

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.02.014

关文碧, 马嘉丽. 食品中链格孢霉毒素残留分析的样品前处理技术研究进展[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 114-120.

GUAN W B, MA J L. Research progress on sample pretreatment techniques for *Alternaria* toxins residues analysis in food[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 114-120.

食品中链格孢霉毒素残留分析的 样品前处理技术研究进展

关文碧^{1,2}, 马嘉丽¹

- (1. 肇庆学院 食品与制药工程学院, 广东 肇庆 526061;
2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(肇庆), 广东 肇庆 526061)

摘要: 受链格孢霉菌 (*Alternaria*) 侵染的食品中会产生具有遗传毒性、细胞毒性、生殖和发育毒性的链格孢霉毒素。食品中链格孢霉毒素的结构和性质差异大、含量较低, 其分析检测需要高效的样品前处理技术和准确的分析检测方法。样品前处理在分析检测过程中是非常重要的步骤, 但目前是瓶颈环节。本文对含有链格孢霉毒素的食品样品前处理技术进行综述, 分别阐述了 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)、分散液液微萃取、分子印迹固相萃取、直接稀释法在食品基质中链格孢霉毒素的提取过程的应用, 以及固相萃取、分散固相萃取、低温冷冻、液液分配在食品中链格孢霉毒素的净化过程的应用。同时, 总结了不同提取和净化技术的优缺点, 分析了现有前处理技术的优势和局限性, 展望了具有发展前景的前处理技术, 如制备新型分子印迹固相萃取材料和性能较好的净化材料、建立促使食品中链格孢霉毒素的提取-分析一体化检测体系。

关键词: 链格孢霉毒素; 残留食品; 样品前处理

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)02-0114-07

网络首发时间: 2024-02-26 17:52:52

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240226.1348.004>

Research Progress on Sample Pretreatment Techniques for *Alternaria* Toxins Residues Analysis in Food

GUAN Wen-bi^{1,2}, MA Jia-li¹

- (1. School of Food & Pharmaceutical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing, Guangdong 526061, China; 2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-Product (Zhaoqing), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhaoqing, Guangdong 526061, China)

Abstract: The food infected by *Alternaria* species can produce *Alternaria* toxins with genotoxicity, cytotoxicity, reproductive toxicity, and developmental toxicity. Due to the low content of *Alternaria* toxins with greatly different chemical structures in food, it is necessary to establish a reliable and highly sensitive

收稿日期: 2023-07-27

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才项目(2021KQNCX104); 大学生创新创业训练计划项目(X202310580154)

Supported by: Youth Innovation Project of Education Department of Guangdong Province (No. 2021KQNCX104); Training Program of the College Students Sci-Tech Innovation of Zhaoqing University (No. X202310580154)

作者简介: 关文碧, 女, 1987年出生, 博士, 讲师, 研究方向为食品安全检测。E-mail: guanwenbi@zqu.edu.cn

method for *Alternaria* toxins residues analysis in food. Sample pretreatment is not only an important part but also a bottleneck in the process of residue analysis. This article reviewed the sample pretreatment technology of *Alternaria* toxins in food, specifically focusing on the application of QuEChERs, dispersed liquid-liquid microextraction, molecular imprinting solid phase extraction, and direct dilution method in *Alternaria* toxins extraction, as well as the applications of solid-phase extraction, dispersed solid-phase extraction, low-temperature freezing, and liquid-liquid distribution in the purification process of *Alternaria* toxins in food matrices. The advantages and disadvantages of different extraction and purification technologies were summarized. The advantages and limitations of existing pre-treatment technologies were analyzed. The development prospects of pre-treatment technologies were discussed, such as preparing new molecularly imprinted solid-phase extraction materials and purification materials with good performance and establishing an integrated detection system for extracting and analyzing *Alternaria* toxins in food.

