

分析测试经验介绍 (104 ~ 109)

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

郭 晶¹, 张 进¹, 李文君¹, 李正刚²

(1. 通化市食品药品检验所, 吉林 通化 134000; 2. 四平市食品药品检验所, 吉林 四平 136000)

摘要: 建立超高效液相色谱-串联质谱法同时测定地龙药材中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 的含量, 并对阳性结果进行确证。样品经 70% 甲醇提取、免疫亲和柱净化、超高效液相色谱柱分离、三重四极杆质谱检测, 并采用离子峰度比进行阳性结果确证。结果表明, 4 种黄曲霉毒素的线性关系良好 ($r>0.999\ 5$), 回收率在 91.2%~95.6% 范围内。黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 的检出限分别为 0.10、0.038、0.11、0.038 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法专属性好, 灵敏度高, 准确性好, 可以进行最终阳性检出的判定。15 批地龙药材中 6 批黄曲霉毒素确证阳性检出, 证明地龙药材较易被黄曲霉毒素污染。

关键词: 地龙; 超高效液相色谱-串联质谱; 黄曲霉毒素; 阳性结果确证

中图分类号: O657. 63

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2024)02-0104-06

DOI: [10.16495/j.1006-3757.2024.02.005](https://doi.org/10.16495/j.1006-3757.2024.02.005)

Simultaneous Determination of Four Aflatoxins in *Pheretima* by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry and Confirmation of Positive Results

GUO Jing¹, ZHANG Jin¹, LI Wenjun¹, LI Zhenggang²

(1. Tonghua Institute for Food and Drug Control, Tonghua 134000, Jilin China; 2. Siping Institute for Food and Drug Control, Siping 136000, Jilin China)

Abstract: A method for simultaneous determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁, and G₂ in *pheretima* was been established by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the positive results was confirmed. The samples were extracted by 70% methanol, purified by a immunoaffinity columns, separated by UPLC-MS/MS, detected by triple quadrupole mass spectrometry, and confirmed by ion peak ratio. The results showed that the linear relationship of the four aflatoxins were good ($r>0.999\ 5$), and the recoveries ranged from 91.2% to 95.6%. The limits of detection for aflatoxin B₁, B₂, G₁, and G₂ were 0.10, 0.038, 0.11, 0.038 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The method has a good specificity, high sensitivity, good accuracy, and can be used to determine the final positive detection. Aflatoxin were positively detected in 6 out of 15 batches of *pheretima*, which proved that the *Pheretima* were more susceptible to contamination by aflatoxins.

Key words: *Pheretima*; UPLC-MS/MS; aflatoxin; confirmation of positive results

收稿日期: 2024-01-10; 修订日期: 2024-03-05.

基金项目: 吉林省中药材标准及中药饮片炮制规范(项目编号: JLPZGF-2020-052)

作者简介: 郭晶(1979-), 女, 副主任药师, 研究方向为药品质量标准

通信作者: 李正刚(1982-), 男, 硕士, 医药工程师, 研究方向为中药质量标准, E-mail: 1011403708@qq.com.

黄曲霉毒素(aflatoxins, AF)是一种毒性极强的剧毒物质,被各个国家的癌症研究机构列为 I 类致癌物. 黄曲霉毒素主要是由黄曲霉、寄生曲霉产生的次生代谢产物,是一组化学结构类似的化合物^[1-2],主要包括 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂,多存在于土壤、动植物、各种坚果中^[3],在湿热环境下出现黄曲霉毒素污染的概率最高. 黄曲霉毒素的危害性在于对人和动物肝脏组织的慢性毒性作用,长期积累可导致肝癌甚至死亡^[4-5]. 各国药典均对黄曲霉毒素在中药材或中草药中的限量作了规定,如《欧洲药典》规定 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 总量在中草药中的限量不得高于 4 μg/kg,《美国药典》规定 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 总量在中草药中的限量不得高于 20 μg/kg,《中华人民共和国药典》规定其总量在中药材中的限量不得高于 10 μg/kg^[6].

地龙药材标准收载在《中华人民共和国药典》2020 版一部^[7]. 采收时需要及时剖开腹部,除去内脏和泥沙. 由于地龙生长在土壤环境中,故其被 AF 污染的风险较大. 目前 AF 测定的方法主要有液相色谱-柱后碘衍生化法或光化学衍生化法-荧光检测器以及酶联免疫法,但以上方法均存在假阳性的误判可能性,当超出标准限值时均需要采用质谱检测器进行阳性确证^[8]. 本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)同时测定不同产地多批次地龙药材中 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 的含量,并对阳性结果进行确证,从而准确的判定检出情况,为地龙药材中 AF 污染情况提供参考.

