

动物可食组织中霉菌毒素的残留及检测方法研究进展

黄晓琳, 韩剑众*, 曲道峰

(浙江工商大学食品质量与安全系, 浙江 杭州 310035)

摘要: 霉菌毒素可在畜禽体内各脏器组织残留, 为动物源性的食品安全带来隐患。随着对霉菌毒素危害认识的深入, 对食品中的各类霉菌毒素限量标准的要求也在不断地提高, 相应的检测技术和检测限也有了很大的发展。本文对动物可食组织中霉菌毒素的残留及检测方法研究进展进行综述, 以期制定动物性食品可食组织中的霉菌毒素的残留及检测标准提供一定的依据。

关键词: 霉菌毒素; 可食组织; 检测

Research Advances in Detection Techniques of Mycotoxin Residues in Animal Tissues

HUANG Xiao-lin, HAN Jian-zhong*, QU Dao-feng

(Department of Food Quality and Safety, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: Mycotoxins can be remained in animal tissues as a threat of animal-derived food safety. In this paper, research advances in detection techniques of mycotoxin residues in animal tissues has been reviewed. In order to extend the understanding of mycotoxin hazards, the detection limit of mycotoxions in foods is more and more strict and the corresponding detection technology has been also discussed.

Key words: mycotoxins; tissues; detection

中图分类号: TS251.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)05-0293-04

霉菌毒素是由霉菌生长过程中代谢产生的化学物质, 主要存在于粮食(副产品)及饲料中, 长期以来, 饲料霉变产生的霉菌毒素除严重影响畜禽生产性能外, 还可造成霉菌毒素在体内各组织器官的残留, 进而影响动物源性食品的安全^[1], 如: 黄曲霉毒素、赭曲霉毒素A、玉米赤霉烯酮、T-2毒素等这些对人体危害较大的霉菌毒素, 国内外采用最新检测方法, 加大检测力度, 保证食品安全。如我国出口到欧盟等市场的食品, 必须符合进口国有关霉菌毒素的食品安全要求, 而且霉菌毒素限量也成为贸易保护的一种技术壁垒。欧盟委员会还不断严格规定农产品中黄曲霉毒素、赭曲霉毒素A等的限量标准。迄今为止, 我国尚未制订动物内脏中霉菌毒素的残留以及相应的检测标准。本文介绍国内外有关霉菌毒素在动物可食组织的残留及检测技术研究的最新进展, 可为制定动物性食品可食组织中霉菌毒素的残留及检测标准提供相关依据。

1 动物可食组织中霉菌毒素的残留

1.1 赭曲霉毒素

赭曲霉毒素A(ochratoxin A, OTA)是由青霉菌属和曲霉菌属产生的, 具有肾毒性的霉菌毒素^[2]。由于贮藏条件以及产品干燥技术有限, 广泛存在于谷类、豆类、花生、香料、干果和咖啡豆中^[3]。大量的动物实验表明OTA具有肾毒性、致癌、致畸和免疫毒性。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将该毒素确定为II B类致癌物。猪对OTA的毒性反应最敏感, 在感染OTA后会引引起体质量改变、厌食、头晕和饮水排尿增加^[4]。猪发生肾病往往是因为喂养的饲料被OTA污染, 而使它们的肾变得肿大和苍白, 并引起血管病变。调查显示^[5]在发现有致命的人类肾脏疾病(巴尔干地方性肾病)爆发地方居住的人们血液中OTA的浓度很高, 并且上尿路肿瘤的发病率也因此增加。

动物饲料污染OTA后会转移到动物源性食品中, 如猪的肾脏和血液, 当人采食了受污染的动物源性食品会对人体造成危害。即使动物饲料中含有低剂量OTA, 动物可食组织中依然会有OTA残留, 特别是血液和肾脏组织中^[6]。OTA在胃和空肠中被吸收, 不同动物吸收OTA

收稿日期: 2011-12-10

基金项目: 浙江省高校“重中之重学科”建设资助项目(ZZ05-07)

作者简介: 黄晓琳(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事肉品品质与安全研究。E-mail: alaxiangfei6838@126.com

