



姜涛,赵琳,兰静,等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定玉米中的 17 种真菌毒素[J]. 黑龙江农业科学, 2019(11): 106-114, 115.

QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法 测定玉米中的 17 种真菌毒素

姜涛¹,赵琳²,兰静²,钱镭¹,王冰²,贾雯静²,张瑞英²

(1. 黑龙江东方学院 食品与环境工程学部,黑龙江 哈尔滨 150066;2. 黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所/农业农村部农产品质量安全风险评估实验室,黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为改进我国食品安全监测的方法,采用 QuEChERS 净化方法结合超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS/MS)对玉米中的真菌毒素进行检测,建立了玉米中共 17 种真菌毒素的测定方法。结果表明:17 种毒素的线性相关系数(R^2)均不小于 0.994,检出限为 0.1~20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,加标回收率为 70.76%~115.14%,相对标准偏差为 2.21%~11.34%。该方法具有快速、准确、提取效率高、净化效果好、回收率高、准确灵敏等优点,此方法可适用于玉米和食品中 17 种真菌毒素的快速检测。

关键词:真菌毒素;QuEChERS;超高效液相色谱—串联质谱;玉米;食品

真菌毒素是一类由丝状真菌在一定的环境条件下产生的二级有毒代谢产物,它广泛污染粮食、饲料及食品等植物性产品^[1-2]。目前,真菌毒素检测方法有薄层色谱法(TLC)^[3]、液相色谱法(LC)^[4]、气相色谱法(GC)^[5]和酶联免疫吸附法(ELISA)^[5]等。这些方法只能单纯对某种特定或某类结构相近的真菌毒素进行检测,且对真菌毒素的测定缺乏准确度,在定性、定量能力方面有待改善^[6]。

目前技术超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法具有更高的灵敏度和选择性,并且可同时提供目标物的分子结构信息和保留时间,适用于多组分同时测定分析等特点^[7],成为同时检测大批量多种真菌毒素的主要方法^[8],本试验前处理技术为 QuEChERS 净化方法^[9-10],建立了玉米、食品中 DON、FB1 和 ZEA 等 17 种真菌毒素同时检测的超高效液相色谱—串联质谱法,此方法简便、易操作、快速、灵敏度高,为政府卫生监督部门提供有效的监督措施,改进我国食品安全监

测的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

所有供试玉米品种随机在黑龙江省、辽宁省、山东省、山西省、河南省、陕西省、云南省、湖北省、河北省和内蒙古自治区地区采取。

UPLC-MS/MS 串联四极杆质谱仪 AB SCIEX 5500;美国 ABSCIEX 公司;低速离心机:上海安亭科学仪器厂;纯水仪:哈尔滨科汇水处理设备开发有限公司;ME204 型分析天平:瑞士梅特勒公司;24 位氮吹仪:美国 Organomation 公司;3100 型实验室锤式旋风粉碎磨:瑞典波通公司;IKA MS3 digital 涡旋混合器:北京联合科力科技有限公司。

PSA、 C_{18} 净化吸附剂:艾杰尔公司;氯化钠:北京盖利精细有限公司;无水硫酸镁:天津市巴斯夫化工有限公司;乙腈、为分析纯:天津市科密欧公司;甲醇为分析纯:天津市科密欧公司。

脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-ADON)、15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-ADON)、伏马毒素 1(FB1)、伏马毒素 2(FB2)、伏马毒素 3(FB3)、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)、杂色曲霉毒素(SMC)、T-2 毒素(T2)、疣孢青霉原(VCG)、恩

收稿日期:2019-05-07

基金项目:国家科技重大专项子课题(2018ZX08015001-003)。

第一作者简介:姜涛(1993-),男,硕士,从事食品质量与安全研究。E-mail: 15776898680@163.com。

通讯作者:张瑞英(1982-),女,硕士,研究员,从事农产品质量安全研究。E-mail: zhruying@163.com。

镰孢菌素(ENN)、白僵菌素(BEA)、赭曲霉毒素A(OTA)、玉米赤霉烯酮(ZEA)17种标准品均购自国家标准物质中心(纯度均不低于99%),甲醇、乙腈均为色谱纯。