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

BT125D 型电子天平(北京赛多利斯仪器天平有限公司), TDL-5-A 型离心机(上海安亭科学仪器厂), AB SCIEX QTRAP® 5500 型超高效液相色谱-三重四极杆质谱(美国 AB SCIEX 公司). 超高压液相色谱柱(岛津科技有限公司), 免疫亲和柱(青岛普瑞邦生物工程有限公司, 规格: 3 mL, 批号: 2J1J24-4).

AF 混合对照品溶液: AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 标示质量浓度分别为 1.04、0.38、1.08、0.38 μg/mL, 批号: 610001-202006, 来源于中国食品药品检定研究院. 氯化钠和醋酸铵(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 甲醇和乙腈(Flsher Scientific, 色谱纯), 纯化水为自制.

本次收集到不同产地和批次的地龙药材共 15 批, 基本信息如表 1 所列.

表 1 地龙药材样品基本信息
Table 1 Basic informations of *Pheretima* samples

药材编号	样品名称	产地
DL1	广地龙	海南文昌
DL2	广地龙	广东肇庆
DL3	广地龙	广东韶关
DL4	广地龙	广东韶关
DL5	广地龙	广西玉林
DL6	广地龙	广西北海
DL7	沪地龙	湖北襄阳
DL8	沪地龙	河南濮阳
DL9	沪地龙	河南安阳
DL10	沪地龙	浙江嘉兴
DL11	沪地龙	河南焦作
DL12	沪地龙	浙江金华
DL13	沪地龙	江西赣州
DL14	沪地龙	江西九江
DL15	沪地龙	江西宜春

1.2 仪器工作条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS, 3.0 mm×75 mm (1.8 μm); 以 10 mmol/L 醋酸铵溶液为流动相 A, 甲醇为流动相 B; 柱温: 25 °C; 流速: 0.3 mL/min. 按表 2 中的程序进行梯度洗脱.

表 2 梯度洗脱程序
Table 2 Gradient elution procedure

时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0~4.5	65~15	35~85
4.5~6	15~0	85~100
6~6.5	0~65	100~35
6.5~10	65	35

1.2.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(ESI 源); 监测模式: 正离子扫描下的多反应监测模式(MRM); 喷雾压强: 0.21 MPa; 干燥气流速: 8 L/min; 干燥气温度: 550 °C; 毛细管电压: 5 500 V; 三重四极杆离子对及相关电压参数设定如表 3 所列.

表 3 质谱条件
Table 3 Conditions of mass spectrometer

序号	组分名称	母离子/ (<i>m/z</i>)	子离子/ (<i>m/z</i>)	碎裂电 压/V	碰撞能 量/eV
1	AFB ₁	313.1	285.1*	160	34
			241.0	207	51
2	AFB ₂	315.1	287.1*	189	37
			259.1	200	39
3	AFG ₁	329.1	243.1*	163	38
			311.1	180	31
4	AFG ₂	331.1	313.1*	185	35
			245.1	188	42

注: *定量离子对

1.3 标准曲线绘制

分别精密量取 AF 混合对照品溶液 100、50、25 μL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,即得标准曲线溶液 1、2、3。分别精密量取 1 mL 标准曲线溶液 2、0.1 mL 标准曲线溶液 1 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,即得标准曲线溶液 4、5。精密量取 1 mL 标准曲线溶液 4 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,即得标准曲线溶液 6。

1.4 供试品溶液制备

取供试品粉末约 15 g(过四号筛网),精密称定,置于均质瓶中,加入氯化钠 3 g、70% 甲醇溶液 75 mL,12 000 r/min 高速搅拌 2 min,4 500 r/min 离心 5 min,取上清液 15.0 mL,置于 50 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,4 500 r/min 离心 10 min,取续滤液 20.0 mL。通过免疫亲和柱,流速 3 mL/min,用 20 mL 水洗脱,洗脱液弃去,使空气进入免疫亲和柱,

将水挤出,再用适量甲醇洗脱,收集洗脱液,置于 2 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,用微孔滤膜(0.22 μm)滤过,取续滤液,即得。