*通信作者: 韩剑众(1963—), 男, 教授, 博士, 主要从事肉品品质与安全控制研究。E-mail: hanjz99@zjgsu.edu.cn

的程度不同,如猪可吸收66%的OTA,鸡为40%,而大鼠和兔子是56%^[7]。调查显示^[8],猪采食含200ng/g OTA的饲料,肾脏组织中OTA含量可达4.6ng/g。血液中OTA含量高于其他组织,这是由于OTA能与血液白蛋白片段结合,可维持更长时间。目前已有报道^[9]OTA的血清半衰期具有物种差异,在人体中约35d,在猪体内约为72~120h,而鸡是4.1h。OTA在组织中的残留量分布是肾脏>肝脏>肌肉>脂肪。

联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂专家委员会(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)建议人每周OTA的最大摄入量为100ng/kg,并规定了食品中OTA的最大残留量,如未加工谷物的残留量为5μg/kg,而谷物制品为3μg/kg。干藤果最大残留量为10μg/kg,婴儿食品为0.51μg/kg。国外对猪的血液以及可食组织的检测发现被调查样品中含有0.26~3.05μg/kg的OTA,一些发达国家如丹麦对猪肾中OTA的建议残留量为10μg/kg,意大利对OTA在猪肉中的建议残留量为1μg/kg。但是,在国内尚未规定动物可食组织中OTA的建议残留量,对于OTA在动物可食组织中的残留报道也几乎没有。

1.2 玉米赤霉烯酮

玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEA)是由禾谷镰刀菌产生的一种具有雌激素活性的非类固醇类真菌毒素,玉米、燕麦、大麦、小麦和高粱等作物易受到ZEA的污染。由于ZEA具有拟雌激素作用和生殖发育毒性及免疫毒性^[10],可引起动物发生雌激素亢进症,导致动物不孕或流产,给畜牧业带来很大的经济损失^[11]。ZEA也可通过被污染的谷物和肉、奶等制品进入人体,其对人体的毒害主要为生殖发育毒性,同时对肿瘤的发生还有一定的影响,如易发生子宫癌、乳腺癌等。

动物组织中ZEA的含量依赖于饲料的污染程度、毒素接触时间、毒素在动物体内的存留时间以及动物种类^[12]。根据雌二醇受体的分配,ZEA及其代谢产物在子宫、乳房、肝脏和肌肉中有较高水平的表达^[13]。给猪饲喂ZEA污染日粮(40mg/kg)4周,肝脏中ZEA的含量为78~128μg/kg^[14]。小鸡采食含ZEA 100mg/kg的日粮8d,肌肉中ZEA的含量为59~103μg/kg,肝脏中ZEA达681μg/kg^[15]。ZEA及其代谢物主要在肝脏中残留,在骨骼肌中的含量最低^[16]。研究发现,ZEA在猪体内主要蓄积在肝脏,在鸡体内,除肝脏外还蓄积在肌肉中,牛主要蓄积在肝脏和胆汁中。

JECFA公布了人ZEA的最大摄入量为40μg/(kg·d)。欧盟实施的EEC 253/2004法规明确细分了不包含玉米的未加工谷物、谷粉、快餐和早餐食品的ZEA最大限量为100、75μg/kg和50μg/kg,还规定了以加工谷物为主要成分的婴幼儿食品ZEA最大限量为20μg/kg。我国2006年饲

料卫生标准规定,玉米类饲料中ZEA最大含量为500μg/kg,而粮食卫生标准规定ZEA含量不超过60μg/kg。然而对于ZEA在动物可食组织中的含量标准在我国甚至在欧盟一些发达国家都尚未作出明确规定。

