|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 67.220.10 |
| CCS | |  | | --- | | D:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T.pngD:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T后面的反斜杠.pngGXAS |   B 36 |

团体标准

T/GXAS XXXX—XXXX

八角中56种真菌毒素的测定 超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱法

Determination of 56 mycotoxins in Star Anise (lllicium verum) byultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap mass spectrometry

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

广西标准化协会  发布

目次

[前言 II](#_Toc221034608)

[1 范围 1](#_Toc221034609)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc221034610)

[3 术语和定义 1](#_Toc221034611)

[4 原理 1](#_Toc221034612)

[5 试剂和材料 1](#_Toc221034613)

[5.1 试剂 1](#_Toc221034614)

[5.2 试剂配制 1](#_Toc221034615)

[5.3 标准品 2](#_Toc221034616)

[5.4 标准溶液的配制 2](#_Toc221034617)

[5.5 材料 2](#_Toc221034618)

[6 仪器和设备 2](#_Toc221034619)

[7 样品 2](#_Toc221034620)

[7.1 试样制备 2](#_Toc221034621)

[8 分析步骤 3](#_Toc221034622)

[8.1 仪器调试 3](#_Toc221034623)

[8.2 高分辨质谱数据库的构建 4](#_Toc221034624)

[8.3 筛查 4](#_Toc221034625)

[8.4 确认 4](#_Toc221034626)

[8.5 试样测定 4](#_Toc221034627)

[8.6 标准工作曲线绘制 4](#_Toc221034628)

[8.7 定量测定 5](#_Toc221034629)

[8.8 空白试验 5](#_Toc221034630)

[8.9 结果计算 5](#_Toc221034631)

[9 精密度 5](#_Toc221034632)

[10 试验报告 5](#_Toc221034633)

[附录A（资料性） 56种真菌毒素中英文名称对照索引及方法定量限 6](#_Toc221034634)

[附录B（资料性） 56种真菌毒素得保留时间、加合形式及相关离子信息 8](#_Toc221034635)

1. 前言

本文件参照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西一东盟食品检验检测中心[国家市场监督管理总局技术创新中心(天然香料香精)]提出和宣贯。

本文件由广西标准化协会归口。

本文件起草单位：广西—东盟食品检验检测中心〔国家市场监督管理总局技术创新中心（天然香料香精）〕、中国农业大学食品科学与营养工程学院、广西药食同源资源开发重点实验室、广西壮族自治区产品质量检验研究院、广西壮瑶药技术创新中心、贺州市检验检测中心、崇左市食品药品检验所。

本文件主要起草人：杨黎、袁光蔚、刘珈伶、吕晨艳、李海霞、刘星、张言、农毅清、王海波、何善廉、李华冰、廖夏云、胡王艳、陈麒宇、曾令阳、王先锋、刘常凯、蓝嫄嫄、陈清、李璐、黄玲、黄钰婷、辛丽娜、蒙初曦、林静、黄明杰、韦福广、刘双斌、蒙韦玲。

八角中56种真菌毒素的测定 超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱法

* 1. 范围

本文件描述了超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱法测定八角中56种真菌毒素的方法。

本文件适用于八角中56种真菌毒素的测定，其他食品及原料中56种真菌毒素测定可参照本方法定性定量检测。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

试样用甲醇、乙腈混合溶液提取，提取液经固相萃取小柱净化，液相色谱-高分辨质谱联用仪检测，外标法定量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