2 结果与讨论

2.1 免疫亲和柱技术和质谱测定法的优势

免疫亲和柱技术是利用抗原、抗体之间高度特异性结合对目标物进行净化富集的一种实验技术,预置在柱体内的特异性抗体选择性结合样本中的待测物,杂质不被结合流出柱外,柱上结合的目标物再被洗脱液洗脱,从而实现目标物的高效净化和浓缩^[9]。

质谱法是使待测化合物产生气态离子,再按质荷比(*m/z*)将离子分离、检测的分析方法,检测限可达 $10^{-15}\sim 10^{-12}$ mol 数量级。相比较液相色谱法,测试样品需要的量较少,其检测灵敏度也大幅度提高,且其较好的专属性可以作为液相色谱检出情况的进一步确证,大大降低误判阳性检出的情况^[10-13]。

2.2 线性范围和检出限

分别精密吸取 1.3 项下系列混合对照品溶液 5 μL ,注入液相色谱仪,测定峰面积,以进样质量浓度(ng/mL)为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。结果如表 4 所列,4 种黄曲霉毒素的线性关系良好($r>0.999\ 5$)。

取不含 AF 的样品 15 g,加入 0.15 mL 标准曲线溶液 1,余下操作同 1.4 项下供试品溶液制备,1.2 项下仪器工作条件测定,以信噪比(S/N)为 3 作为 4 种黄曲霉毒素的检出限(limit of detection, LOD),结果如表 4 所列,AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 的 LOD 分别为 0.10、0.038、0.11、0.038 $\mu\text{g/kg}$,表明方法灵敏度较高。

表 4 回归方程、线性范围和检出限

Table 4 Regression equations, linear ranges and limits of detection

组分名称	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(ng/mL)	LOD/($\mu\text{g/kg}$)	S/N
AFB ₁	$y=33\ 600x-1\ 360$	0.999 9	0.104 ~ 10.400	0.10	4.5
AFB ₂	$y=30\ 900x-4\ 880$	0.999 8	0.038 ~ 3.800	0.038	3.1
AFG ₁	$y=26\ 150x-6\ 340$	0.999 8	0.108 ~ 10.800	0.11	4.2
AFG ₂	$y=21\ 200x+2\ 920$	0.999 8	0.038 ~ 3.800	0.038	3.3

2.3 精密度考察

取 5 μL 1.3 项下标准曲线溶液 1,在 1.2 项下仪

器条件及测定方法下分别连续进样 6 次,测定各组分色谱峰面积。测试结果: AFB₁、AFB₂、AFG₁、

AFG₂ 色谱峰面积相对标准偏差(RSD) 分别为 1.3%、2.2%、1.8% 和 2.2%, 表明仪器的精密度良好。

2.4 稳定性试验

取 1.3 项下标准曲线溶液 1, 分别于 0、4、8、16、18、24 h 按 1.2 项下仪器条件进样 5 μL, 记录所测各组分峰面积。测试结果: AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 色谱峰面积 RSD 分别为 2.6%、2.2%、2.5% 和 2.3%, 结果表明在 24 h 内测定结果稳定。

2.5 重复性和回收率试验

由于 15 批次地龙药材中仅部分检出 AFB₁、AFB₂, 故在加标回收试验中进行方法的重复性考察。称取不含 AF 的地龙药材(编号: DL1)粉末约 15 g, 各 6 份, 分别精密加入 AF 混合对照品溶液 75 μL, 其余操作同 2.1.2 项下供试品溶液制备, 按 2.2 项下条件分别测定各组分的色谱峰面积, 结果如表 5 所

表 5 方法的重复性和回收率试验结果
Table 5 Experimental results of repeatability and recovery of method

添加质 量分数	加入质 量/ng	实测质 量/ng	回收 率/%	平均回收 率/%	RSD/%
AFB ₁ (5 μg/kg)	78.00	74.21	95.14	95.6	1.9
	78.00	73.11	93.73		
	78.00	75.53	96.83		
	78.00	76.52	98.10		
	78.00	72.99	93.58		
AFB ₂ (2 μg/kg)	78.00	75.23	96.45	93.4	2.0
	28.50	26.12	91.65		
	28.50	25.23	90.77		
	28.50	26.78	93.96		
	28.50	27.01	94.77		
AFG ₁ (5 μg/kg)	28.50	27.32	95.86	93.2	1.7
	28.50	26.55	93.16		
	81.00	77.44	95.60		
	81.00	75.26	92.91		
	81.00	75.36	93.04		
AFG ₂ (2 μg/kg)	81.00	74.82	92.37	91.2	2.6
	81.00	76.35	94.26		
	81.00	73.78	91.09		
	28.50	25.15	91.05		
	28.50	26.22	92.00		
	28.50	25.47	89.37		
	28.50	25.11	88.11		
	28.50	27.01	94.77		
	28.50	26.28	92.21		