1.3 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素(aflatoxin, AF)是黄曲霉和寄生曲霉的次生代谢物,依据化学结构和产生衍生物的不同,分别命名为AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂、AFM₁、AFM₂等。由于黄曲霉和寄生曲霉在自然界中分布广泛,在粮食谷物的种植、收获、运输及贮藏各环节中都有可能产生AF,从而导致粮食谷物及其加工产品中带有该毒素。AF具有致畸、致癌、致突变作用并且对肝细胞有很强的毒性^[17]。国际癌症研究机构(IARC)早在1993年就将AF划定为I类致癌物。AF的广泛污染造成了巨大的经济损失,更为严重的是,残留在动物产品中的AF可以通过食物链导致人类患肝癌^[18]。AF被动物摄入后,迅速由胃肠道吸收,经门静脉进入肝脏,在摄食0.5~1h后,肝内毒素浓度达到最高水平。实验证明,动物摄入AFB₁后,在肝、肾、血、乳汁以及鸡蛋中可检测出AFB₁,其中在肝脏中残留最多,含量可为其他器官组织的5~15倍^[19]。据报道^[20],荷兰乳牛饲喂含AFB₁饲料7d后,乳中会出现AFM₁,但停喂4d后乳中的AFM₁消失。

世界卫生组织(WHO)制定的食品中AFB₁最高允许含量为15μg/kg,我国的食品中AFB₁的限量标准为5~20μg/kg,而对新鲜猪组织中AF的残留量规定不得超过0.5μg/kg,欧盟则不得超过0.05μg/kg。尽管国内外有规定但对动物可食组织中AFB₁的残留检测报道极少。

1.4 T-2毒素

T-2毒素是由多种镰刀菌产生的单端孢霉烯族化合物中毒性较强的一种毒素。该毒素已在全球范围内广泛出现,在我国谷物中的检出率为80%^[21]。玉米、小麦、大麦、燕麦和黑麦是受T-2毒素污染最为严重的作物品种。T-2毒素的毒性较强,人畜误食被污染的谷物或饲料会引发多种急慢性中毒^[22]。通常人畜T-2毒素中毒是通过食用被污染的谷物或饲料而低剂量长期暴露导致,另外,动物食用受污染的饲料会造成动物源性食品中的毒素残留,也间接威胁着人类健康^[23]。

对于大多数动物,通过进食途径摄入的T-2毒素进入消化道后能被机体迅速吸收、代谢并排出体外,不同物种的吸收率在10%~50%之间。T-2毒素在肠道中48h内会很快被吸收降解,代谢掉80%~90%,但它的毒性可能通过肝胆再循环而增加^[24]。研究发现^[25],在可食组织中T-2毒素的蓄积浓度不是很高。

WHO规定T-2毒素的人日耐受量为60ng/kg。迄今为止由于监测标准缺乏,国内至今未形成健全的T-2毒素安全性评估方案,目前仅限定所有动物全价配合饲料中T-2毒素的限量值为0.08mg/kg。

2 动物可食组织中霉菌毒素的残留检测

尽管对粮食和饲料中霉菌毒素的检测已有许多方法,如薄层色谱法、酶联免疫法、高效液相色谱法等^[26],但对动物组织中霉菌毒素的检测分析则主要是通过仪器进行,其分析过程一般包括样品的前处理及毒素的定量检测。

2.1 样品的前处理

动物组织中霉菌毒素的提取一般用氯化剂酸化除去蛋白质,通常使用乙腈、氯仿作为提取溶剂,但它们的毒性较大,对环境和实验操作人员的危害较严重,因此多采用甲醇或复合提取溶剂,如乙腈-水、甲醇-水、甲醇-乙腈等。

2.1.1 液-液萃取净化法(liquid-liquid partition, LLP)

液-液萃取法最早被用于样品预处理,它的基本原理是分配定律,即在一定温度条件下,溶质在两种不相溶的溶剂分配时,平衡浓度之比为一常数。这一方法可把易溶于有机试剂的化合物直接萃取到与水不相溶的有机试剂中。

液-液萃取法优点是方法简单,使用的仪器、试剂便宜,一般实验室都能完成。但该方法劳动强度大,程序不能实现自动化,且需使用大量的有机溶剂,易造成环境污染和毒素流失,毒素回收率不高。Monaci等^[27]使用LLP净化猪肾、肌肉中的OTA,加标含量为 $1\mu\text{g/kg}$ 时,回收率分别为 $(86\pm 15)\%$ 和 $(74\pm 8)\%$,检出限分别为 0.14 、 $0.15\mu\text{g/kg}$ 。

2.1.2 固相萃取柱净化法(solid-phase extraction, SPE)