* + 1. 试剂

甲醇：色谱纯。

乙腈：色谱纯。

甲酸：色谱纯。

乙酸铵：色谱纯。

柠檬酸钠：分析纯。

柠檬酸氢二钠：分析纯。

氯化钠：分析纯。

无水硫酸镁：分析纯。

prime HLB固相萃取小柱（规格：6cc，200mg）。

* + 1. 试剂配制

10％柠檬酸钠溶液：准确称取100g柠檬酸钠（5.1.5)，用水溶解并稀释定容至1000mL。

5％柠檬酸氢二钠溶液：准确称取50g柠檬酸氢二钠（5.1.6)，用水溶解并稀释定容至1000mL。

0.1％甲酸水溶液（含1mmol/L乙酸铵）：准确称取0.308g乙酸铵(5.1.4)，加入适量水溶解，再加入1mL甲酸（5.1.3），用水稀释定容至1000mL，用滤膜（5.5.1）过滤后备用。

* + 1. 标准品

56种真菌毒素的固体粉末（纯度≥98％），或经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液，56种真菌毒素标准品的信息见附录A。

* + 1. 标准溶液的配制
       1. 单标标准储备液（1mg/mL）

分别准确称取1mg（精确至0.01mg）真菌毒素标准品（5.3）于1mL容量瓶中，用乙腈（5.1.2）溶解并定容至刻度，得各真菌毒素单标标准储备液，在-20℃密封避光保存（有效期1年）。

* + - 1. 混合标准中间液（1μg/mL）

分别准确吸取0.1mL单标标准储备液（5.4.1），置于100mL棕色容量瓶中，用乙腈（5.1.2）稀释至刻度，配制成1μg/mL的混合标准中间液，保存期1个月。

* + - 1. 标准系列工作液

准确移取56种真菌毒素混合标准中间液（5.4.2）10μL、50μL、100μL、200μL、500μL、1000μL、2000μL分别于10mL容量瓶中，用按试样处理步骤（5.1.2）获得的八角空白基质液定容至刻度，混匀配制成质量浓度为1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、20ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL的系列标准工作溶液。临用新配。

* + 1. 材料

微孔滤膜：0.22µm，水相。

微孔滤膜：0.22µm，有机相。

* 1. 仪器和设备

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI源）。

电子天平：感量分别为0.01mg和1mg。

超纯水机。

涡旋振荡器。

低温冷冻高速离心机：转速≥8000r/min。

固相萃取缸。

样品粉碎机。

筛网：0.425mm孔径试验筛。

* 1. 样品
     1. 试样制备
        1. 试样制备

八角干果样品经粉碎机粉碎均匀后，过0.425mm筛（40目筛）（6.8），放入聚乙烯袋中备用，试样制备方法具体如下：

1. 称取2g试样（精确至0.01g）于50mL塑料离心管中，加入10mL含10％柠檬酸钠和5％柠檬酸氢二钠的水溶液，置于涡旋振荡器上涡旋提取10min；
2. 加入9mL乙腈和1mL甲醇，涡旋提取10min；
3. 加入1g氯化钠和4g无水硫酸镁，涡旋振荡1min，以8000r/min离心5min后，取上清液进行净化；
4. 将prime HLB小柱安装在预先清洁过的固相萃取缸上方，不给予真空度，无需执行小柱活化步骤，取0.5mL上清液，使其通过小柱并弃去滤液，再吸取2mL上清液，再次通过小柱并收集滤液；
5. 所得滤液经过0.22μm有机滤膜，待高分辨质谱测定，可根据实际浓度将样品适当稀释至线性范围内。
   * + 1. 空白基质提取液

取不含目标化合物的阴性样品按试样同法操作，制得相应的空白基质溶液。

* 1. 分析步骤
     1. 仪器调试
        1. 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

1. 色谱柱：Waters CORTECSTM ® UPLC ® C18柱（1.6μm，100mm×2.1mm）；或性能相当者；
2. 流动相：A为含0.1％（体积分数）的甲酸和1mmol/L乙酸铵的水溶液（5.2.3），B为甲醇。梯度洗脱程序见表1；
3. 流速：300μL/min；
4. 柱温：40℃；
5. 进样量：2μL。
6. 梯度洗脱程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间/min | 流动相A/％ | 流动相B/％ |
| 0 | 90 | 10 |
| 2 | 90 | 10 |
| 3 | 80 | 20 |
| 4 | 79 | 21 |
| 5 | 74 | 26 |
| 7 | 74 | 26 |
| 10.5 | 40 | 60 |
| 13.5 | 40 | 60 |
| 14.5 | 5 | 95 |
| 17 | 5 | 95 |
| 18 | 90 | 10 |
| 21 | 90 | 10 |
| 1. 在有共流出成分影响目标化合物检测时，可以适当调节流动相比例，使尽可能与干扰成分分离，减少干扰 | | |

