

液相色谱-串联质谱法在中药材 真菌毒素检测中的应用

焦洁^{1,2}, 张环^{1,2}, 李玉芳^{1,2}, 黄铮^{1,2}

(1. 甘肃省农业科学院畜牧与绿色农业研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省农业科学院
农业质量标准与检测技术研究所, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 中药材作为传统医学的重要组成部分, 在种植、运输、储藏中极易被污染产生真菌毒素, 严重影响了药材质量和药效。液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)可准确快速检测中药材中的真菌毒素种类和残留水平, 并获得多种真菌毒素的含量信息, 提高检测效率的同时减少了样品处理时间, 降低操作复杂性。本文阐述了 LC-MS/MS 法检测中药材真菌毒素的种类、样品前处理方法及其流动相、检出限、加标回收率、定量方法等, 对其在中药材真菌毒素检测中的应用前景进行了展望。

关键词: 中药材; 真菌毒素; LC-MS/MS; 前处理方法; 检出限; 加标回收率

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 2097-2172(2024)11-1073-06

doi:10.3969/j.issn.2097-2172.2024.11.017

Application of Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry in Detection of Mycotoxins in Chinese Medicinal Materials

JIAO Jie^{1,2}, ZHANG Huan^{1,2}, LI Yufang^{1,2}, HUANG Zheng^{1,2}

(1. Institute of Animal Husbandry, Pasture and Green Agriculture, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China)

Abstract: As an important part of traditional medicine, Chinese medicinal materials are easy to be polluted and produce mycotoxins during planting, transportation and storage, which seriously affect the quality and efficacy of medicinal materials. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) can accurately and rapidly detect the types and residual levels of mycotoxins in Chinese medicinal materials, and obtain the content information of various mycotoxins, improve the detection efficiency, reduce the sample processing time, and reduce the complexity of operation. In this paper, the types, sample pretreatment methods, mobile phase, detection limit, recovery rate and quantitative methods of LC-MS/MS for the detection of mycotoxins in Chinese medicinal materials were described, and the application prospect of LC-MS/MS in the detection of mycotoxins in Chinese medicinal materials was prospected.

Key words: Chinese medicinal material; Mycotoxin; LC-MS/MS; Pretreatment method; Detection limit; Standard recovery

中药材作为中医药体系的重要组成部分, 其品质直接关系到临床疗效。真菌毒素是真菌在适宜温湿度条件下产生的次级代谢产物, 对农产品、中药材等植物性产品造成污染^[1]。目前, 分离鉴定出的真菌毒素已有 400 多种, 包括黄曲霉毒素 (AF)、伏马毒素 (FB)、赭曲霉毒素 (OT)、桔青霉

素 (CIT)、呕吐毒素 (DON)、T-2 毒素 (T-2)、HT-2 毒素 (HT-2) 等^[2]。真菌毒素会导致中药材的腐烂损失, 严重降低中药材的质量, 影响其安全性和治疗效果, 甚至危害患者健康, 因此科学、准确的中药材真菌毒素检测方法尤为重要^[3]。目前, 真菌与中药材的相互作用已有大量研究, 但

收稿日期: 2024-08-09

基金项目: 甘肃省农业科学院农业科技创新专项(2020GAAS15); 甘肃省自然科学基金计划项目(22JR5RA764)。

作者简介: 焦洁(1983—), 女, 甘肃通渭人, 实验师, 主要从事农产品质量安全检测技术研究工作。Email: 14199634@qq.com。

通信作者: 张环(1979—), 女, 甘肃会宁人, 高级实验师, 主要从事农产品质量安全检测与研究工作。Email: 46060975@qq.com。

诸如真菌种类多样性、污染机制以及有效的防治策略等方面研究尚少。

液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)作为一种高效、灵敏的分析技术,结合了液相色谱的高分离能力和质谱的高灵敏度、高选择性,在中药材的真菌毒素检测中发挥着越来越重要的作用。在中药材检测中,液相色谱-串联质谱法可以鉴别真伪、评价品质、控制污染和监测掺假等多个方面的定性和定量分析。随着技术的不断进步和完善,液相色谱-串联质谱法将在中药材的质量控制和标准化建设中发挥更加重要的作用,为中医药的现代化和国际化发展提供强有力的技术支持。