1.2 方法

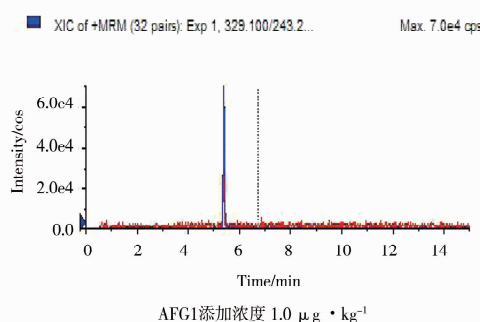
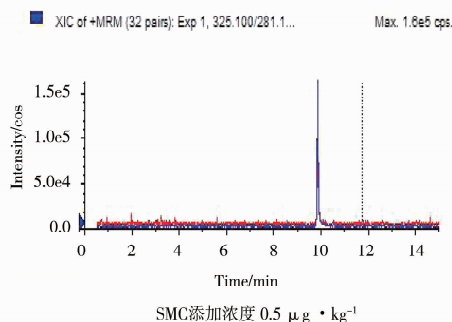
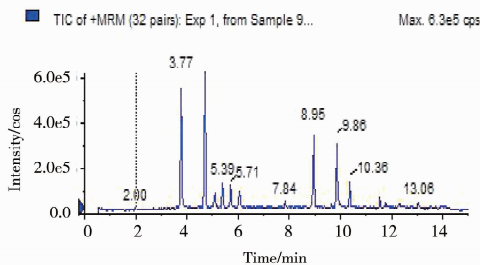
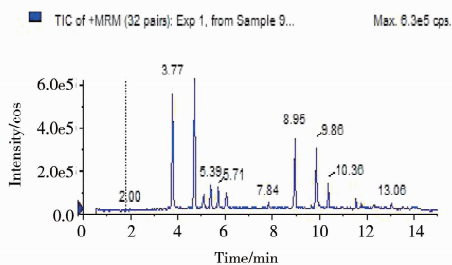
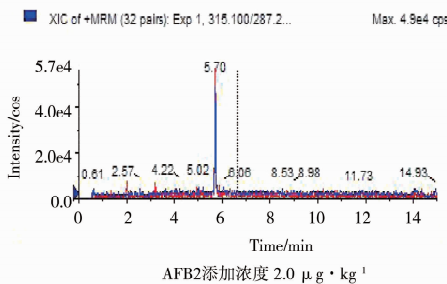
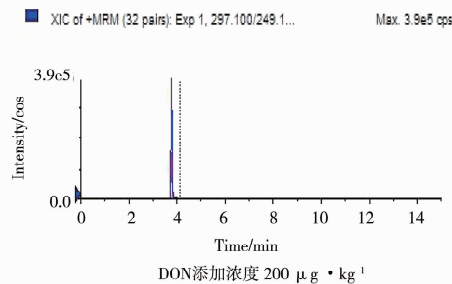
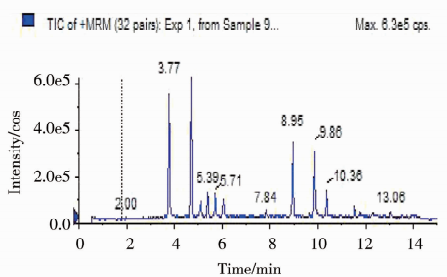
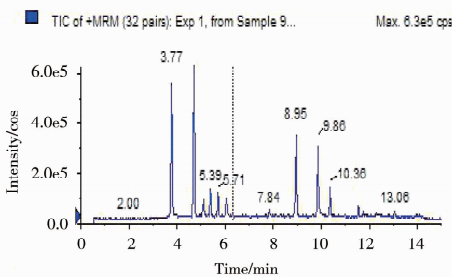
1.2.1 色谱条件 色谱柱:Acquity UPLC BEH C₁₈柱(2.1 mm×150.0 mm,1.7 μm);柱温:35℃;流动相A为0.1%甲酸水,流动相B为0.1%甲酸甲醇;流速:0.4 mL·min⁻¹;进样体积:2 μL。

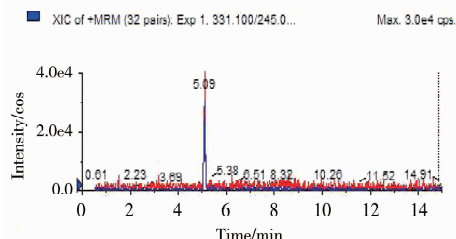
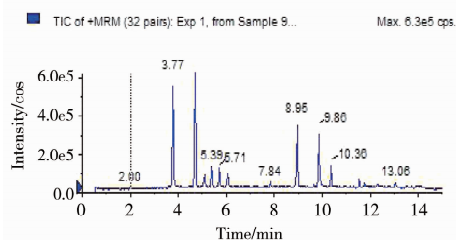
1.2.2 质谱条件 电离源:采用电喷雾离子源,ESI+和ESI-同时扫描;调整离子源温度为450℃;离子化电压:±4.5 kV;检测方式:多离子反应检测MRM。17种化合物的质谱分析参数见表2,总离子流色谱图见图1。

表1 液相色谱梯度洗脱条件

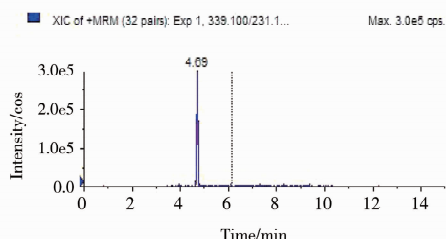
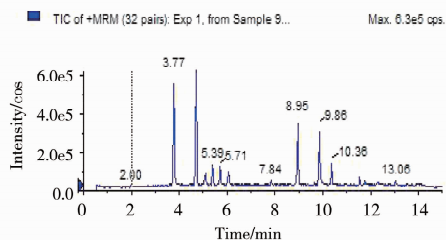
Table 1 HPLC gradient elution conditions

步骤 Step	时间 Time/ min	流速 Current speed/ (mL·min ⁻¹)	流动相体积分数 Mobile phase volume fraction/%	
			A	B
1	0	0.4	95	5
2	3.0	0.4	60	40
3	8.0	0.4	40	60
4	11.0	0.4	5	95
5	13.0	0.4	5	95
6	13.1	0.4	95	5
7	16.0	0.4	95	5