* + - 1. 质谱参考条件
         1. 离子源

质谱离子源参考条件如下：

1. 电喷雾离子源（ESI）；喷雾电压：3.20kV（+）；
2. 鞘气：氮气，流速：35L/min；
3. 辅助气：氮气，流速：10L/min，温度：300℃；
4. 吹扫气：氮气，流速：0L/min；
5. 离子传输管温度：320℃。
   * + - 1. 扫描参数

质谱扫描参数参考条件如下：

1. 质谱数据采集模式：一级母离子全扫描加数据依赖的二级子离子扫描模式（Full MS/dd-MS2）；
2. 扫描模式：正离子扫描；
3. Inclusion：on；
4. 一级母离子全扫描分辨率：70000；最大注入时间：100ms；质量扫描范围：70m/z～900m/z。
5. 二级质谱分辨率：17500；触发阈值：2.0e4；最大注入时间：50ms。
6. 归一化碰撞能：20、40、60。
7. 动态排除：8.0s。
   * 1. 高分辨质谱数据库的构建

输入56种毒素标准品的名称、CAS号及化学式，由高分辨质谱谱库构建软件计算得到每个标准品的理论质量数。

使用适当浓度的混合标准溶液在Full MS/dd MS2模式下进行测定，得到每个化合物的保留时间、母离子和二级碎片离子精确质量数测定值，将相关信息相关联，完成谱库构建。

* + 1. 筛查

在5ppm质量窗口范围内进行提取，同时满足以下3项条件，则判定样品为疑似阳性样品：

1. 目标物信号响应S/N＞3；当S/N不存在时，那么至少5个连续的扫描点才可确定为一个信号；
2. 目标物保留时间与质谱库中的保留时间参数偏差≤0.2min或者±2.5％以内(不超过0.5min)；
3. 目标物与高分辨质谱数据库相比，可以匹配上一级母离子和一个二级碎片离子，且一级母离子质量精度偏差＜5ppm，二级碎片离子质量精度偏差＜10ppm。
4. 质谱库保留时间需使用标准品不定期进行校正。
   * 1. 确认

当测到疑似阳性样品（目标化合物），则进入目标物确认程序，使用空白基质溶液配制的标准品与样品进行对照试验，需要注意：

1. 标准品浓度要求：取空白基质溶液配制标准品溶液，浓度与样品中目标物浓度接近；
2. 灵敏度要求：取5.4.3）标准品溶液进样测定，确保一级母离子及主要同位素峰可测，二级质谱包含2个或2个以上的主要碎片离子可测。如不可测，则通过优化质谱参数、增大进样量或试样浓缩等方式确保可测，样品溶液应同步进行调整；
3. 确认方法：如果样品符合表1目标物确认判定条件，则可判定样品中存在对应的化合物。
4. 目标物确认判定条件

| 判别项 | 判定条件 | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 保留时间 | 目标物与参考标准品以相同条件测定所获保留时间的偏差不大于0.1min | | | | |
| 质量准确性 | 一级母离子的 m/z相对偏差≤5ppm；  二级子离子的 m/z相对偏差≤1ppm；  当m/z＜200时，其绝对偏差应＜1 mDa。 | | | | |
| 同位素峰 | 同位素峰的m/z应符合目标物确认的质量准确性要求 | | | | |
| 碎片相对离子丰度比 | 比较二级碎片质谱图，其主要碎片离子有2个或2个以上符合表2中质量准确性要求，且其相对离子丰度比符合最大允许偏差要求 | | | | |
| 碎片相对离子丰度比允许偏差 | 相对离子丰度/％ | ＞50 | ＞20～50 | ＞10～20 | ≤10 |
| 最大允许偏差/％ | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

