.98
	50	87.5	6.85	89.2	6.25	90.8	5.95
	150	87.5	5.56	89.2	4.96	90.8	4.66
TEN	5	92.4	3.85	94.1	3.25	95.7	2.95
	50	86.6	6.81	88.3	6.21	89.9	5.91
	150	85.9	6.56	87.6	5.96	89.2	5.66
ALT	5	92.7	5.83	94.4	5.23	96.0	4.93
	50	91.6	3.87	93.3	3.27	94.9	2.97
	150	89.6	5.56	91.3	4.96	92.9	4.66

2.3.4　实际样品结果

共检测市售辣椒粉、姜黄、胡椒各 15 件, 辣椒粉中有 5 件检出 AFB_1, 其中最大值为 10.91 μg/kg; 4 件检出 OTA, 最大值为 27.29 μg/kg; 1 件检出 DON, 检测值为 25.56 μg/kg; 1 件检出 FB_1, 检测值为 23.73 μg/kg; 2 件检出 AOH, 最大值为3.56 μg/kg; 1 件检出 TeA, 检测值为 6.87 μg/kg, 其他真菌毒素未检出。姜黄中有 1 件检出 AFB_1, 检测值为 0.56 μg/kg; 2 件检出 AOH, 最大值为 2.94 μg/kg; 1 件检出 AME, 检测值为 7.98 μg/kg, 其他真菌毒素未检出。15 件胡椒中 21 种真菌毒素未检出。

3　结　论

本研究建立了香辛料中 21 种真菌毒素的 UPLC-MS/MS 同步测定方法。针对香辛料“高色素、高油脂、低水分”的极端复杂基质特性, 本研究创新性地构建了 PSA/C_{18}/Z-Sep+模块化 d-SPE 净化体系, 有效去除辣椒红素、姜黄素、精油及酚类干扰物, 同时最大限度保留目标分析物, 显著提升了方法的选择性和抗基质干扰能力。该方法实现了香辛料中传统真菌毒素与新兴毒素的真正同步高通量筛查, 分析周期短、净化效果好, 为辣椒粉、姜黄、胡椒等香辛料的大规模市场监管、新兴毒素暴露评估提供了高效、可靠的技术支撑。

参考文献

[1] 程裕贵, 胡靖康, 江湖, 等. 粮食中主要真菌毒素及分析方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(6): 220–234.
CHENG YG, HU JK, JIANG H, *et al*. Mycotoxins contamination in cereals and analytical methods [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(6): 220–234.

[2] 李润妍, 潘琳, 柳家鹏, 等. 2010—2019 年欧盟食品和饲料快速预警系统对华通报食品真菌毒素污染分析及应对策略[J]. 核农学报, 2021, 35(8): 1883–1892.
LI RY, PAN L, LIU JP, *et al*. Analysis and countermeasures of mycotoxin contamination in Chinese food notified by the EU rapid alert system for food and feed from 2010 to 2019 [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(8): 1883–1892.

[3] VANDICKE J, VISSCHERE KD, AMEYE M, *et al*. Multi-mycotoxin contamination of maize silages in Flanders, Belgium: Monitoring mycotoxin levels from seed to feed [J]. Toxins, 2021, 13(3): 202.

[4] 赵含珂, 朱佐银, 马君梅, 等. 上海仓储粮食中 14 种真菌毒素污染状况分析[J]. 南京农业大学学报, 2025, 48(5): 1170–1179.
ZHAO HK, ZHU ZY, MA JM, *et al*. Analysis of 14 mycotoxin contaminations in granary in Shangha [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2025, 48(5): 1170–1179.

[5] KHADIJE A, SARA K, LEYLA A, *et al*. The mycotoxins in edible oils: An overview of preval ence, concentration, toxicity, detection and decontamination techniques [J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 24(5): 500–511.

[6] SORAIA VMDESÁ, MONTEIRO C, JOSÉ OF, *et al*. Emerging mycotoxins in infant and children foods: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 63(12): 11–15.

[7] 于松, 邹连蓬, 赵佳伟, 等. 食品中 4 种交链孢毒素对肝脏细胞的联合毒性[J]. 中国食品学报, 2024, 24(4): 99–107.
YU S, ZOU LP, ZHAO JW, *et al*. Combined toxicity of four alternaria toxins in food on liver cells [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(4): 99–107.