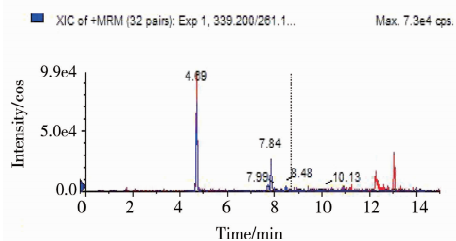
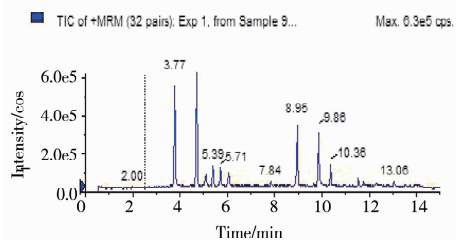




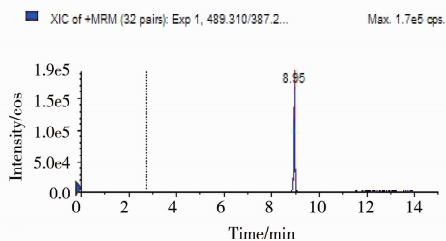
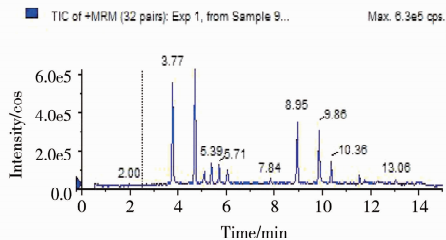
AFG2添加浓度 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$



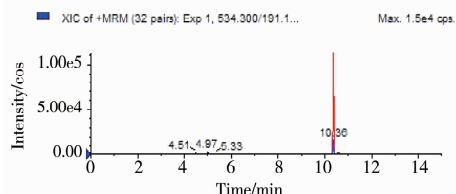
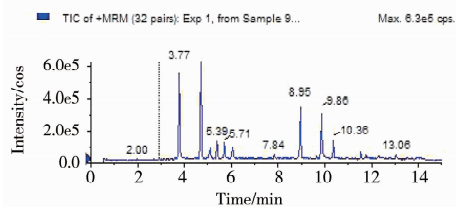
3-ADON 添加浓度 $25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$



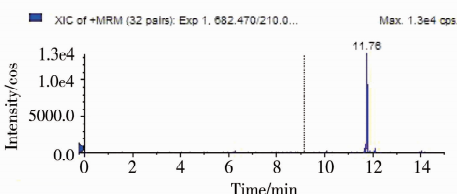
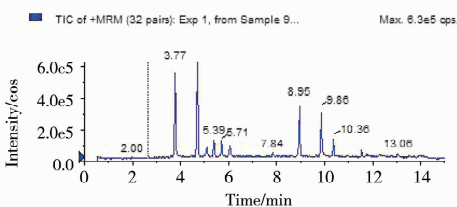
15-ADON添加浓度 $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$