* + 1. 试样测定

按仪器参考条件（8.1）测定。

* + 1. 标准工作曲线绘制

将标准系列工作液（5.4.3）从低浓度到高依次注入液相色谱-高分辨质谱联用仪进行测定。

以目标化合物的浓度为横坐标(x轴)，目标化合物的定量离子峰面积为纵坐标(y轴)，对各个数值点进行线性拟合，标准工作曲线按式(1)计算：

()

式中：

*Y* ——目标化合物峰面积；

*a* ——回归曲线的斜率；

x ——目标化合物的浓度；

b ——回归曲线的截距。

* + 1. 定量测定

本标准采用基质匹配标准工作溶液，外标法定量测定。样品溶液中目标化合物响应值应在基质匹配标准工作溶液线性范围内。若被测组分含量超出标准曲线的测定范围，应根据测定浓度进行适当倍数稀释，同时用同等稀释倍数的空白基质配制标准曲线溶液后测定。

* + 1. 空白试验

除不称取试样外，均按试样分析步骤进行。空白试样应无干扰。

* + 1. 结果计算

样品中各真菌毒素的含量按式(2)计算：

()

式中：

*X* ——样品中待测真菌毒素的含量，单位为微克每千克（µg/kg）；

*C* ——最终上机检测样品溶液中待测真菌毒素的质量浓度，单位为微克每升（µg/L）；

*V* ——加入提取液的体积，10毫升（mL）；

*m* ——试样的质量，单位为克（g）。

1. 计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留至小数点后1位。
   1. 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不允许超过算术平均值的20％。

* 1. 试验报告

试验报告的内容包括但不限于：

1. 试验对象；
2. 所使用的标准(包括发布或出版年号)；
3. 所使用的方法(如果标准中包括几个方法)；
4. 结果；
5. 观察到的异常现象；
6. 试验日期。
8. （资料性）  
   56种真菌毒素中英文名称对照索引及方法定量限

