

T/GXAS

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 (*Illicium verum*)
by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap
mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

广西标准化协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 试剂和材料 1

 5.1 试剂 1

 5.2 试剂配制 1

 5.3 标准品 2

 5.4 标准溶液的配制 2

 5.5 材料 2

6 仪器和设备 2

7 样品 2

 7.1 试样制备 2

8 分析步骤 3

 8.1 仪器调试 3

 8.2 高分辨质谱数据库的构建 4

 8.3 筛查 4

 8.4 确认 4

 8.5 试样测定 4

 8.6 标准工作曲线绘制 4

 8.7 定量测定 5

 8.8 空白试验 5

 8.9 结果计算 5

9 精密度 5

10 试验报告 5

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

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

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—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、蓝嫫嫫、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。

2 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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 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。

5 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。

5.1 试剂

- 5.1.1 甲醇：色谱纯。
- 5.1.2 乙腈：色谱纯。
- 5.1.3 甲酸：色谱纯。
- 5.1.4 乙酸铵：色谱纯。
- 5.1.5 柠檬酸钠：分析纯。
- 5.1.6 柠檬酸氢二钠：分析纯。
- 5.1.7 氯化钠：分析纯。
- 5.1.8 无水硫酸镁：分析纯。
- 5.1.9 prime HLB 固相萃取小柱（规格：6cc，200 mg）。

5.2 试剂配制

- 5.2.1 10%柠檬酸钠溶液：准确称取 100 g 柠檬酸钠（5.1.5），用水溶解并稀释定容至 1 000 mL。
- 5.2.2 5%柠檬酸氢二钠溶液：准确称取 50 g 柠檬酸氢二钠（5.1.6），用水溶解并稀释定容至 1 000 mL。
- 5.2.3 0.1%甲酸水溶液（含 1 mmol/L 乙酸铵）：准确称取 0.308 g 乙酸铵（5.1.4），加入适量水溶解，再加入 1 mL 甲酸（5.1.3），用水稀释定容至 1 000 mL，用滤膜（5.5.1）过滤后备用。

5.3 标准品

56种真菌毒素的固体粉末（纯度 $\geq 98\%$ ），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。

5.4 标准溶液的配制

5.4.1 单标标准储备液（1 mg/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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 密封避光保存（有效期1年）。

5.4.2 混合标准中间液（1 $\mu\text{g/mL}$ ）

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

5.4.3 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）10 μL 、50 μL 、100 μL 、200 μL 、500 μL 、1000 μL 、2000 μL 分别于10 mL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。

5.5 材料

5.5.1 微孔滤膜：0.22 μm ，水相。

5.5.2 微孔滤膜：0.22 μm ，有机相。

6 仪器和设备

6.1 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）。

6.2 电子天平：感量分别为 0.01 mg 和 1 mg。

6.3 超纯水机。

6.4 涡旋振荡器。

6.5 低温冷冻高速离心机：转速 $\geq 8\,000\text{ r/min}$ 。

6.6 固相萃取缸。

6.7 样品粉碎机。

6.8 筛网：0.425 mm 孔径试验筛。

7 样品

7.1 试样制备

7.1.1 试样制备

八角干果样品经粉碎机粉碎均匀后，过0.425 mm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：

- 称取 2 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 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 10 min；
- 加入 9 mL 乙腈和 1 mL 甲醇，涡旋提取 10 min；
- 加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁，涡旋振荡 1 min，以 8 000 r/min 离心 5 min 后，取上清液进行净化；
- 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 0.5 mL 上清液，使其通过小柱并弃去滤液，再吸取 2 mL 上清液，再次通过小柱并收集滤液；

e) 所得滤液经过 0.22 μm 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。

7.1.2 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。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

8.1.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：Waters CORTECSTM® UPLC® C18 柱（1.6 μm，100 mm×2.1 mm）；或性能相当者；
- b) 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；
- c) 流速：300 μL/min；
- d) 柱温：40℃；
- e) 进样量：2 μL。