[8] 李凯琳, 朱珍妮, 何懿, 等. 新兴真菌毒素污染及人群暴露评估研究进展[J]. 环境与职业医学, 2025, 42(8): 1009–1017.
LI KL, ZHU ZN, HE Y, *et al*. Research progress on emerging mycotoxin contamination and human exposure assessment [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2025, 42(8): 1009–1017.

[9] 孟春杨, 张斌, 杨玉春, 等. UPLC-MS检测香辛料中的6种玉米赤霉醇类真菌毒素[J]. 中国食品添加剂, 2025, 36(9): 156–162.
MENG CY, ZHANG B, YANG YC, *et al*. Determination of 6 zearalanol mycotoxins in spices by UPLC-MS [J]. China Food Additives, 2025, 36(9): 156–162.

[10] 聂玉敏, 李嘉蕊, 李成, 等. 2023 年云南省楚雄州 52 件香辛料及粉中微生物检测结果[J]. 实用预防医学, 2025, 32(7): 889–893.
NIE YM, LI JR, LI C, *et al*. Microbiological test results of 52 spices and powders in Chuxiong Prefecture, Yunnan Province, 2023 [J]. Practical Preventive Medicine, 2025, 32(7): 889–893.

[11] 杨雅茂, 尹礼国, 陈露, 等. 西南地区辣椒干制品中黄曲霉毒素污染状况及风险评估[J]. 中国酿造, 2023, 42(2): 120–131.
YANG YM, YIN LG, CHEN L, *et al*. Contamination status and risk assessment of aflatoxin in dried pepper products in Southwest China [J]. China Brewing, 2023, 42(2): 120–131.

[12] 王晨箐. HPLC 法测定玉米中的玉米赤霉烯酮[J]. 食品安全导刊, 2023(29): 60–62.
WANG CJ. Determination of zearalenone in corn by HPLC [J]. China Food Safety Magazine, 2023(29): 60–62.

[13] 张欣达, 李娜, 赵世瑾, 等. 免疫亲和注射器微萃取-高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中玉米赤霉醇类化合物[J]. 食品与生物技术学报, 2023, 42(5): 29–34.
ZHANG XD, LI N, ZHAO SJ, *et al*. Determination of zearalanol compounds in milk by immunoaffinity syringe microextraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2023, 42(5): 29–34.

[14] 李心恬, 黄科, 黄刚, 等. QuEChERS dSPE EMR-Lipid-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法定性筛查粮谷中 29 种真菌毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(8): 76–83.
LI XT, HUANG K, HUANG G, *et al*. Qualitative screening of 29 mycotoxins in grains by QuEChERS dSPE EMR-Lipid-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(8): 76–83.

[15] 温慧娇, 廖芷晴, 靳贵英. 真菌毒素检测方法进展[J]. 中国药品标准, 2023, 24(5): 465–475.
WEN HJ, LIAO ZQ, JIN GY. Advances in detection methods for mycotoxins [J]. Drug Standards of China, 2023, 24(5): 465–475.

[16] 褚洪强, 诸葛宁军, 陈赛赛, 等. 粮油食品中真菌毒素常见检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 16(4): 1–9.
CHU HQ, ZHUGE NJ, CHEN SS, *et al*. Research progress on common detection methods of mycotoxins in grain and oil foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 16(4): 1–9.

[17] 严晓贤, 吴兴强, 夏寒, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定酥油中 17 种真菌毒素[J]. 中国油脂, 2020, 50(7): 130–137.
YAN XX, WU XQ, XIA H, *et al*. Determination of 17 mycotoxins in butter by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2020, 50(7): 130–137.

[18] 刘文菁, 戴明, 何孟杭, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定乳粉中 28 种真菌毒素[J]. 食品科技, 2025, 50(3): 338–347.
LIU WJ, DAI M, HE MH, *et al*. Rapid determination of 28 mycotoxins in milk powder by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food Science and Technology, 2025, 50(3): 338–347.

[19] 荆辉华, 李政, 向俊, 等. 低温净化结合超高效液相色谱-串联质谱法测定全谷物糙米中 18 种真菌毒素[J]. 化学分析计量, 2025, 34(3): 22–31.
JING HH, LI Z, XIANG J, *et al*. Determination of 18 mycotoxins in whole grain brown rice by low-temperature purification combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(3): 22–31.