56种真菌毒素中英文名称对照索引及方法定量限见表A.1。

* 1. 56种真菌毒素中英文名称对照索引及方法定量限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 英文名称 | 中文名称 | CAS号 | 分子式 | 定量限  （μg/kg） |
| 1 | Aflatoxicol | 黄曲霉醇 | 29611-03-8 | C17H14O6 | 2.8 |
| 2 | Aflatoxin B1 | 黄曲霉毒素B1 | 1162-65-8 | C17H12O6 | 1.5 |
| 3 | Aflatoxin B2 | 黄曲霉毒素B2 | 7220-81-7 | C17H14O6 | 1.7 |
| 4 | Aflatoxin G1 | 黄曲霉毒素G1 | 1165-39-5 | C17H12O7 | 2.1 |
| 5 | Aflatoxin G2 | 黄曲霉毒素G2 | 7241-98-7 | C17H14O7 | 2.2 |
| 6 | Aflatoxin M1 | 黄曲霉毒素M1 | 6795-23-9 | C17H12O7 | 2.7 |
| 7 | Aflatoxin M2 | 黄曲霉毒素M2 | 6885-57-0 | C17H14O7 | 4.1 |
| 8 | Sterigmatocystin | 杂色曲霉素 | 10048-13-2 | C18H12O6 | 1.9 |
| 9 | α-Zeranol | α-玉米赤霉醇 | 26538-44-3 | C18H26O5 | 14.8 |
| 10 | Zearalenone | 玉米赤霉烯酮 | 17924-92-4 | C18H22O5 | 10.7 |
| 11 | α-Zearalenol | α-玉米赤霉烯醇 | 36455-72-8 | C18H24O5 | 9.8 |
| 12 | β-Zearalenol | β-玉米赤霉烯醇 | 71030-11-0 | C18H24O5 | 24.5 |
| 13 | Zearalanone | 玉米赤霉酮 | 5975-78-0 | C18H24O5 | 8.5 |
| 14 | Zearalenone-4-O-beta-D-glucopyranoside | 玉米赤霉烯酮﹣4﹣葡萄糖苷 | 105088-14-0 | C24H32O10 | 23.8 |
| 15 | Alternariol | 交链孢酚 | 641-38-3 | C14H10O5 | 43.8 |
| 16 | Ochratoxin A | 赭曲霉毒素A | 303-47-9 | C20H18ClNO6 | 6.5 |
| 17 | Ochratoxin B | 赭曲霉毒素B | 4825-86-9 | C20H19NO6 | 9.3 |
| 18 | Tentoxin | 腾毒素 | 28540-82-1 | C22H30N4O4 | 3.2 |
| 19 | Ochratoxin C | 赭曲霉毒素C | 4865-85-4 | C22H22ClNO6 | 0.7 |
| 20 | 14-decarboxy-OTA | 14﹣脱羧基﹣赭曲霉素 A | / | C19H18ClNO4 | 0.8 |
| 21 | Alternariol monomethyl Ether | 交链孢酚单甲醚 | 26894-49-5 | C15H12O5 | 9.4 |
| 22 | Altenuene | 交链孢霉烯 | 889101-41-1 | C15H16O6 | 14.1 |
| 23 | Fumonisin B1 | 伏马毒素B1 | 116355-83-0 | C34H59NO15 | 3.7 |
| 24 | Fumonisin B2 | 伏马毒素B2 | 116355-84-1 | C34H59NO14 | 6.3 |
| 25 | Fumonisin B3 | 伏马毒素B3 | 1422359-85-0 | C34H59NO14 | 20.4 |
| 26 | Hydrolyzed Fumonisin B2 | 水解伏马毒素B2 | 147985-10-2 | C22H47NO4 | 14.6 |
| 27 | Fumonisin A1 | 伏马毒素A1 | 117415-48-2 | C36H61NO16 | 34.0 |
| 28 | Beauvericin | 白僵菌素 | 26048-05-5 | C45H57N3O9 | 17.6 |
| 29 | Cytochalasin C | 细胞松弛素C | 22144-76-9 | C30H37NO6 | 31.4 |
| 30 | Cytochalasin D | 细胞松弛素D | 22144-77-0 | C30H37NO6 | 1.2 |
| 31 | Cytochalasin E | 细胞松弛素E | 36011-19-5 | C28H33NO7 | 50.8 |
| 32 | Enniatin B | 恩镰孢菌B | 917-13-5 | C33H57N3O9 | 36.7 |
| 33 | Enniatin B1 | 恩镰孢菌素B1 | 19914-20-6 | C34H59N3O9 | 26.3 |
| 34 | T-2 Toxin | T-2毒素 | 21259-20-1 | C24H34O9 | 17.0 |
| 35 | Destruxin A | 绿僵菌素 A | 6686-70-0 | C29H47N5O7 | 1.0 |