1 液相色谱-串联质谱法在真菌毒素检测中的应用

1.1 黄曲霉毒素的检测

黄曲霉毒素(Aflatoxin, AF)最早被发现于1960年,黄曲霉毒素B₁毒性最强,致癌能力为二甲基亚硝胺的75倍,毒性比呕吐毒素强30倍,摄入过多会引起人类肝细胞病变、纤维组织增生,也可引起动物不孕、肺水肿等病变^[4]。《中华人民共和国药典》2020版规定了24种中药材黄曲霉毒素总量(B₁+B₂+G₁+G₂)限量标准为10 μg/kg^[5];美国食品药品监督管理局(FDA)规定人类消费食品和奶牛饲料中的黄曲霉毒素总量不能超过20 μg/kg,黄曲霉毒素B₁的限量范围为1~20 μg/kg。液相色谱-串联质谱法是目前最为先进和可靠的检测方法,与高效液相色谱、薄层色谱等传统方法相比具有极高的灵敏度,能检测到极低浓度的

黄曲霉毒素,同时提供高精度的定量结果,适用于复杂基质的微量分析,从而有效区分目标化合物和可能的干扰物质,目前已广泛应用于中药材中黄曲霉毒素的检测研究(表1)。

1.2 伏马毒素的检测

伏马菌素(Fumonisin, FB)是一种由串珠镰刀菌(*Fusarium moniliforme* Sheld)产生的水溶性代谢产物,主要污染粮食并对家禽产生毒性。Gelderblom等^[11]首次在串珠镰刀菌中分离出伏马毒素,目前已发现的伏马毒素中伏马毒素B₁(FB₁)毒性最强,含量占伏马毒素的70%~80%^[12]。伏马毒素对玉米及其制品的污染较严重,我国于2017年规定玉米面中伏马毒素的限量为2000 μg/kg,婴幼儿含有玉米谷类食品中伏马菌素限量为200 μg/kg。

近年来,中药材中的伏马毒素也逐渐被发现。谢婷婷等^[13]采用超高效液相色谱-串联质谱法测定中药材中的伏马毒素B₁(FB₁)和伏马毒素B₂(FB₂),提取液甲醇-水(80:20)溶液提取,经免疫亲和柱净化后,以0.1%甲酸乙腈溶液-0.1%甲酸水溶液为流动相,通过C₁₈色谱柱梯度洗脱,采用电喷雾离子源,正离子模式检测,内标法定量。结果显示FB₁和FB₂在0.5~500.0 ng/mL线性关系良好,FB₁的回收率为84.0%~96.1%,相对标准偏差(RSD)为1.4%~7.6%;FB₂的回收率为86.3%~99.3%,RSD为1.2%~7.6%。此法建立的方法灵敏可靠,适用于不同基质中药材中FB₁和FB₂的检测。胡珀等^[14]采用超高效液相色谱-串联质谱法在多反应监测模式下测定动物类中药材中6种伏马毒素含量(伏马毒素B₁、伏马毒素B₂、伏马毒素

表1 LC-MS/MS法检测中药材中黄曲霉毒素

检测样	毒素种类 ^①	样品前处理方法	流动相	检出限/(μg/kg)	加标回收率/%	参考文献
土鳖虫	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	60%甲醇溶液;免疫亲和柱净化	流动相A:0.1%甲酸水溶液 流动相B:甲醇(55:45)	0.060~0.200	85.60~98.90	[6]
中药饮片	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	70%乙腈溶液;QuEChERS法净化	流动相A:2mmol/L乙酸铵 流动相B:乙腈	0.100~0.200	88.47~108.06	[7]
醋延胡索	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	70%甲醇溶液;免疫亲和柱净化	流动相A:甲醇 流动相B:10mmol醋酸铵	0.003~0.018	76.82~104.90	[8]
砂仁	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	甲酸乙腈溶液;QuEChERS净化法	流动相A:5mmol/L乙酸铵 流动相B:乙腈	0.300~0.600	89.50~113.12	[9]
地龙	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	70%甲醇溶液;免疫亲和柱净化	流动相A:0.1%甲酸水溶液 流动相B:甲醇(55:45)	0.038~0.110	91.20~95.60	[10]