表1 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

注：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

8.1.2 质谱参考条件

8.1.2.1 离子源

质谱离子源参考条件如下：

- a) 电喷雾离子源（ESI）；喷雾电压：3.20 kV（+）；
- b) 鞘气：氮气，流速：35 L/min；
- c) 辅助气：氮气，流速：10 L/min，温度：300℃；
- d) 吹扫气：氮气，流速：0 L/min；
- e) 离子传输管温度：320℃。

8.1.2.2 扫描参数

质谱扫描参数参考条件如下：

- a) 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）；
- b) 扫描模式：正离子扫描；
- c) Inclusion: on;

- d) 一级母离子全扫描分辨率：70 000；最大注入时间：100 ms；质量扫描范围：70 m/z～900 m/z。
- e) 二级质谱分辨率：17 500；触发阈值：2.0e4；最大注入时间：50 ms。
- f) 归一化碰撞能：20、40、60。
- g) 动态排除：8.0 s。

8.2 高分辨质谱数据库的构建

8.2.1 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。

8.2.2 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。

8.3 筛查

在 5 ppm 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：

- a) 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；
- b) 目标物保留时间与质谱库中的保留时间参数偏差 ≤ 0.2 min 或者 $\pm 2.5\%$ 以内（不超过 0.5 min）；
- c) 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 < 5 ppm，二级碎片离子质量精度偏差 < 10 ppm。

注：质谱库保留时间需使用标准品不定期进行校正。

8.4 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：

- a) 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；
- b) 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；
- c) 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。

表2 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 ≤ 5 ppm； 二级离子的 m/z 相对偏差 ≤ 1 ppm； 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	$> 20 \sim 50$	$> 10 \sim 20$	≤ 10
	最大允许偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

8.5 试样测定

按仪器参考条件（8.1）测定。

8.6 标准工作曲线绘制

8.6.1 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。

8.6.2 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：

$$Y = ax + b \dots\dots\dots (1)$$

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。

8.7 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。

8.8 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。

8.9 结果计算

样品中各真菌毒素的含量按式(2)计算:

$$X = \frac{C \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

- 式中:
- X ——样品中待测真菌毒素的含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；
 - 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（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 - V ——加入提取液的体积，10毫升（ mL ）；
 - m ——试样的质量，单位为克（ g ）。

注：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。

9 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%。

10 试验报告

- 试验报告的内容包括但不限于:
- 试验对象;
 - 所使用的标准(包括发布或出版年号);
 - 所使用的方法(如果标准中包括几个方法);
 - 结果;
 - 观察到的异常现象;
 - 试验日期。