表A.1 56种真菌毒素中英文名称对照索引及方法定量限（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 英文名称 | 中文名称 | CAS号 | 分子式 | 定量限  （μg/kg） |
| 36 | Destruxin B | 绿僵菌素 B | 2503-26-6 | C30H51N5O7 | 0.8 |
| 37 | Enniatin A | 恩镰孢菌素A | 2503-13-1 | C36H63N3O9 | 4.4 |
| 38 | Enniatin A1 | 恩镰孢菌素A1 | 4530-21-6 | C35H61N3O9 | 2.5 |
| 39 | Citrinin | 桔青霉素 | 518-75-2 | C13H14O5 | 1.3 |
| 40 | Cyclopiazonic acid | 环匹阿尼酸 | 18172-33-3 | C20H20N2O3 | 0.8 |
| 41 | Citreoviridin | 黄绿青霉素 | 25425-12-1 | C23H30O6 | 0.6 |
| 42 | 15-Acetoxyscirpenol | 15-乙酰基藨镰刀菌烯醇 | 2623-22-5 | C17H24O6 | 7.6 |
| 43 | Chaetoglobosin A | 毛壳球菌素A | 50335-03-0 | C32H36N2O5 | 5.7 |
| 44 | Diacetoxyscirpenol | 二乙酰镳草镰刀菌烯醇 | 2270-40-8 | C19H26O7 | 7.2 |
| 45 | Fumagillin | 烟曲霉素 | 23110-15-8 | C26H34O7 | 30.6 |
| 46 | Mycophenolic Acid | 霉酚酸 | 24280-93-1 | C17H20O6 | 17.7 |
| 47 | Neosolaniol | 新茄病镰刀菌烯醇 | 36519-25-2 | C19H26O8 | 1.8 |
| 48 | Penicillic Acid | 青霉酸 | 90-65-3 | C8H10O4 | 12.3 |
| 49 | Penitrem A | 青霉震颤素 | 12627-35-9 | C37H44ClNO6 | 5.2 |
| 50 | Verruculogen | 疣孢青霉原 | 12771-72-1 | C27H33N3O7 | 10.5 |
| 51 | Griseofulvin | 灰黄霉素 | 126-07-8 | C17H17ClO6 | 10.1 |
| 52 | Helvolic acid | 烟曲霉酸 | 29400-42-8 | C33H44O8 | 10.2 |
| 53 | Ergocornine | 麦角柯宁碱 | 564-36-3 | C31H39N5O5 | 0.6 |
| 54 | Ergocristine | 麦角克碱 | 511-08-0 | C35H39N5O5 | 3.2 |
| 55 | Ergosinine | 麦角辛宁 | 596-88-3 | C30H37N5O5 | 1.0 |
| 56 | Ergosine | Ergosine | 561-94-4 | C30H37N5O5 | 8.2 |