①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),下表同。

B₃、伏马毒素 A₁、水解伏马毒素 B₁、水解伏马毒素 B₂), 样品采用乙腈-水(80:20)提取, 用 QuEChERS 法净化, 流动相 A 为 0.1%(体积分数)甲酸水溶液, B 为甲醇-乙腈(体积比为 1:1), 外标法定量; 相关系数均大于 0.999, 检出限为 0.4~1.4 μg/kg, 定量限为 1.2~4.7 μg/kg; 该法简单灵敏, 测量准确, 可用于动物类、植物类中药材中伏马毒素的检测; 该方法选用的 EMR-Lipid 纯化介质具有净化周期短、产物回收率高的特点, 能有效捕获杂质、脂质及蛋白质, 适用于伏马毒素的纯化过程。

1.3 玉米赤霉烯酮类物质的检测

玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)是一种由多种镰刀菌属(*Fusarium*)真菌产生的非甾体雌激素类真菌^[15], 在中药材收获前后或储存期间, 温暖潮湿的环境下会产生积累。ZEN 的化学结构类似于雌激素, 具有雌激素活性, 分子式为 C₁₈H₂₂O₅, 分子量为 318.37 g/mol。ZEN 在环境中相对稳定, 不易被热处理破坏, 但在碱性条件下可被降解。研究表明, 长期暴露于 ZEN 可能导致人和家畜生殖系统功能障碍、免疫系统抑制以及潜在的致癌风险^[16]。《中华人民共和国药典》2020 年版规定薏苡仁中 ZEN 含量不得超过 500 μg/kg^[17]。刘瑜等^[18]建立了人参、西洋参、肉豆蔻、金银花、枸杞子、山楂、菊花等药食同源中药材中 6 种玉米赤霉烯酮类物质的超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法, 样品用乙腈与水(80:20)并加入 1% 甲酸提高提取效率, MLJ-1 多重基质吸附型固相萃取柱, 回收率较高; 经 C₁₈ 色谱柱分离, 流动相体系组成为乙腈-0.1% 的甲酸溶液, 采用多反应监测扫描模式。玉米赤霉醇类真菌毒素检出限为 0.1~20.0 ng/mL, 平均回收率为 83.4%~99.7%, RSD 为 2.7%~7.4%。申红红等^[19]采用 LC-MS/MS 法测定了生麦芽、党参、焦神曲、薏苡仁、生何首乌的 ZEN 和 α-ZEN, 提取液为甲醇和水(80:20), C₁₈ 分析色谱柱分离, 流动相为甲酸-水-乙腈, 得到 ZEN 和 α-ZEN 的线性相关系数为 0.998 1 和 0.998 8; α-ZEN 回收率为 89.3%~98.3%, RSD 为 1.5%~8.1%。免疫亲和柱 LC-MS/MS 法减少了传统的样品前处理步骤, 缩短了分析时间, 适合于复杂生物样品中低浓度、高选择性分析物的检测和

定量。

1.4 赭曲霉毒素的检测

赭曲霉毒素(Ochratoxin, OT)有赭曲霉毒素 A (OTA)、赭曲霉毒素 C (OTC)、赭曲霉毒素 B (OTB)、赭曲霉毒素 D (OTD) 4 种化合物, 毒性依次减弱。OTA 分布最广, 对药材、粮食污染最重, 大量摄入会严重影响人和动物肾脏和肝脏^[20]。OTA 在 1993 年被国际癌症研究机构(IARC)确定为 IIB 类致癌物^[21], 国内《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》(GB 2761-2017)规定谷物、豆类及其制品中 OTA 的不得超过 5 μg/kg^[22]。OTA 在食品中的污染水平、对人体健康的影响机制以及有效的防控策略等方面仍需进一步研究。LC-MS/MS 法为中药材 OTA 质量控制提供了更为精准的检测方法。