固相萃取柱通常用于样品分析前净化。固相萃取一般有4个基本步骤:固定相活化、样品上柱、淋洗和分析物洗脱。其一般步骤是:液态或溶解后的固态样品倒入活化过的固相萃取柱,然后利用抽真空或加压使样品进入固定相。一般情况下,固相萃取步骤中将需要的组分先保留,不需要的组分先用一种溶剂冲洗掉,然后用另一溶剂把需要的分析物从固定相上洗脱下来。

固相萃取柱净化法优点是方法简便,使用的有机试剂较少,对环境和实验人员的危害较小,但由于它对样品中毒素的作用力为非特异性吸附力,因此对毒素的净化纯度和回收率不可能同时达到很高。Zollner等^[28]使用Oasis HLB柱固相萃取净化猪肝中的ZEA,检测限和定量限分别为 0.1 、 $0.5\mu\text{g/kg}$,回收率为85%。Jodlbauer等^[29]使用RP-18柱固相萃取净化猪肉中的ZEA,检测限和定量限分别为 0.5 、 $1.0\mu\text{g/kg}$,回收率为86%。

2.1.3 免疫亲和柱净化法(immunoaffinity columns, IAC)

免疫亲和柱是近几年来免疫技术应用于食品中霉菌毒素提取净化的一种常用技术。它的原理是利用免疫反应的高度特异性,使所需净化的毒素固定在免疫亲和柱

上,不需保留的组分先用一种溶剂冲洗掉,毒素再经另一种洗脱液洗脱,从而使样品中的毒素得以净化。

单克隆抗体免疫亲和柱净化法的优点是具有高度的特异性,能去除基质中绝大部分的杂质,对毒素净化的效果较好,回收率高。Gathumbi等^[30]使用IAC净化鸡肝脏中的AFB₁,加标含量 $1\sim 5\mu\text{g/kg}$ 时的回收率为 $54.3\%\sim 65.5\%$,检测限为 $(15\pm 0.77)\text{pg/mL}$ 。

2.2 检测方法

动物组织中霉菌毒素的检测方法主要采用高效薄层色谱法(high-performance thin-layer chromatography, HPTLC)、高效液相色谱荧光检测法(high-performance liquid chromatography-fluorescence detection, HPLC-FLD)、液相色谱串联质谱法(liquid chromatography-mass spectrum/mass spectrum, LC-MS/MS)。

2.2.1 薄层色谱分析

薄层色谱分析是较早用于毒素检测的一种方法,其优点是方法简单,使用的试剂价格便宜,但是该方法灵敏度相对较差,所需试剂繁多、检测周期长、无法自动化等,已远远不能满足现代检测要求。Milićević等^[31]建立HPTLC方法检测猪肾脏及肝脏中OTA的残留量,检测限和定量限分别为 0.5 、 $1.0\mu\text{g/kg}$,回收率为83%。

2.2.2 高效液相色谱

高效液相色谱是目前最常用于食品中毒素检测的方法,它的优点是可进行定性和定量分析,并可配套使用不同的萃取、提纯及柱前、柱后衍生和灵敏的检测系统,检测结果准确、可靠、灵敏度高、重现性好,得到越来越广泛的应用。但由于其设备昂贵、对样品中毒素纯度的要求较高,导致检测成本高、周期长,无法满足大批量样本快速筛查的需要,因而使用受到限制。Losito等^[32]建立了检测猪肉组织中OTA的高效液相串联质谱法,检测限为 $0.61\mu\text{g/kg}$ 。

史莹华等^[33]建立HPLC方法测定动物组织中黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂含量。用反相HPLC分离,柱后光化学衍生,荧光检测器测定AF含量,保留时间定性,峰面积定量,测定了样品和标准样。对动物肝脏和肌肉进行 10 、 $20\mu\text{g/kg}$ 两个水平的加标回收实验,4种黄曲霉毒素的平均回收率为 $68.71\%\sim 83.42\%$,相对标准偏差为 $3.51\%\sim 7.40\%$,检出限均达到 2.65pg 。

de Saeger等^[34]采用LC-MS-MS方法测定肾脏中OTA含量。以赭曲霉毒素B(ochratoxin B, OTB)为内标,质谱采用电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)方式和多反应离子监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式进行正离子检测。检测限和定量限分别是 0.11 、 $0.25\mu\text{g/kg}$ 。加标 0.5 、 1 、 $2.5\mu\text{g/kg}$ OTA时实验重复性分别为 9% 、 9% 、 5% 。加标 0.25 、 0.5 、 $1\mu\text{g/kg}$ OTA时回收率分别为 75% 、 69% 和 57% 。