T2添加浓度 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$



VCG添加浓度 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$



ENNA1添加浓度 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

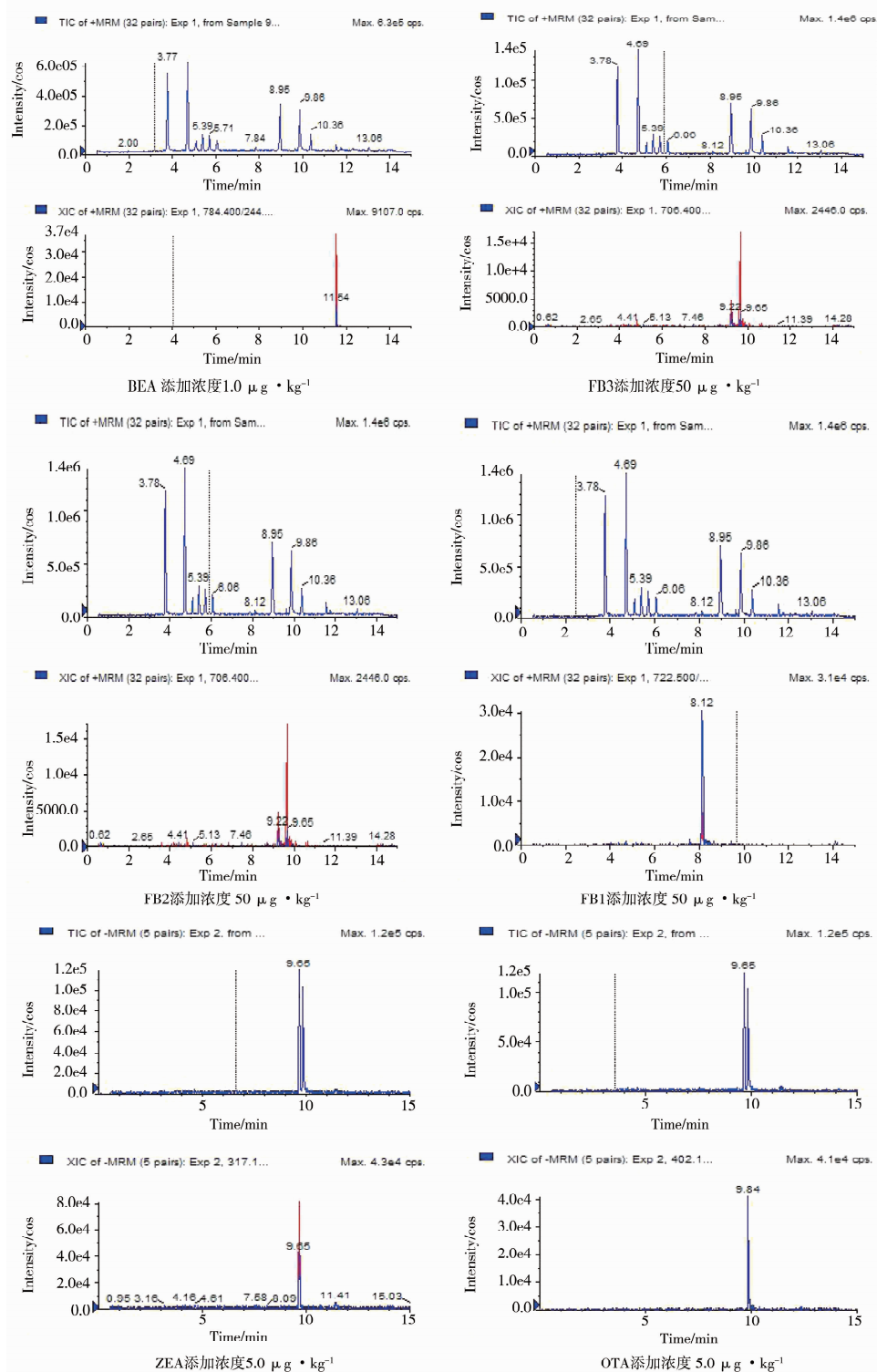


图 1 17 种真菌毒素的总离子流图和 MRM 色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram and MRM chromatogram of 17 mycotoxins

1.2.3 样品前处理方法 准确称取 5 g 粉碎均匀的试样(精确至 0.01 g),置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 含有 1%甲酸 80%的乙腈水。匀

浆 2 min 至充分混匀。加入 3 g 氯化钠,涡旋 1 min, $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。取上层乙腈相 4~10 mL 试管中,氮吹至 1 mL 以下,用 100%乙

腈溶液定容至 1 mL,称取 0.1 g C₁₈ 于 15 mL 离心管中,将上清液倒入离心管,悬混 1 min, 4 000 r·min⁻¹离心 3 min。上清液经 0.22 μm 膜过滤后,供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

表 2 17 种真菌毒素的串联质谱参数

Table 2 Tandem mass spectrometry parameters of 17 mycotoxins

序号 No.	目标物 Object	保留时间 Time/min	监测离子对 Monitoring ion pair/(m·z ⁻¹)		去簇电压 De-clustered voltage	碰撞能量 Collision energy	离子源 Source of ion
1	DON	3.77	297.10	249.10	140.00	17.74	ESI+
			297.10	203.10	140.00	17.74	
2	3-ADON	4.69	339.10	231.10	90.86	16.16	ESI+
			339.10	203.10	90.86	22.59	
3	15-ADON	4.69	339.20	261.10	150.40	21.17	ESI+
			339.20	137.10	150.40	28.67	
4	AFG2	5.09	331.10	313.20	160.00	36.00	ESI+
			331.10	245.10	160.00	42.00	
5	AFG1	5.39	329.10	243.20	162.00	37.00	ESI+
			329.10	283.20	162.00	37.00	
6	AFB2	5.70	315.10	287.20	169.00	40.00	ESI+
			315.10	259.20	169.00	42.00	
7	AFB1	6.06	313.10	241.30	52.00	51.81	ESI+
			313.10	285.20	52.00	32.81	
8	FB1	8.12	722.50	352.40	170.00	50.59	ESI+
			722.50	334.00	170.00	45.28	
9	FB3	9.65	706.40	354.00	120.11	42.00	ESI+
			706.40	318.40	120.11	52.00	
10	FB2	9.65	706.40	354.00	120.11	42.00	ESI+
			706.40	318.40	120.11	52.00	
11	T2	8.95	489.31	387.20	84.00	30.14	ESI+
			489.31	245.10	84.00	36.40	
12	OTA	9.84	402.10	358.00	-145.48	-29.98	ESI-
			402.10	210.70	-145.48	-39.80	
			402.10	167.10	-145.48	-45.76	
13	ZEA	9.65	317.10	273.10	-80.00	-26.00	ESI-
			317.10	174.90	-80.00	-33.00	
14	SMC	9.86	325.10	281.10	65.00	50.00	ESI+
			325.10	310.00	65.00	34.40	
15	VCG	10.36	534.30	191.10	53.00	30.05	ESI+
			534.30	392.20	53.00	19.64	
16	BEA	11.54	784.40	244.30	40.00	37.84	ESI+
			784.40	134.10	80.00	106.00	
17	ENN A	11.76	682.47	210.00	210.00	34.29	ESI+
			682.47	228.00	228.00	36.40	

1.2.4 标准工作曲线的制备 取混合对照溶液 FB2、FB3、AFB1、AFB2、AFG1、AFG2、SMC、DON、ZEA、3-ADON、OTA、15-ADON、FB1、T2、VCG、BEA 和 ENN A 标准溶液,用甲醇稀释