张萌萌等^[23]利用复合免疫亲和柱-超高效液相色谱-串联质谱法测定了薏苡壳中 OTA 的含量, 用乙腈-水-乙酸(79:20:1)提取, 然后用复合免疫亲和柱净化, 多反应监测模式检测; OTA 相关系数为 0.999 6, 检出限 0.10 μg/kg, 回收率为 92.8%~97.3%, RSD 为 6.2%~7.2%。与传统液相萃取法相比, LC-MS/MS 法结合了液相色谱的高效分离能力和质谱的强大鉴定功能, 能够对复杂样品中的微量 OTA 进行准确分析。在中药材 OTA 检测中, LC-MS/MS 法通过优化色谱条件和质谱参数, 实现了对 OTA 的高效分离和灵敏检测。薛良辰等^[24]使用 LC-MS/MS 法检测了中草药中 OTA, 提取液为碳酸氢钠, 用免疫亲和柱净化后, 回收率为 78.5%~98.0%, 相关系数 $r^2 > 0.99$, 正离子模式检测 8 批样品检出限为 1.0 μg/kg, 其中一批 OTA 检测结果为阳性。通过调整提取液、净化柱等条件, 实现 OTA 与其他组分的高效分离, 为后续质谱检测奠定了基础。孙小杰等^[25]发现, 采用免疫亲和柱结合多反应监测净化 OTA 是一种灵敏、高效的前处理方法, 液质色谱仪通常配备有自动化进样和数据处理系统, 减少了人为操作误差, 提高了分析的准确性和重现性。

1.5 多种真菌毒素同时检测

近年来报道中药材污染多种不同类别真菌毒素, 多种真菌毒素同时污染的中药材将严重威胁用药安全性, 因此对中药材中多种真菌毒素的同

时检测和监控十分必要。为了进一步提升检测效能并降低检测成本，众多研究正朝着采用LC-MS/MS法同步检测多种真菌毒素的领域迈进。针对多种真菌毒素的同步检测，涵盖了免疫亲和柱法、多功能柱净化法、QuEChERS技术、凝胶渗透色谱法等前处理技术的方法研究，其中多功能净化柱的应用尤为广泛(表2)。多种真菌毒素高通量筛查方法的建立可以极大提高分析效率，为中药材的质量安全提供更有力的保障，已成为真菌毒素检测发展的重要趋势之一。

2 小结

LC-MS/MS法是一种结合了液相色谱(LC)和质谱(MS)的高效分析技术，广泛应用于化学、生物、医药等领域，目前已成为分析化学和生物化学中不可或缺的工具。中药材在生长、储存和加工过程中容易受到真菌的污染并产生多种真菌毒

素。LC-MS/MS法能高效准确检测中药材中的真菌毒素，同时分析中药材中真菌代谢产物的种类和含量。通过分析真菌代谢产物，了解中药材在不同生长阶段和储存条件下的真菌污染情况，为中药材的质量控制和储存提供科学依据。

LC-MS/MS法为复杂样品的分析提供了强大的技术支持，但仍存在诸多挑战：设备和试剂成本较高使得中药材的真菌检测难以普及；中药材样品的前处理过程复杂，且不同中药材样品前处理方法存在差异，不仅增加了检测时间，还可能影响检测结果的准确性；LC-MS/MS法产生的数据量庞大，数据分析难度较大，需要专业的分析软件和经验丰富的技术人员进行数据处理和结果解读，这在一定程度上限制了技术的推广和应用。因此，未来可以通过技术改进和设备国产化来降低LC-MS/MS法的检测成本，使其在中药材真菌检测