Jodlbauer等^[35]建立LC-MS/MS测定牛、猪组织中ZEA的方法。样品经酶水解、RP-18柱固相萃取净化后用质谱测定,采用大气压化学电离(atmospheric pressure chemical ionisation, APCI)方式和MRM进行负离子检测,猪和牛的检测限分别为0.1、0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限分别为0.5、1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标样品的回收率在86%~102%。

3 结 语

饲料中霉菌毒素的污染十分普遍,其对畜禽的危害也已引起人们的高度重视。霉菌毒素能在动物可食组织中蓄积,但对动物性食品特别是可食组织中的霉菌毒素的残留及检测等研究则十分滞后。随着人们对霉菌毒素残留危害的认识,有理由相信,动物性食品特别是可食组织中霉菌毒素残留及相关检测研究必将得到长足的发展。

参考文献:

- [1] 金钺,杨桂芳. 饲料霉变与动物健康及畜产品安全[J]. 福建畜牧兽医, 2003, 25(21): 45-47.
- [2] GUILLAMONT E M, LINO C M, BAETA M L, et al. A comparative study of extraction apparatus in HPLC analysis of ochratoxin A in muscle[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 383(4): 570-574.
- [3] FINK-GREMMEIS J. Ochratoxin A in food: recent developments and significance[J]. Food Addit Contam, 2005, 22(Suppl 1): 1-5.
- [4] 易中华. 饲料中常见霉菌毒素对猪的毒害作用及其毒性互作效应[J]. 中国猪业, 2009, 4(12): 44-46.
- [5] 高翔,李梅,张立实. 赭曲霉毒素A的毒性研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2005, 32(1): 51-54.
- [6] JÜRGENSEN K, PETERSEN A. Content of ochratoxin A in paired kidney and meat samples from healthy Danish slaughter pigs[J]. Food Addit Contam, 2002, 19(6): 562-567.
- [7] BENFORD D, BOYLE C, DEKANT W, et al. Ochratoxin A in safety evaluations of certain mycotoxins in food[G]. IPCS International Programme on Chemical Safety, Geneva: WHO, 2001: 281-387.
- [8] MILIĆEVIĆ D R, JURIĆ V B, STEFANOVIĆ S M, et al. Analysis of ochratoxin A in pig tissues using high pressure liquid chromatography(HPLC) and liquid chromatography tandem mass spectrometry(LC-MS/MS) as confirmative methods[J]. Proc Nat Sci, 2009, 117: 51-61.
- [9] CURTUI V G, GAREIS M. A simple HPLC method for the determination of the mycotoxins ochratoxin A and B in blood serum of swine[J]. Food Add Contam, 2001, 18: 635-643.
- [10] 姜淑贞,杨维仁,杨在宾. 玉米赤霉烯酮的代谢、毒性及其预防措施[J]. 动物营养学报, 2011, 23(2): 196-202.
- [11] 吴裕本,张健. 家禽生产中霉菌毒素的现状与控制[J]. 中国家禽, 2006, 28(11): 43-44.
- [12] 姜淑贞,杨维仁,杨在宾. 玉米赤霉烯酮的污染和残留及其作用机制[J]. 中国饲料, 2011(2): 41-44.
- [13] PFAFFL M W, LANGE I G, DAXENBERGER A, et al. Tissue-specific expression pattern of estrogen receptors(ER): quantification of ER α and ER β mRNA with real-time RT-PCR[J]. APMIS, 2001, 109: 345-355.
- [14] JAMES L J, SMITH T K. Effect of dietary alfalfa on zearalenone toxicity and metabolism in rats and swine[J]. J Anim Sci, 1982, 55: 110-118.
- [15] MIROCHA C J, ROBISON T S, PAWLOSKY R J, et al. Distribution and residue determination of [3H]zearalenone in broilers[J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1982, 66: 77-87.
- [16] DAILEY R E, REESE R E, BROUWER A. Metabolism of [¹⁴C] zearalenone in laying hens[J]. J Agric Food Chem, 1980, 28: 286-291.
- [17] 史莹华,方丽云,孙宇,等. 黄曲霉毒素对猪生长性能及肝脏功能的影响[J]. 西北农林科技大学学报, 2007, 35(6): 55-59.
- [18] 庄振宏,张峰,李燕云,等. 黄曲霉毒素致癌机理的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(8): 1522-1525.