列。由表 5 可见, AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 的平均回收率分别为 95.6%、93.4%、93.2%、91.2%, 加标测定值的 RSD 分别为 1.9%、2.0%、1.7% 和 2.6%, 表明该方法的回收率满足要求, 方法的重复性良好。

2.6 样品测定

取 15 批次地龙药材, 按照 1.4 项下方法制备供试品溶液, 1.2 项下仪器条件进行测定, 结果如表 6 所列, 结果表明在 6 批地龙样品中检测出 AFB₁ 和 AFB₂, 质谱总离子流图如图 1 所示。

表 6 样品测定结果
Table 6 Determination results of samples
(μg/kg)

样品 编号	AFB ₁ 质 量分数	AFB ₂ 质 量分数	AFG ₁ 质 量分数	AFG ₂ 质 量分数	总质量 分数
DL1	/	/	/	/	/
DL2	/	/	/	/	/
DL3	/	/	/	/	/
DL4	6.8	0.53	/	/	7.33
DL5	/	/	/	/	/
DL6	/	/	/	/	/
DL7	7.8	0.35	/	/	8.15
DL8	6.5	0.31	/	/	6.81
DL9	4.3	0.24	/	/	4.54
DL10	/	/	/	/	/
DL11	/	/	/	/	/
DL12	/	/	/	/	/
DL13	3.1	0.43	/	/	3.53
DL14	2.5	0.31	/	/	2.81
DL15	/	/	/	/	/

注: “/”: 未检出

2.7 阳性结果确证

中药组成成分相较于西药组成成分复杂多样, 三重四极杆质谱是以母离子及子离子组成的离子对进行检测, 由于样品基质成分的复杂性, 单个离子对出现干扰的情况在试验过程中偶有发生。然而一个化合物在质谱检测器的离子源中被固定碰撞电压击碎产生的多个碎片离子之间具有相对固定的比例, 故采用离子对峰面积的比值进行比较更具有专属性, UPLC-MS/MS 法通常采用离子峰度比对结果进一步确证阳性检出, 即: 如果样品检出色谱峰的保留时间与对照品一致, 并且在扣除背景后的

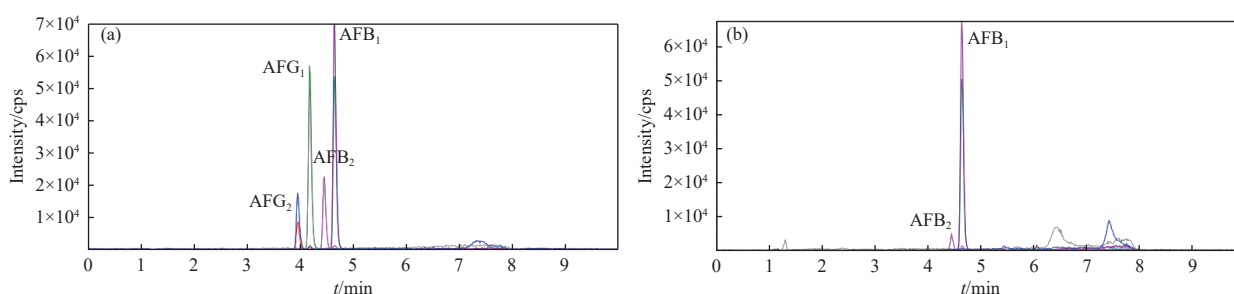


图1 样品测定图谱

(a) 对照品质谱总离子流图, (b) 样品品质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagrams of samples

质谱图中,所选择的监测离子对均出现,而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致,则可判定样品中存在该真菌毒素。经计算本试验检出的6批阳性样品的离子峰度比AFB₁分别为75.3%、75.2%、75.1%、75.3%、75.2%、75.1%,相对平均偏差均小于0.2%。AFB₂分别为85.0%、85.1%、85.1%、85.2%、85.3%、85.0%,相对平均偏差均小于0.2%。均在允许偏差 $\pm 20\%$ 内,确证样品阳性检出。