Key words: *Alternaria* toxins; residual food; sample pretreatment

链格孢霉菌是土壤或腐烂的植物组织中常见的病原体 and 腐生菌, 具有寄生、腐生以及植物致病性, 是入侵谷物、水果、蔬菜的常见真菌^[1]。链格孢霉菌适宜在低温下繁殖生长, 农作物在田间、运输或冷藏环境下易受到链格孢霉菌的污染而腐败。链格孢霉菌在宿主组织中的生长繁殖过程中可产生约 70 种有毒的次级代谢产物, 统称为链格孢毒素 (*Alternaria* toxins, ATs)。根据化学结构进行划分, 较为重要的五大类 ATs 包括: (1) 二苯并吡喃酮类及其衍生物, 包括链格孢酚 (alternariol, AOH)、交链格孢酚单甲醚 (alternariol monomethyl ether, AME)、交链孢烯 (altenuene, ALT)、细格菌素 (altenusin, ALS); (2) 特拉姆酸衍生物类, 包括细交链格孢菌酮酸 (tenuazonic acid, TeA); (3) 二萜嵌苯醌及其衍生物, 包括链格孢菌毒素 I、II、III (altertoxin I, II, III, ATX-I, II, III) 和 Stemphyliotoxin III (STTX-III); (4) 丙三羧酸酯类化合物, 包括互隔交链孢霉 (alternaria alternata toxin, AAL) 毒素, 目前已鉴定结构的有 AAL-TA₁、AAL-TA₂、AAL-TB₁、AAL-TB₂; (5) 具有环形四肽结构的化合物, 包括腾毒素 (tentoxin, Ten); (6) 其他结构的 ATs^[1-2]。ATs 在植物体内会与植物的固有成分相结合, 转化成结合态的 ATs, 目前已知的结合态 ATs 包括葡萄糖苷修饰 AOH、葡萄糖苷修饰 AME、硫酸盐修饰 AOH、硫酸盐修饰 AME^[3]。大部分链格孢毒素具有遗传毒性、细胞毒性、

生殖和发育毒性等^[4]。欧洲食品安全局设定了 AOH 和 AME 的毒理学关注阈值 (threshold of toxicological concern, TTC) 为 2.5 ng/kg b.w./d, 而 TeA 和 TEN 的 TTC 为 1 500 ng/kg b.w./d。目前, 世界各国并未对食品或饲料中链格孢毒素设置相关限量标准^[4]。链格孢霉菌环境适应性强, 会污染食物链的各个环节, 链格孢毒素已经在谷物、蔬菜、水果、水果制品、食用油等多种食品中频繁检出^[5-8], 随膳食摄入的链格孢毒素对公众健康的风险值得高度关注。

食品基质复杂, 本身含有大量不同性质的大分子化合物 (如糖类、脂肪、蛋白质、色素等), 会影响目标物分离分析, 甚至造成检测器的污染。ATs 在不同类别的初级农产品和加工食品中被频繁检出, 且阳性样品中 ATs 含量较低 (约 ng/kg~ μ g/kg)^[9-11], 对分析检测的要求较高。同时, ATs 广泛存在于初级农产品 (如水果、蔬菜、谷物等)^[5-7,9]、加工食品 (如辣椒酱^[5]、婴幼儿奶粉^[10]等) 和基质极其复杂的食用中药^[8]、坚果^[12]等食品, 复杂多变的食品基质干扰将加大链格孢毒素的分析测定难度^[13]。因此, 亟需开发高效、可靠和高灵敏度的分析检测方法, 对食品中 ATs 进行有效监控。已报道的关于 ATs 的综述集中在检测方法^[14]、毒性作用机制^[15]、食品中的污染现状^[16]、动物体内和食品加工链中的降解/代谢^[2,16], 较少涉及食品中 ATs 残留分析的样品前处理方法。在整个样品分析检测过程中, 样品的前处理

过程是非常重要的步骤,目前属于瓶颈环节,样品前处理方法与检测方法相互影响。本文通过对食品中 ATs 的样品前处理技术进行综述,旨在分析现有前处理技术的优势和局限性,为食品中 ATs 检测技术的开发提供理论参考。

1 样品提取

1.1 QuEChERs 方法

QuEChERs 方法中,萃取食品中 ATs 的常用有机溶剂是甲醇和乙腈^[8]。乙腈对极性相近的 TEN、AME、AOH 和 ALT 均有较好的提取效果^[9]。在乙腈中加入极性较强的甲醇有利于 TeA 和 ATX 的提取^[7,9-10]。吴希等^[7]在研究麦类谷物 ATs 残留分析时发现,对比含 1.5%甲酸的乙腈提取体系,ATX-I 的回收率在 1.5%甲酸乙腈-甲醇(4:1, V/V)体系中提升 10%。极性较强的甲醇有利于 TeA 的提取,纯甲醇和甲醇-乙腈(1:1, V/V)提取食用植物油中 TeA 的回收率分别为 102.6%±5.4%和 109.7%±2.2%,而纯乙腈提取效率最差,回收率仅有 25.2%±4.2%,这可能与 TeA 的极性较强有关(在 ChemSpider 数据库检索得到 25 °C 下 TeA 的水溶解度为 12 540 mg/L)^[9]。在提取溶剂中加入甲酸或乙酸能有效提高 ATs(特别是酸性和极性较强的 TeA)的提取效率^[6,8,11],ZHAO 等^[8]对比了含 0.1%甲酸的乙腈、含 0.1%醋酸的乙腈和含 1%甲酸的乙腈对食用中药中 7 种 ATs 的提取效果,含 1%甲酸的乙腈能显著提高 ATs 的提取率,其中 TeA 的提取率提高了 10%左右。无水硫酸镁和氯化钠的组合是提取 ATs 的 QuEChERs 方法中最常用的除水-盐析剂。JI 等^[6]在测定水果和蔬菜及相关加工品中 5 种 ATs 时分别使用无水硫酸镁+氯化钠、无水硫酸镁+乙酸钠、无水硫酸镁+乙酸钠+氯化钠三个组合进行除水和盐析,5 种 ATs 的回收率均在 79.4%~112.4%的范围内,其中使用无水硫酸镁+乙酸钠+氯化钠,5 种 ATs 的基质效应较小。QuEChERs 技术自提出以来,已在真菌毒素检测领域得到较为广泛应用,其快速、简便、便宜、高效、可靠、安全的优点也得到了广大分析人员的认可。但同时仍存在一些问题,如取样量少,大部分 QuEChERs 方法的