成真菌毒素混合标准液,标准液通过 UPLC-MS/MS 测定,根据数据绘制出溶液标准曲线。

2 结果与分析

2.1 样品提取条件的选择

2.1.1 提取溶剂的选择 探究不同提取溶剂对真菌毒素提取效果的影响,采用 80% 甲醇水溶液、80% 乙腈水溶液和添加 1% 甲酸的 80% 乙腈水溶液进行提取,提取后加入 3 g 氯化钠,悬混 1 min,4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。取上层乙腈相过 0.22 μm 膜,上机进行测定。由图 2 可知,其中,测得 3-ADON、AFB2、FB1、FB2、DTA80% 甲醇水溶液的回收率和 80% 乙腈水溶液的回收率差异不显著($P>0.05$),其他真菌差异均显著。玉米中含油脂较多甲醇将大部分油脂提取出来,影响后续的净化效果。添加甲酸后增加了提取液中的 H⁺ 离子的数量,在离子化过程中增加的电离程度。所以,添加 1% 甲酸的 80% 乙腈水溶液提取效果更好。

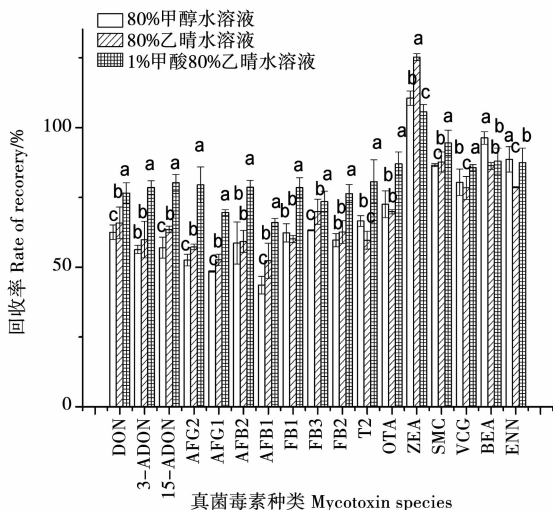


图2 不同提取溶剂对回收率的影响

fig. 2 Effects of different extraction solvents on recovery rate

2.1.2 流动相的选择 试验中对水相流动相中添加甲酸对真菌毒素的分离和离子化效果的影响进行筛选,对比水相流动相中未添加甲酸和添加 0.1% 甲酸的离子化效果。由图 3 可知,流动相中未添加甲酸测得 DON、3-ADON、T2 和 SMC 峰面积为 3.852×10^5 、 6.895×10^5 、 4.567×10^5 和 6.500×10^5 ,这 4 种真菌毒素含量显著高于其他几项。水相中添加 0.1% 甲酸与未添加甲酸相比,大部分真菌毒素峰面积差异显著($P<0.05$)。结果显示水相中添加 0.1% 的甲酸待测组分的峰

面积较未添加的流动相增大,其中峰面积大于未添加甲酸的峰面积,所以选择流动相中添加 0.1% 甲酸效果更好。

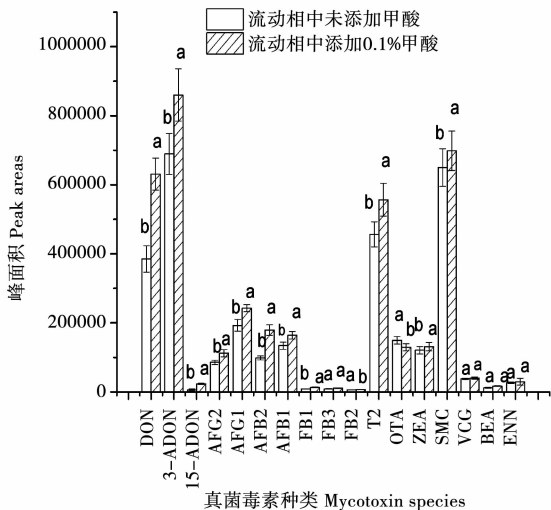


图3 不同流动相对峰面积的影响

Fig. 3 Effects of different flow relative on peak areas

2.1.3 净化条件的优化 在选择 QuEChERS 净化药品试剂时,分别选取了 A 组:50 mg PSA, 100 mg C₁₈, 150 mg MgSO₄; B 组:50 mg PSA, 100 mg C₁₈; C 组:100 mg C₁₈ 对 17 种真菌毒素进行回收率的比较。由图 4 可知, A 组 FB1、FB2、FB3、T2 和 OTA 回收率均小于 10%, 3-ADON 回收率最高为 75.36%, DON、15-ADON、AFB2 和 SMC 回收率均高于 60%。B 组 FB1、T2

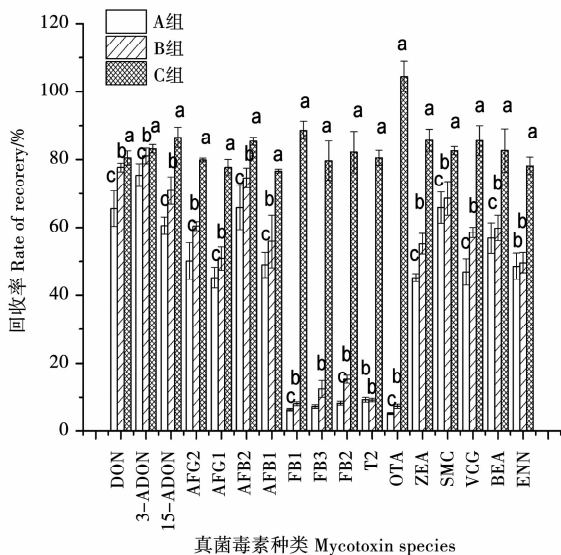


图4 不同净化剂对回收率的影响

Fig. 4 Effects of different purifiers on recovery rate

和 OTA 回收率小于 10%，3-ADON 回收率最高为 81.02%，FB2、FB3 回收率为 15.23% 和 12.47%。C 组 FB1、FB2 和 FB3 回收率为 88.64%、82.14% 和 79.65%，OTA 回收率最高，为 104.45%。通过添加净化剂进行优化，质谱仪器计算标准品的回收率，结果显示，C 组 17 种真菌毒素的回收率均高于 A 组和 B 组，回收率显著较好，均在 75% 以上。因此，选择 C 组：100 mg C₁₈ 对目标化合物进行提取净化。