3 结论

由多批次样品检验情况可以初步得出,地龙药材中黄曲霉毒素的污染主要为黄曲霉毒素B₁和B₂。地龙药材在产地初加工过程中需去除泥沙,而泥沙为黄曲霉毒素污染的重要来源,如果泥沙去除不净、保存不当、遇湿热环境,则黄曲霉毒素含量容易超标^[14-17]。因此地龙药材的黄曲霉毒素监测检验非常必要^[18-21]。试验结果表明,UPLC-MS/MS法操作简便、专属性好、灵敏度高、重复性好,能够对地龙药材的阳性结果作出准确判定,故将在中药材的黄曲霉毒素污染检测中发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 刘丽娜,李海亮,李耀磊,等.中药真菌毒素质量控制概况、限量标准制定及有关问题的思考[J].中草药,2023,54(19):6197-6207. [LIU Lina, LI Hailiang, LI Yaolei, et al. Overview on quality control of mycotoxins in traditional Chinese medicine, limit requirements and discussion on related issues[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54 (19): 6197-6207.]
- [2] 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. [SHEN Li, TANG Yan, CHEN Tiezhu, et al. Determination of 10 mycotoxins in Polygonati Rhizoma and Ophiopogonis Radix as a genuine regional drug of Sichuan by solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 43 (8): 1369-1380.]
- [3] 徐晓艳,王宇,王梦瑶,等.中药材中真菌毒素的检测与脱毒研究进展[J].中草药,2024,55(2):657-669. [XU Xiaoyan, WANG Yu, WANG Mengyao, et al. Research progress on detection and detoxification of mycotoxins in Chinese medicinal materials[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2024, 55 (2): 657-669.]
- [4] 李正刚,程焱,王丹戎,等.地龙药材中黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂的含量检测[J].化学工程师,2023,37(8):34-37. [LI Zhenggang, CHENG Yan, WANG Danyu, et al. Detection of aflatoxins B₁, B₂, G₁, G₂ in Pheretima materials[J]. Chemical Engineer, 2023, 37 (8): 34-37.]
- [5] 莫紫梅.黄曲霉毒素B₁降解产物及其安全性评价研究进展[J/OL].中国油脂,2023:1-12[2024-02-29]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230329>. [MO Zimei. Research progress on degradation products of aflatoxin B₁ and its safety evaluation[J/OL]. China Oils and Fats, 2023:1-12[2024-02-29]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230329>.]
- [6] 孙艳杰,李正刚,赵磊,等.制豕肾中黄曲霉毒素的测定方法研究及暴露风险评估[J].中国药物评价,2023,40(3):249-252. [SUN Yanjie, LI Zhenggang, ZHAO Lei, et al. Determination method of aflatoxin in processed mustela and risk assessment[J]. Chinese Journal of Drug Evaluation, 2023, 40 (3): 249-252.]
- [7] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北京:中国医药科技出版社,2020:127.
- [8] 许晓辉,李晨曦,吴福祥,等.QuEChERS-分散固相萃取-液质联用法快速测定地龙中黄曲霉毒素[J].分析测试技术与仪器,2021,27(1):18-23. [XU Xiaohui, LI Chenxi, WU Fuxiang, et al. Rapid determination of aflatoxin in Pheretima by QuEChERS-dispersed solid phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Analysis Testing Technology and Instrument, 2021, 27(1): 18-23.]