1. （资料性）  
   56种真菌毒素得保留时间、加合形式及相关离子信息

56种真菌毒素得保留时间、加合形式及相关离子信息见表B.1。

* 1. 56种真菌毒素得保留时间、加合形式及相关离子信息

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 加合形式 | 保留时间(min) | 母例子（m/z） | 碎片离子（m/z） | | | |
| 1 | Aflatoxicol | [M+H]+ | 12.41 | 297.07575 | 269.08084 | 226.06245 | 241.08592 | 254.05736 |
| 2 | Aflatoxin B1 | [M+H]+ | 11.68 | 313.07066 | 285.07575 | 269.04445 | 201.09101 | 214.06245 |
| 3 | Aflatoxin B2 | [M+H]+ | 11.38 | 315.08631 | 287.0914 | 259.0601 | 243.06519 | 203.07027 |
| 4 | Aflatoxin G1 | [M+H]+ | 11.05 | 329.06558 | 243.06519 | 215.07027 | 311.05501 | 283.0601 |
| 5 | Aflatoxin G2 | [M+H]+ | 10.66 | 331.08123 | 313.07066 | 245.08084 | 217.08592 | 285.07575 |
| 6 | Aflatoxin M1 | [M+H]+ | 10.79 | 329.06558 | 273.07575 | 259.0601 | 301.07066 | 229.04954 |
| 7 | Aflatoxin M2 | [M+H]+ | 10.24 | 331.08123 | 273.07575 | 259.05988 | 313.07016 | 149.02328 |
| 8 | Sterigmatocystin | [M+H]+ | 15.91 | 325.07066 | 310.04719 | 281.04445 | 297.07575 | 254.05736 |
| 9 | α-Zeranol | [M+H]+ | 14.12 | 323.1853 | 123.04406 | 189.09101 | 149.05971 |  |
| 10 | Zearalenone | [M+H]+ | 15.19 | 319.154 | 187.07536 | 283.13287 | 203.07027 | 301.14344 |
| 11 | α-Zearalenol | [M+H]+ | 14.83 | 321.16965 | 303.15909 | 285.14852 | 177.05462 | 257.15361 |
| 12 | β-Zearalenol | [M+H]+ | 13.33 | 321.16965 | 303.15909 | 285.14852 | 177.05462 | 257.15361 |
| 13 | Zearalanone | [M+H]+ | 14.83 | 321.16965 | 303.16012 | 207.10255 | 69.07091 |  |
| 14 | Zearalenone-4-O-beta-D-glucopyranoside | [M+NH4]+ | 12.35 | 498.23337 | 319.15445 | 301.14382 | 283.13335 | 187.07555 |
| 15 | Alternariol | [M+H]+ | 12.88 | 259.0601 | 185.05971 | 213.05462 | 241.04954 |  |
| 16 | Ochratoxin A | [M+H]+ | 15.58 | 404.08954 | 257.02113 | 239.01056 | 358.08406 | 193.00508 |
| 17 | Ochratoxin B | [M+H]+ | 13.48 | 370.12851 | 205.04954 | 223.0601 | 324.12303 | 177.05462 |
| 18 | Tentoxin | [M+H]+ | 13.15 | 415.23398 | 312.17065 | 256.18082 | 132.08078 | 330.18122 |
| 19 | Ochratoxin C | [M+H]+ | 16.25 | 432.12084 | 358.08414 | 257.02105 | 239.01054 |  |
| 20 | 14-decarboxy-OTA | [M+H]+ | 16.14 | 360.09971 | 257.02107 | 239.01059 | 193.00592 |  |
| 21 | Alternariol monomethyl Ether | [M+H]+ | 15.78 | 273.07575 | 258.05328 | 241.05014 | 230.05808 |  |
| 22 | Altenuene | [M+H]+ | 11.51 | 293.10196 | 275.09222 | 257.08158 | 229.08681 |  |
| 23 | Fumonisin B1 | [M+H]+ | 13.08 | 722.39575 | 334.31004 | 352.32101 | 546.36366 | 159.0288 |
| 24 | Fumonisin B2 | [M+H]+ | 15.72 | 706.40083 | 336.32609 | 318.31553 | 159.0288 | 354.3385 |
| 25 | Fumonisin B3 | [M+H]+ | 14.71 | 706.40083 | 336.32559 | 159.0288 | 318.31553 | 238.21654 |
| 26 | Hydrolyzed Fumonisin B2 | [M+H]+ | 14.74 | 390.35779 | 372.34817 | 336.32712 | 149.02393 |  |
| 27 | Fumonisin A1 | [M+H]+ | 15.32 | 764.40631 | 746.39788 | 728.38715 | 376.32231 |  |
| 28 | Beauvericin | [M+NH4]+ | 16.73 | 801.44331 | 134.09643 | 244.13321 | 262.14377 |  |
| 29 | Cytochalasin C | [M+H]+ | 14.74 | 508.26936 | 430.23767 | 120.08078 | 265.15869 | 402.24276 |
| 30 | Cytochalasin D | [M+H]+ | 13.34 | 508.26936 | 430.23767 | 402.24276 | 120.08078 | 265.15869 |
| 31 | Cytochalasin E | [M+NH4]+ | 15.31 | 513.25953 | 240.13829 | 416.22202 | 434.23258 | 159.08244 |
| 32 | Enniatin B | [M+NH4]+ | 16.66 | 657.44331 | 640.41676 | 196.13321 | 214.14377 | 314.19486 |
| 33 | Enniatin B1 | [M+NH4]+ | 16.77 | 671.45896 | 196.13321 | 654.43241 | 214.14377 | 314.19888 |