- [19] CHEN C, PEARSON A M, COLEMAN T H, et al. Tissue deposition and clearance of aflatoxins from broiler chicken fed a contaminated diet[J]. Food Chem Toxicol, 1984, 22: 447-451.
- [20] 高领,王蕾,许小友,等. 饲料中的黄曲霉毒素对牛奶品质的影响[J]. 郑州牧业工程高等专科学校学报, 2011, 31(1): 13-15.
- [21] LIU X. Mycotoxins contamination of food in China[J]. Mycotoxim, 1996, 4(2): 1-7.
- [22] 邹广迅,张红霞,花日茂. T-2毒素的毒性效应及致毒机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(2): 121-128.
- [23] 王敏辉,李吕木,丁小玲. T-2毒素研究进展[J]. 动物营养学报, 2011, 23(1): 20-24.
- [24] CHI M S, ROBISON T S, MIROCHA C J, et al. Excretion and tissue distribution of radioactivity from tritium labeled T-2 toxin in chicks[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1978, 45(2): 391-402.
- [25] YOSHIKAWA T, SWANSON S P, MIROCHA C J. T-2 metabolites in the excreta of broiler chickens administered 3H labeled T-2 toxin[J]. Applied Environmental Microbiology, 1980, 39(6): 1172-1177.
- [26] 赵东豪,陈培基,黄珂. 饲料中霉菌毒素的检测方法研究[J]. 广东农业科学, 2009(6): 184-186.
- [27] MONACI L, TANTILLO G, PALMISANO F. Determination of ochratoxin A in pig tissues by liquid-liquid extraction and clean-up and high-performance liquid chromatography[J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378(7): 1777-1782.
- [28] ZOLLNER P, JODLBAUER J, KLEINOVA M, et al. Concentration levels of zearalenone and its metabolites in urine, muscle tissue, and liver samples of pigs fed with mycotoxin-contaminated oats[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 2494-2501.
- [29] JODLBAUER J, ZOLLNER P, LINDNER W. Determination of zearanol, taleranol, zearalenone and α -zearalenol in urine and tissue by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chromatographia, 2000, 51: 681-687.
- [30] GATHUMIBI J K, USLEBER E, NGATIA T A, et al. Application of immunoaffinity chromatography and enzyme immunoassay in rapid detection of aflatoxin B₁ in chicken liver tissues[J]. Poult Sci, 2003, 82(4): 585-590.
- [31] MILIĆEVIĆ D R, JURIĆ V B, VUKOVIĆ D Z, et al. Residue of ochratoxin A in swine tissues-risk assessment[J]. Archive of Oncology, 2009, 17(3/4): 56-60.
- [32] LOSITO I, MONACI L, PALMISANO F, et al. Determination of ochratoxin A in meat products by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionisation sequential mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18(17): 1965-1971.
- [33] 史莹华,许梓荣,冯建蕾,等. 高效液相色谱法测定动物组织样品中黄曲霉毒素的残留量[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(6): 850-852.
- [34] de SAEGER S, DUMOULIN F, van PETEGHEM C. Quantitative determination of ochratoxin A in kidneys by liquid chromatography/mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18: 2661-2668.
- [35] JODLBAUER J, ZOLLNER P, LINDNER W. Determination of zearalenone and its metabolites in urine and tissue samples of cow and pig by LC-MS/MS[J]. Mycotoxin Research, 2000, 16(2): 174-178.