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

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。

表 A. 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 ($\mu\text{g/kg}$)
1	Aflatoxicol	黄曲霉醇	29611-03-8	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	2.8
2	Aflatoxin B ₁	黄曲霉毒素 B ₁	1162-65-8	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	1.5
3	Aflatoxin B ₂	黄曲霉毒素 B ₂	7220-81-7	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	1.7
4	Aflatoxin G ₁	黄曲霉毒素 G ₁	1165-39-5	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	2.1
5	Aflatoxin G ₂	黄曲霉毒素 G ₂	7241-98-7	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	2.2
6	Aflatoxin M ₁	黄曲霉毒素 M ₁	6795-23-9	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	2.7
7	Aflatoxin M ₂	黄曲霉毒素 M ₂	6885-57-0	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	4.1
8	Sterigmatocystin	杂色曲霉素	10048-13-2	C ₁₈ H ₁₂ O ₆	1.9
9	α -Zeranol	α -玉米赤霉醇	26538-44-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₅	14.8
10	Zearalenone	玉米赤霉烯酮	17924-92-4	C ₁₈ H ₂₂ O ₅	10.7
11	α -Zearalenol	α -玉米赤霉烯醇	36455-72-8	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	9.8
12	β -Zearalenol	β -玉米赤霉烯醇	71030-11-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	24.5
13	Zearalanone	玉米赤霉酮	5975-78-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	8.5
14	Zearalenone-4-O-beta-D-glucopyranoside	玉米赤霉烯酮-4-葡萄糖苷	105088-14-0	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₀	23.8
15	Alternariol	交链孢酚	641-38-3	C ₁₄ H ₁₀ O ₅	43.8
16	Ochratoxin A	赭曲霉毒素 A	303-47-9	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₂ O ₆	6.5
17	Ochratoxin B	赭曲霉毒素 B	4825-86-9	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₆	9.3
18	Tentoxin	腾毒素	28540-82-1	C ₂₂ H ₃₀ N ₄ O ₄	3.2
19	Ochratoxin C	赭曲霉毒素 C	4865-85-4	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₂ O ₆	0.7
20	14-decarboxy-OTA	14-脱羧基-赭曲霉毒素 A	/	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₂ O ₄	0.8
21	Alternariol monomethyl Ether	交链孢酚单甲醚	26894-49-5	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	9.4
22	Altenuene	交链孢霉烯	889101-41-1	C ₁₅ H ₁₆ O ₆	14.1
23	Fumonisin B ₁	伏马毒素 B ₁	116355-83-0	C ₃₄ H ₅₉ N ₂ O ₁₅	3.7
24	Fumonisin B ₂	伏马毒素 B ₂	116355-84-1	C ₃₄ H ₅₉ N ₂ O ₁₄	6.3
25	Fumonisin B ₃	伏马毒素 B ₃	1422359-85-0	C ₃₄ H ₅₉ N ₂ O ₁₄	20.4
26	Hydrolyzed Fumonisin B ₂	水解伏马毒素 B ₂	147985-10-2	C ₂₂ H ₄₇ N ₂ O ₄	14.6
27	Fumonisin A ₁	伏马毒素 A ₁	117415-48-2	C ₃₆ H ₆₁ N ₂ O ₁₆	34.0
28	Beauvericin	白僵菌素	26048-05-5	C ₄₅ H ₅₇ N ₃ O ₉	17.6
29	Cytochalasin C	细胞松弛素 C	22144-76-9	C ₃₀ H ₃₇ N ₂ O ₆	31.4
30	Cytochalasin D	细胞松弛素 D	22144-77-0	C ₃₀ H ₃₇ N ₂ O ₆	1.2
31	Cytochalasin E	细胞松弛素 E	36011-19-5	C ₂₈ H ₃₃ N ₂ O ₇	50.8
32	Enniatin B	恩镰孢菌素 B	917-13-5	C ₃₃ H ₅₇ N ₃ O ₉	36.7
33	Enniatin B ₁	恩镰孢菌素 B ₁	19914-20-6	C ₃₄ H ₅₉ N ₃ O ₉	26.3
34	T-2 Toxin	T-2 毒素	21259-20-1	C ₂₄ H ₃₄ O ₉	17.0
35	Destruxin A	绿僵菌素 A	6686-70-0	C ₂₉ H ₄₇ N ₅ O ₇	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 ($\mu\text{g/kg}$)
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-Acetoxy-scirpenol	15-乙酰基蔗镰刀菌烯醇	2623-22-5	C17H24O6	7.6
43	Chaetoglobosin A	毛壳球菌素 A	50335-03-0	C32H36N2O5	5.7
44	Diacetoxy-scirpenol	二乙酰基草镰刀菌烯醇	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	C37H44C1N06	5.2
50	Verruculogen	疣孢青霉原	12771-72-1	C27H33N3O7	10.5
51	Griseofulvin	灰黄霉素	126-07-8	C17H17C1O6	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

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

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。

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

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	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	15. 31	513. 25953	240. 13829	416. 22202	434. 23258	159. 08244
32	Enniatin B	$[M+NH_4]^+$	16. 66	657. 44331	640. 41676	196. 13321	214. 14377	314. 19486
33	Enniatin B1	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	17.03	699.49026	228.16041	210.14975	100.11296	
38	Enniatin A1	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	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	$[M+NH_4]^+$	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