2.2 方法的验证

2.2.1 标准曲线与检出限 根据 17 种化合物的响应强弱显示，然后配制不同质量浓度的混合标

准溶液，绘制成标准曲线。由表 3 可知，在 0.1~2 000 μg·L⁻¹ 质量浓度范围内呈现良好的线性关系，其相关系数(R²)均不低于 0.994(表 3)。根据添加回收实验确定最低检出限和定量限，按照 3 倍信噪比(S/N)即可得最低检出限(LOD)，按 10 倍信噪比(S/N)即可得最低定量限(LOQ)。由图 4 可知，真菌毒素的 LOD 为 0.1~20.0 μg·kg⁻¹，LOQ 为 0.5~50.0 μg·kg⁻¹。以质谱泵连续进样品，依据不同参数响应值不同，母离子扫描不同浓度的标样，确定去簇电压，各项母离子确定后，进行碰撞扫描，选择两个响应值高的离子对作为定性和定量离子。

表 3 17 种真菌毒素的标准工作曲线、线性范围、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Standard working curve, linear range, correlation coefficient, detection limit and limit of quantitation of 17 mycotoxins

序号 No.	真菌毒素 Mycotoxin	线性方程 Linear equation/ (μg·L ⁻¹)	线性范围 Linear range	相关系数 R ² Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ (μg·kg ⁻¹)	定量限 Limit of quantitation/ (μg·kg ⁻¹)
1	DON	Y=2873.94-40000.58	2000-20	0.99777	20.0	50.0
2	3-A DON	Y=1894.87-4660.55	1000-5	0.99960	5.0	25.0
3	15-A DON	Y=472.94+2268.97	2000-20	0.99947	20.0	50.0
4	AFG1	Y=30000.33+170.14	30-0.5	0.99899	0.5	1.0
5	AFG2	Y=14314.91+3827.63	30-1.0	0.99907	1.0	2.0
6	AFB1	Y=3947.21-19.5	30-0.5	0.99980	0.5	1.0
7	AFB2	Y=25481.14-3007.39	30-1.0	0.99971	1.0	2.0
8	FB1	Y=69.467+940.07	1000-20	0.99657	20.0	50.0
9	FB2	Y=14.872+253.28	1000-20	0.99478	20.0	50.0
10	FB3	Y=31.105+461.10	1000-20	0.99571	20.0	50.0
11	T2	Y=50000.203+10683.99	50-0.5	0.99994	0.3	1.0
12	OTA	Y=9797.79+885.26	50-0.5	0.99923	0.5	1.0
13	ZEA	Y=18782.30+3723.67	50-0.5	0.99948	0.5	1.0
14	SMC	Y=500000.405+8337.6	50-0.1	0.99918	0.1	0.5
15	VCG	Y=24006.11+4964.45	50-0.1	0.99953	0.1	0.5
16	BEA	Y=7010.77+1688.74	50-0.5	0.99550	0.3	1.0
17	ENN A	Y=5100.33+1477.24	50-0.5	0.99324	0.3	1.0

2.2.2 回收率与精密度 取玉米样品(实验室已有阴性样本)，进行前处理，添加 3 个低、中、高水平的 17 种真菌毒素混合标准溶液，将上清液用供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。进行 6 次水平试验，结果见表 4。17 种真菌毒素的平均回收率为 70.76%~115.14%，相对标准偏差为 2.21%~11.34%。

2.3 样品中的真菌毒素分析

2.3.1 各地区样品中真菌毒素的检出率 根据采取样品地点不同分析样品中的真菌毒素发生率(表 5)，200 份样品中检测出 59% 的真菌毒素分析样品，河南省、云南省、陕西省各 20 份样品全部检出真菌毒素，样品检出率达到 10%，FB 最高含量为 2 594.26 μg·kg⁻¹，黑龙江省、河北省检出率最低，达到 3.5%，DON 含量为 1 242.222 μg·kg⁻¹。

表 4 17 种真菌毒素的添加回收率及相对标准偏差 (n=6)

Table 4 Addition recovery and relative standard deviation of 17 mycotoxins (n=6)