表B.1 56种真菌毒素得保留时间、加合形式及相关离子信息（续）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 加合形式 | 保留时间(min) | 母例子（m/z） | 碎片离子（m/z） | | | |
| 34 | T-2 Toxin | [M+NH4]+ | 13.95 | 484.25411 | 185.09609 | 215.10666 | 305.13835 | 245.11722 |
| 35 | Destruxin A | [M+H]+ | 14.01 | 578.35483 | 465.27213 | 437.27714 | 178.08685 |  |
| 36 | Destruxin B | [M+H]+ | 15.87 | 594.38613 | 481.30348 | 453.30845 | 194.11829 |  |
| 37 | Enniatin A | [M+NH4]+ | 17.03 | 699.49026 | 228.16041 | 210.14975 | 100.11296 |  |
| 38 | Enniatin A1 | [M+NH4]+ | 16.89 | 685.47461 | 228.16022 | 210.14967 | 100.11282 |  |
| 39 | Citrinin | [M+H]+ | 12.49 | 251.0914 | 233.08084 | 205.08592 | 147.08044 | 191.07027 |
| 40 | Cyclopiazonic acid | [M+H]+ | 16.05 | 337.15467 | 196.11208 | 182.08117 | 140.0706 |  |
| 41 | Citreoviridin | [M+H]+ | 15.63 | 403.21152 | 139.03897 | 297.14852 | 315.15909 | 285.14852 |
| 42 | 15-Acetoxyscirpenol | [M+H]+ | 10.77 | 325.16456 | 107.08553 | 265.14344 | 229.12231 | 307.154 |
| 43 | Chaetoglobosin A | [M+H]+ | 15.91 | 529.2697 | 130.06518 | 511.25913 | 349.19105 | 185.07094 |
| 44 | Diacetoxyscirpenol | [M+NH4]+ | 11.81 | 384.20168 | 307.154 | 247.13287 | 229.12231 | 199.11174 |
| 45 | Fumagillin | [M+H]+ | 16.15 | 459.23773 | 177.05462 | 215.14304 | 233.15361 | 265.17982 |
| 46 | Mycophenolic Acid | [M+H]+ | 13.48 | 321.13326 | 207.06519 | 177.05462 | 159.04406 | 91.05423 |
| 47 | Neosolaniol | [M+NH4]+ | 7.22 | 400.19659 | 185.09609 | 215.10666 | 305.13835 | 245.11722 |
| 48 | Penicillic Acid | [M+H]+ | 6.11 | 171.06519 | 125.05971 | 153.05462 | 97.06479 |  |
| 49 | Penitrem A | [M+H]+ | 16.34 | 634.29299 | 558.24056 | 616.28243 | 540.23 |  |
| 50 | Verruculogen | [M+H]+ | 16.06 | 494.22856 | 352.12918 | 199.08659 | 227.0815 | 255.07642 |
| 51 | Griseofulvin | [M+H]+ | 12.71 | 353.07864 | 285.05235 | 215.01056 | 165.05474 |  |
| 52 | Helvolic acid | [M+NH4]+ | 16.21 | 586.33744 | 509.29188 | 463.28552 | 309.18545 |  |
| 53 | Ergocornine | [M+H]+ | 11.61 | 562.3024 | 223.12298 | 544.29183 | 208.07569 | 305.12845 |
| 54 | Ergocristine | [M+H]+ | 12.09 | 610.3024 | 223.12297 | 208.07569 | 268.1444 | 305.12845 |
| 55 | Ergosinine | [M+H]+ | 11.33 | 548.28675 | 223.12297 | 530.27518 | 208.07569 | 263.1392 |
| 56 | Ergosine | [M+H]+ | 11.41 | 548.28675 | 223.12297 | 208.07569 | 530.27618 | 263.10531 |