[20] 盛万里, 韩祎陟, 刘丹, 等. 免疫磁珠净化-高效液相色谱法测定香辛料中的黄曲霉毒素[J]. 农产品加工, 2024(19): 64–66, 73.
SHENG WL, HAN YS, LIU D, *et al*. Determination of aflatoxins in spices by immunomagnetic bead purification-high performance liquid chromatography [J]. Agricultural Products Processing, 2024(19): 64–66, 73.

[21] 薛康, 张格, 华燚, 等. 固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定香辛料中的去甲乌药碱和曲托喹酚[J]. 食品科技, 2023, 48(1): 292–297.
XUE K, ZHANG G, HUA Y, *et al*. Determination of higenamine and tretoquinol in spices by solid phase extraction/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2023, 48(1): 292–297.

[22] 孟春杨, 吴玉田, 周贻兵, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测香辛料中的 16 种真菌毒素[J]. 食品科技, 2024, 49(12): 340–348.
MENG CY, WU YT, ZHOU YB, *et al*. Rapid determination of 16 mycotoxins in spices by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2024, 49(12): 340–348.

[23] 尹航, 谢瑜杰, 史孟杰, 等. QuEChERS-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法同时筛查干枸杞和桑葚中的农药和真菌毒素[J]. 色谱, 2025, 43(12): 1327–1341
YIN H, XIE YJ, SHI MJ, *et al*. Simultaneous screening of pesticides and mycotoxins in dried goji berries and mulberries by QuEChERS-liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(12): 1327–1341.

[24] 王亮亮, 邱宇, 李涛, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定牛

奶和饮料中34种食源性兴奋剂[J]. 化学分析计量, 2025, 34(10): 12–19, 41.

WANG LL, QIU Y, LI T, *et al*. Determination of 34 foo。d-derived stimulants in milk and beverages by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(10): 12–19, 41.

[25] 万益群, 欧阳芳艳, 刘敏海, 等. 基于 MIL-101(Cr)的分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果汁中 5 种链格孢霉毒素[J]. 分析科学学报, 2025, 41(5): 499–506.

WAN YQ, OUYANG FY, LIU MH, *et al*. Determination of 5 alternaria toxins in fruit juice by dispersive solid-phase extraction based on MIL-101(Cr) coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2025, 41(5): 499–506.

[26] 邱宇, 王蔚婕, 王亮亮, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定饮料和蜜饯中 10 种利尿类兴奋剂[J]. 化学分析计量, 2025, 34(7): 15–20.

QIU Y, WANG WJ, WANG LL, *et al*. Determination of 10 diuretic stimulants in beverages and preserved fruits by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(7): 15–20.

[27] 常凯, 单娇, 王晓, 等. 基于 PRiME-HLB 的高效液相色谱-串联质谱法测定啤酒中 10 种真菌毒素[J]. 农产品质量与安全, 2024(3): 74–78.

CHANG K, SHAN J, WANG X, *et al*. Determination of 10 mycotoxins in beer by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on PRiME-HLB [J]. Quality and Safety of Agro-products, 2024(3): 74–78.

[28] 胡珀, 卜媛媛, 金鹏, 等. QuEChERS EMR-Lipid 净化结合同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蜂房及其制剂中 10 种真菌毒素[J]. 食品与药品, 2024, 26(4): 316–322.

HU P, BU YY, JIN P, *et al*. Simultaneous determination of 10 mycotoxins in honeycomb and its preparations by QuEChERS EMR-Lipid purification combined with isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food and Drug, 2024, 26(4): 316–322.

[29] 孙良娟, 郑羽茜, 唐媛媛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定粮谷中 13 种真菌毒素[J]. 分析测试学报, 2025, 44(11): 2354–2361.

SUN LJ, ZHENG YQ, TANG YY, *et al*. Simultaneous determination of 13 mycotoxins in grains by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(11): 2354–2361.

[30] 魏宁果, 贾亦森, 范芳芳, 等. 基于 QuEChERS 原则的样品处理技术在动物源性食品兽药残留分析中的应用[J]. 化学分析计量, 2024, 33(9): 124–132.

WEI NG, JIA YS, FAN FF, *et al*. Application of sample treatment technology based on QuEChERS principle in the analysis of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(9): 124–132.

[31] LI X, YANG R, BAI Z, *et al*. Development of QuEChERS based on the Z-Sep+and DLLME method for analysis of PBDEs in chicken eggs by GC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2025, 31(467): 142361.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)