序号 No.	真菌毒素 Mycotoxins	添加水平 Addition level /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			平均回收率 Average recovery/%			相对标准偏差 Relative standard deviation/%		
		低 Low	中 Middle	高 Height	低 Low	中 Middle	高 Height	低 Low	中 Middle	高 Height
1	DON	50	100	500	75.3	91.5	89.6	3.23	5.36	3.36
2	3-A DON	25	50	250	80.12	103.89	88.96	11.34	5.75	2.23
3	15-A DON	50	100	500	102.11	110.22	98.12	5.23	11.34	4.34
4	AFG1	1.0	2.0	10	78.43	85.78	102.45	2.52	5.87	5.56
5	AFG2	2.0	4.0	20	92.56	89.16	103.45	10.25	6.63	8.52
6	AFB1	1.0	2.0	10	78.87	86.12	79.18	3.21	2.21	4.52
7	AFB2	2.0	4.0	20	88.56	81.23	79.67	12.52	4.02	7.56
18	FB1	50	100	500	70.76	89.88	105.23	8.52	7.56	5.26
9	FB2	50	100	500	87.67	78.22	89.67	3.25	8.75	6.65
10	FB3	50	100	500	81.23	77.68	78.56	10.25	8.77	9.52
11	T2	1.0	2.0	5.0	89.99	102.12	93.23	8.25	7.12	4.23
12	OTA	1.0	2.0	5.0	88.65	105.74	110.45	5.21	7.54	6.68
13	ZEA	1.0	2.0	5.0	85.10	115.14	107.24	4.32	11.23	10.25
14	SMC	0.5	1.0	5.0	85.22	96.55	91.25	8.54	9.52	4.52
15	VCG	0.5	1.0	5.0	98.65	96.52	102.54	3.35	5.23	7.52
16	BEA	1.0	2.0	10	79.65	94.87	110.25	5.26	7.54	6.83
17	ENN A	1.0	2.0	10	88.32	92.52	98.32	10.25	8.54	4.56

2.3.2 黄曲霉毒素的发生 根据检测样品显示黄曲霉毒素主要发生在辽宁省、河南省、山东省、湖北省、内蒙古自治区,多为 AFB1、AFB2 和 AFG2,AF 是主要由黄曲霉寄生曲霉产生的次生代谢产物,在湿热地区食品和饲料中出现 AF 的机率最高,总的分布情况为:华中、华南、华北产毒株多,产毒量也大;东北、西北地区较少。

2.3.3 赭曲霉毒素 A 的发生 云南省、湖北省、辽宁省和河北省检测出 OTA 的存在,含量在 0.196~10.946 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,Hamilton 等^[11]首次报道了大规模的火鸡 OTA 中毒症,此后在美国、加拿大及欧洲各国的家禽和猪场也有报道。赭曲霉毒素是由多种曲霉和青霉菌产生的一类化合物,发现了 OTA。

2.3.4 真菌毒素的共同发生 检测样品中有一种真菌毒素单独存在的情况,也存在多种真菌毒素同时存在的现象,DON,ZEA 是广泛存在各省的真菌毒素,黑龙江省含量普遍较高,可能由于东北的寒温带大陆性季风气候,为中国大陆气温最

表 5 各地区真菌毒素种类的分布

Table 5 Distribution of mycotoxins species in various regions

地区 Regions	真菌毒素 Mycotoxins	样品份数 Sample number	总计 Total
黑龙江省	DON	1	7/20
	DON,ZEA	5	
	DON,ZEA,T2	1	
辽宁省	DON	2	9/20
	ZEA	1	
	DON,ZEA	3	
	NIV,AFB1	2	
	NIV,AFB1,T2,OTA	1	
河北省	DON,15-DON,ZEA	2	7/20
	DON	3	
	FB1,FB2,FB3,OTA	2	
河南省	NIV,AFB1	1	11/20

续表 5

地区 Regions	真菌毒素 Mycotoxins	样品份数 Sample number	总计 Total
山东省	FB1,FB2,FB3	1	8/20
	FB1	1	
	FB2	3	
	ZEA	1	
	DON,ZEA	4	
	DON	2	
	DON,ZEA	4	
山西省	NIV,AFB1	2	8 / 20
	ZEA	3	
	DON	2	
陕西省	DON,ZEA	3	20/20
	DON,FB1,FB2,FB3	6	
	FB1,FB2,FB3	13	
	NIV,FB1,FB2,FB3	1	
云南省	DON,15-DON,NIV,ZEA, FB1,FB2,FB1+FB2	8	20/20
	FB1,FB2,FB1+FB2,OTA	12	
湖北省	FB2	1	20/20
	FB1,FB2	7	
	FB1,FB2,FB3	1	
	FB1,FB2,FB3,AFB1,AFB2	7	
	DON,FB1,FB2,OTA	5	
内蒙古自治区	FB1	5	8/20
	FB1,AFG2,T2	2	
	DON,FB1	1	

低的省份。冬季漫长、严寒、干燥,极端最低温-52.3℃。夏季温暖、短促、多雨,极端高温41.6℃。省内南北温度差异明显,年降水量400~650 mm。FB主要分布在陕西省、云南省、湖北省、内蒙古自治区,地处低纬高原,由于大气环流的影响,冬季受干燥的大陆季风控制,夏季盛行湿润的海洋季风,属低纬山原季风气候,玉米在生长过程中容易产生FB。

3 结论

本研究基于改良 QuEChERS 原理的前处理技术,建立了超高效液相色谱-串联质谱测定玉米中 17 种常见真菌毒素的分析方法。本试验方法能快速对玉米中的真菌毒素进行定量和定性分

析,具有快速、简便、灵敏、准确,实用性强等优点,在经济、环保方面有所提升,方法具有先进性强的优势。质谱测定仪器具有灵敏度强、准确度高,检测分析速度快,可为食品安全监测项目和试验中大批量样品的定性、定量分析带来了便利。

参考文献:

[1] 陈慧菲,朱天仪,陈凤香,等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定谷物中的 8 种真菌毒素[J]. 粮食与油脂, 2016,29(5):67-70.

[2] Alshannaq A, Yu J H. Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food[J]. International Journal of Environmental Research and Public, 2017, 14(6): 632.