表2 LC-MS/MS法检测中药材中多种毒素

检测样	毒素种类 ^①	样品前处理方法	流动相	检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 /%	参考文献
山银花、葛根、沙棘	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、OTA、OTB、SMC、FB ₁ 、FB ₂ 、T-2、HT-2、DON、ZAN	乙腈-水-乙酸(85:12:3)； QuEChERS净化	流动相A:0.1%甲酸溶液 流动相B:0.1%甲酸乙腈溶液	0.10~5.00	80.30~108.80	[26]
肉豆蔻	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、DON、FB ₁ 、FB ₂ 、FB ₃ 、T-2、HT-2、ZEN、OTA	70%甲醇； 免疫亲和柱净化	流动相A:0.1%甲酸溶液 流动相B:0.1%甲酸乙腈溶液	0.10~5.00	66.10~109.80	[27]
24种中药材	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、FB ₁ 、OTA、ST、ZEN	甲醇-甲酸-水(79:1:20)； 超声提取	流动相A:0.1%甲酸乙腈溶液	0.10~5.00	80.30~108.80	[28]
何首乌	DON、FB ₁ 、FB ₂ 、AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、T-2、OTA、ZEN	70%甲醇提取； HLB固相萃取柱净化	流动相A:甲醇溶液 流动相B:0.1%甲酸	0.50~15.00	62.50~116.10	[29]
5种药食同源中药材	FB ₁ 、FB ₂ 、AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、AFM ₁ 、OTA、T-2、CIT	乙腈-甲醇-甲酸-水； QuEChERS净化	流动相A:0.1%甲酸溶液 流动相B:乙腈溶液	0.10~0.80	66.30~102.30	[30]
土鳖虫	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、FB ₁ 、FB ₂ 、OTA、T-2、ZEN	10%甲酸乙腈； QuEChERS净化	流动相A:乙腈甲醇溶液 流动相B:0.1%甲酸溶液	1.20~18.60	70.42~101.28	[31]
25种中药饮片	AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、DON、FB ₁ 、FB ₂ 、T-2、ZEN、OTA	70%甲醇超声处理； HLB固相萃取柱净化	流动相A:0.01%甲酸溶液 流动相B:乙腈甲醇溶液	0.14~16.30	83.60~131.80	[32]
黄精、麦冬	FB ₁ 、FB ₂ 、FB ₃ 、AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、T-2、OTA、ZEN	70%甲醇振荡提取； HLB固相萃取柱净化	流动相A:0.01%甲酸溶液 流动相B:乙腈	0.20~4.00	69.70~130.00	[33]
31种沙棘药材及其制品	DON、AFG ₂ 、AFG ₁ 、AFB ₂ 、AFB ₁ 、FB ₁ 、FB ₂ 、T-2、ZEN、OTA	70%甲醇超声提取； HLB固相萃取柱净化	流动相A:0.01%甲酸溶液 流动相B:乙腈甲醇溶液		85.61~109.40	[34]

①玉米赤霉烯酮(ZEN)，桔霉素(CIT)，赭曲霉毒素A(OTA)，赭曲霉毒素B(OTB)，T-2毒素(T-2)，HT-2毒素，伏马菌素B₁(FB₁)，伏马菌素B₂(FB₂)，伏马菌素B₃(FB₃)，呕吐毒素(DON)，耐热肠毒素(ST)，杂色曲霉毒素(SMC)。

中得到更广泛的应用。同时研发更加简便、高效的样品前处理方法, 减少样品前处理的步骤和时间, 提高检测效率和准确性。

参考文献:

- [1] 李雅静, 秦 曙, 杨艳梅, 等. 中国谷物真菌毒素污染研究现状[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(3): 186-194.
- [2] 王 庆, 邱 彬, 周 亮, 等. 四种常见保健药材中 16 种真菌毒素的测定和污染状况研究[J]. 湘南学院学报(医学版), 2022, 24(2): 13-20.
- [3] 韦 芳, 廖晓芳, 刘晓菲, 等. 中药材等复杂基质中真菌毒素检测的前处理技术研究新进展[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(17): 3431-3443.
- [4] 杨 畅, 刘 帆, 李莉娜, 等. 贵州省 2016 年中药材饮片中黄曲霉毒素污染调查[J]. 中国医药工业杂志, 2018, 49(7): 956-961.
- [5] 申明睿, 翟为民, 何 轶, 等. 《中国药典》2020 年版外源性有害物质标准现状及制定思路[J]. 中国食品药品监管, 2022(3): 16-24.
- [6] 朱筱玲. 快速液相色谱-串联质谱法测定 26 味中药中黄曲霉毒素[J]. 分析科学学报, 2018, 34(5): 673-676.
- [7] 孙夏荣, 葛晓明, 王建花. QuEChERS 超高效液相色谱-串联质谱法检测中药饮片中黄曲霉毒素[J]. 中国药业, 2020, 29(11): 44-47.
- [8] 谭丽盈. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定醋延胡索药材中 4 种黄曲霉毒素[J]. 化学分析计量, 2021, 30(10): 27-32.
- [9] 陈昊文, 周春霞, 陈 金, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定砂仁中 4 种黄曲霉毒素[J]. 现代食品科技, 2023, 39(12): 286-294.
- [10] 郭 晶, 张 进, 李文君, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地龙药材中 4 种黄曲霉毒素含量及阳性结果确证[J]. 分析测试技术与仪器, 2024, 30(2): 104-109.
- [11] GELDERBLUM WC, JASKIEWICZ K, MARASAS W F, et al. Fumonisin novel mycotoxins with cancer promoting activity produced by *Fusarium moniliforme*[J]. Appl Environ, 1988, 54(7): 1806-1811.
- [12] 张 凡, 姜 琳, 李芳芳, 等. 伏马菌素毒性及其毒性机制研究进展[J]. 中国药物警戒, 2018, 15(10): 617-622.
- [13] 谢婷婷, 仇 峰, 杨美华, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材中的伏马毒素 B₁ 和 B₂[J]. 药科学报, 2011, 46(7): 822-827.
- [14] 胡 珀, 何晓希, 金 华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物类中药材中 6 种伏马毒素[J]. 化学分析计量, 2023, 32(12): 7-11; 16.
- [15] 宋卫得, 苏 征, 惠希东, 等. 液质联用技术在食品真菌毒素检测中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(17): 395-399.
- [16] 荀以仁, 周兴华, 史建荣, 等. 玉米赤霉烯酮毒素生物降解酶研究进展[J]. 核农学报, 2024, 38(6): 1137-1145.
- [17] 邓 桃, 袁青松, 周 涛, 等. 中药材中玉米赤霉烯酮毒素污染现状及其脱毒研究进展[J]. 安徽农业科学, 2022, 50(16): 5-9.
- [18] 刘 瑜, 董宏竺, 金 雁, 等. 超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法同时测定药食同源中药材中 6 种玉米赤霉醇类真菌毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(23): 9021-9026.
- [19] 申红红, 仇 峰, 杨美华, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药中的玉米赤霉烯酮和 α -玉米赤霉醇[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6): 1322-1324; 1327.
- [20] HAN Z, ZHENG Y L, LUAN L J, et al. Analysis of ochratoxin A and ochratoxin B in traditional Chinese medicines by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry using [¹³C₂₀]-ochratoxin A as an internal standard[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1217(26): 4365-4374.
- [21] 郑润生, 肖启行, 邱 薇, 等. 10 种中药材和 3 种食品污染赭曲霉毒素 A 的 LC-MS/MS 检测研究[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(2): 289-294.
- [22] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家食品药品监督管理局. 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [23] 张萌萌, 雷美康, 庞明利, 等. 复合免疫亲和柱净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定薏苡壳中 5 种真菌毒素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(10): 1061-1066.
- [24] 薛良辰, 刘 陆, 郑 璇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测中草药中赭曲霉毒素 A[J]. 现代食品科技, 2016, 32(10): 297-303; 316.
- [25] 孙小杰, 王玉梅, 刘 真, 等. 免疫亲和柱-液质联用法测定饼干中赭曲霉毒素 A 的含量[J]. 食品安全导刊, 2021(28): 73-74.
- [26] 方 真, 曲 栗, 古淑青, 等. 加速溶剂萃取-QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定药食同

- 源性食品中16种真菌毒素[J]. 色谱, 2020, 38(7): 782-790.
- [27] 毛丹, 叶林链, 王少敏, 等. LC-MS/MS法同时测定中药肉豆蔻中12种真菌毒素[J]. 中国药师, 2020, 23(7): 1311-1315.
- [28] 胡佳哲, 吴凤丹, 陈俏, 等. 同位素标记-高效液相色谱-串联质谱法测定中药材中8种真菌毒素[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(5): 513-517.
- [29] 白思宇, 陈倩雯, 冯伟红, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定中药何首乌中10种真菌毒素的含量[J]. 世界中医药, 2021, 16(17): 2533-2541.
- [30] 刘瑜, 于丽, 姜玲玲, 等. 液质联用法筛查药食同源中药中多种真菌毒素[J]. 食品工业, 2022, 43(5): 322-325.
- [31] 李媛, 张楠, 张亚锋, 等. QuEChERS结合UHPLC-MS同时测定土鳖虫及其成方制剂中9种真菌毒素含量[J]. 中国现代中药, 2022, 24(1): 142-146.
- [32] 张晓芹, 方蓓倩, 毛佳乐, 等. 25种常用中药饮片常见真菌毒素污染分布比较研究[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(9): 1214-1218.
- [33] 沈立, 汤燕, 陈铁柱, 等. 固相萃取液质联用测定川产道地药材黄精、麦冬中10种真菌毒素[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(8): 1369-1380.
- [34] 杨兴晶, 刘妍如, 唐志书, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定沙棘药材及食品制品中10种真菌毒素[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(2): 366-373.