- Xiaohui, LI Chenxi, WU Fuxiang, et al. QuEChERS-dispersed solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for rapid determination of aflatoxin in pheretima[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2021, 27 (1): 18-23.]
- [9] 马彧, 李正刚, 程焱, 等. 超声萃取-免疫亲和柱净化-柱后光化学衍生高效液相色谱法同时测定蜂房药材中4种黄曲霉毒素[J]. 化学分析计量, 2023, 32(2): 20-23, 56. [MA Yu, LI Zhenggang, CHENG Yan, et al. Simultaneous determination of four aflatoxins in Nidus Vespa by ultrasonic extraction-immunoaffinity column purification-post column photochemical derivatization HPLC[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32 (2): 20-23, 56.]
- [10] 龚敏, 陈明亮, 金鹏, 等. QuEChERS结合UPLC-MS/MS测定水产品中4种黄曲霉毒素及其裂解规律研究[J]. 热带农业科学, 2023, 43(10): 35-40. [GONG Min, CHEN Mingliang, JIN Peng, et al. Determination of four aflatoxins in aquatic product by QuEChERS combine UPLC-MS/MS method and study on fragmentation pathway[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2023, 43 (10): 35-40.]
- [11] 袁正宁, 李梁子涵, 王艳敏, 等. 黄曲霉毒素对肝脏和脾脏的毒理作用研究[J]. 中国畜禽种业, 2023, 19(4): 91-95. [YUAN Zhengning, LI Liangzihan, WANG Yanmin, et al. Toxicological effects of aflatoxin on liver and spleen[J]. The Chinese Livestock and Poultry Breeding, 2023, 19 (4): 91-95.]
- [12] 何洁, 余婷婷, 梁松, 等. 高通量高效快速净化方法结合UPLC-MS/MS测定粮食中黄曲霉毒素[J/OL]. 中国测试, 2023:1-12 [2024-02-29]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1714.TB.20230421.1514.008.html>. [HE Jie, YU Tingting, LIANG Song, et al. Determination of aflatoxins in grains using the high-throughput high efficient flow-through clean-up method and ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J/OL]. China Measurement & Test, 2023:1-12 [2024-02-29]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1714.TB.20230421.1514.008.html>.]
- [13] 李正刚, 谢秋红, 邵大志, 等. 高效液相色谱-荧光检测法同时测定人参归脾丸中4种黄曲霉毒素[J]. 中国卫生工程学, 2022, 21(5):714-716. [LI Zhenggang, XIE QiuHong, SHAO Dazhi, et al. Simultaneous determination of content of four Aflatoxins Ginseng spleen-invigorating bolus by HPLC-FLD[J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2022, 21(5):714-716.]
- [14] 陈莉. 超高效液相色谱串联三重四极杆质谱法同时测定舒眠胶囊(片)中4种黄曲霉毒素含量[J]. 中国药业, 2022, 31(22): 77-80. [CHEN Li. Simultaneous determination of four aflatoxins in Shumian capsules(tablets) by UPLC-QQQ/MS[J]. China Pharmaceuticals, 2022, 31 (22): 77-80.]
- [15] 夏仕青, 李晓慧, 吴桃丽. 超高效液相色谱-串联质谱法测定辣椒粉中4种黄曲霉毒素的含量[J]. 微量元素与健康研究, 2023, 40(1): 57-60. [XIA Shiqing, LI Xiaohui, WU Taoli. Determination of four aflatoxins in Chili Powder by UPLC-MS/MS[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2023, 40 (1): 57-60.]
- [16] 淦露. 黄曲霉毒素检测技术研究进展[J]. 现代食品, 2022, 28(15): 114-117. [GAN Lu. Research progress of aflatoxin detection technology[J]. Modern Food, 2022, 28 (15): 114-117.]
- [17] 杨昊, 公丕学, 王骏, 等. 基于石墨烯净化的超高效液相色谱串联质谱快速测定乳制品中黄曲霉毒素[J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(3): 396-402. [YANG Hao, GONG Pixue, WANG Jun, et al. Fast determination of aflatoxin in dairy products by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on purification of graphene[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2023, 35 (3): 396-402.]
- [18] 赵飞. QuEChERS结合超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定坚果中黄曲霉毒素[J]. 当代化工, 2022, 51(3): 752-756. [ZHAO Fei. Determination of aflatoxins in nuts by QuEChERS coupled with ultra-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51 (3): 752-756.]
- [19] 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. [TAN Liying. Simultaneous determination of four kinds of aflatoxins in vinegar corydalis by UPLC-MS/MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30 (10): 27-32.]
- [20] 周颖, 祝清岚, 马临科, 等. 免疫亲和柱净化-柱后光化学衍生-高效液相色谱法检测蜚蠊中的黄曲霉毒素[J]. 中国药物评价, 2020, 37(5): 358-361. [ZHOU Ying, ZHU Qinglan, MA Linke, et al. Determination of aflatoxins in periplaneta Americana by immunoaffinity column and high performance liquid chromatography coupled with post-column photochemical derivatization[J]. Chinese Journal of Drug Evaluation, 2020, 37 (5): 358-361.]
- [21] 刘宁, 王萌萌, 金红宇, 等. 高效液相色谱-柱后光化学衍生法测定参苓白术散中黄曲霉毒素G₂、G₁、B₂、B₁[J]. 中国药事, 2012, 26(5): 442-445. [LIU Ning, WANG Mengmeng, JIN Hongyu, et al. Determination of aflatoxin G₂, G₁, B₂, B₁ in Shenling Baizhu Powder by HPLC with post column photochemical derivatization[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2012, 26 (5): 442-445.]