[3] Hui Y, Zhuang D, Hu X, et al. Rapid determination of histamine in fish by thin-layer chromatography-image analysis method using diazotized visualization reagent prepared with p-nitroaniline[J]. Analytical Methods, 2018, 10. DOI: 10. 1039/C8AY00336J.

[4] Pallarés N, Font G, Manes J, et al. Multimycotoxin LC-MS/MS analysis in tea beverages after dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(47): 10282.

[5] Man Y, Liang G, Li A, et al. Recent advances in mycotoxin determination for food monitoring via microchip[J]. Toxins, 2017, 9(10): 324. DOI:10. 3390/toxins9100324.

[6] 苏碧玲,谢维平,欧阳燕玲,等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定粮食制品中 4 种真菌毒素[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(1): 34-37.

[7] Chen Y, Chen C J, Li J, et al. Determination of 10 mycotoxin contaminants in *Panax notoginseng* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2015, 50(1): 81-85.

[8] Jin P G, Han Z, Cai Z X, et al. Simultaneous determination of 10 mycotoxins in grain by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using 13C15-deoxynivalenol as internal standard[J]. Food Additives & Contaminants, 2010, 27(12): 1701-1713.

[9] Koeskuiwiat U, Sanguankaw K, Leepitapiboon N. Evaluation of a modified QuEChERS method for analysis of mycotoxins in rice[J]. Food Chemistry, 2014, 153(9): 44-51.

[10] Tamura M, Takahashi A, Uyama A, et al. A method for multiple mycotoxin analysis in wines by solid phase extraction and multifunctional cartridge purification, and Ultra-High-Performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Toxins, 2012, 4(12): 476-486.

[11] Swayne D E, Pavade G, Hamilton K, et al. Assessment of national strategies for control of high-pathogenicity arian influerea and low-pathogenicity notifiable avian influenza in poultry with emphasis on vaccines and vaccination[J]. Revue Scientifique et Technique (International Office of Epizootics), 2011, 30(3): 839-870.



兰静. 稻谷储藏损失来源及其影响因素[J]. 黑龙江农业科学, 2019(11):115-118.

稻谷储藏损失来源及其影响因素

兰 静^{1,2}

(1. 黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086; 2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(哈尔滨), 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:稻谷是粮食中不耐储藏的品种之一。稻谷储藏损失受品种类型、水分含量、环境条件(温度、湿度)、储藏装具、储藏时间等多种因素影响较大。稻谷如果储藏不当,会导致稻谷数量减少和品质的下降,尤其是米饭食味值降低,严重影响大米食用价值。本文重点讨论稻谷储藏损失来源,提出减少稻谷储藏损失的对策,为稻谷科学储藏提供科学依据。

关键词:稻谷;储藏损失;来源;影响因素

粮食的储藏条件对粮食储藏品质和数量损失有着直接的影响。我国粮食储存期较长,一般为3~5 a。近年来粮食价格始终徘徊较低价位,销售越来越困难,粮食流通缓慢,储存期延长,导致霉变、陈化、生虫、发热、结露等各种损失产生。

稻谷在所有粮食中属于不耐储藏品种之一,储藏1年的稻谷水分降低1%左右,品质表现为

胞壁变厚、蛋白质分解、直链淀粉含量升高、支链淀粉含量下降、游离脂肪酸含量升高及硫基含量下降等化学成分发生变化^[1-4]。稻谷储藏损失影响因素主要包括储藏稻谷数量、储藏环境条件、储藏时间、储藏期间管理水平等。

影响储藏稻谷的环境条件主要有储藏温度和湿度。高温低水分稻谷籽粒,粮堆湿度小;低温高水分部位,湿度大。高相对湿度环境主要影响储藏稻谷表层的微生物活动。粮层对湿度的扩散有显著的阻挡作用。储藏21 d的稻谷,相对湿度低于90%,温度在30℃时,0.25 m粮层以下稻谷微生物活动并不明显^[5]。

收稿日期:2019-05-29

基金项目:国家重点研发计划项目粮食丰产增效科技创新重点专项(2018YFD0300107-5)。

作者简介:兰静(1968-),女,硕士,研究员,从事农产品质量安全品质评价与风险评估工作。E-mail:15004681709@163.com。

Determination of 17 Mycotoxins in Maize by QuEChERS-ultra High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

JIANG Tao¹, ZHAO Lin², LAN Jing², QIAN Lei¹, WANG Bing², JIA Wen-jing², ZHANG Rui-ying²

(1. Department of Food and Environmental, East University of Heilongjiang, Harbin 150066, China; 2. Institute of Agricultural Product Quality and Safety, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment, Ministry of Agriculture and Rural Agriculture, Harbin 150086, China)

Abstract: In order to improve the method of food safety monitoring in China, QuEChERS purification method combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was used to detect mycotoxins in maize, and a method for determination of 17 mycotoxins in maize was established. The results showed that the linear correlation coefficient (R^2) of 17 toxins was not less than 0.994, the detection limit was 0.1~20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the recoveries were 70.76%~115.14%, and the relative standard deviation was 2.21%~11.34%. The method has the advantages of fast, accurate, high extraction efficiency, good purification effect, high recovery rate, accuracy and sensitivity, and the method can be applied to the rapid detection of 17 mycotoxins in maize and food.

Keywords: mycotoxins; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; maize; food