样品取样量为 1~5 g,偏少的取样量会一定程度上影响方法的检出限。该技术一般使用乙腈或酸化乙腈提取,并与色谱技术联用,但是酸化乙腈对仪器有一定损坏;在使用负模式检测时,酸化乙腈会抑制化合物的电离,影响化合物的响应。

1.2 分散液液微萃取

分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid micro-extraction, DLLME)是一种微型的液液萃取技术,利用分散剂将萃取剂分散于样品溶液中,由于分析物在水相和萃取剂中的分配系数不同,最终分析物富集于萃取剂中。JAI 等^[17]采用两次 DLLME 方法对 10 mL 绿茶茶汤中的 AOH 和 TEN 进行富集,第一次以乙腈为分散剂、乙酸乙酯为萃取剂,第二次以甲醇为分散剂、氯仿为萃取剂,AOH 和 TEN 的回收率为 87%~109%,方法的定量限为 1.02~7.40 ng/g。LIN 等^[18]利用低温冷冻辅助液液微萃取技术对橄榄油中的 TeA、AOH、TEN 和 AME 实现同步富集和净化,含 0.2%甲酸的乙腈溶液萃取 2 g 橄榄油中的 ATs,通过-20 °C 冷冻的方式分离乙腈和油脂类杂质,方法的回收率为 80%~107%,定量限为 0.15~1.5 µg/kg。吴希等^[7]使用 1.5%甲酸乙腈-甲醇溶液提取麦类谷物中 7 种 ATs,在提取液中加入三氯甲烷萃取 ATs,方法的回收率为 70.7%~101.3%,方法的定量限为 0.42~0.49 µg/kg。采用 DLLME 前处理结合高效液相色谱-三重四级杆串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)检测 ATs 的方法通常具有灵敏度高、检出限低的优点,能满足食品中痕量 ATs 的检测要求;同时,通过对萃取剂的合理选择,实现萃取、净化一体化,是 DLLME 技术的另一优势。

1.3 分子印迹固相萃取

分子印迹技术是在适当的条件下,以特定的目标分子为模板,与合适的功能单体及交联剂聚合形成聚合物母体,再通过物理或化学途径将聚合物母体的模板分子去除,得到的特异性聚合物即为分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIP)。MOYA-CAVAS 等合成了两种

MIP 作为固相萃取的填料,制备了分子印迹固相萃取柱,用于橄榄油中 AOH 的萃取,方法的回收率为 92%~113%,定量限为 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[19]。RICO-YUSTE 等^[20]制备了 Eu(III)掺杂的多孔型 MIP 微球,对大米乙腈提取液中 TeA 进行固相萃取和发光检测。分子印迹固相萃取技术对目标物具有良好的选择性,它既克服了传统固相萃取技术选择特异性差等缺点,又具有 MIP 制备简单、稳定性好和可重复使用等优点。

1.4 直接稀释进样

对于液体样品,部分学者选择加入溶剂直接稀释进样的方式测定 ATs。RAUSCH 等^[21]取

10 mL 乙腈加入已添加同位素内标的 2 mL 啤酒中,稀释后进 HPLC-MS/MS 检测,5 种 ATs 的定量限为 0.05~20 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率为 92%~99%。HICKERT 等^[22]在 5 mL 果蔬汁样品中加入 20 mL 水-乙腈-甲酸(84:15:1, V:V:V)稀释,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻过夜,离心后直接取上清液进 HPLC-MS/MS 检测 8 种 ATs,回收率为 52%~113%。啤酒和果汁的样品组成较为简单,基质干扰较小,适用于直接稀释的方法进行分析检测。由于样品中 ATs 的含量较低,稀释后 ATs 的浓度会更低,因此采用直接稀释法需要搭配高灵敏度的检测仪器进行检测分析。上述 4 种提取方法的优缺点比较如表 1 所示。

表 1 几种提取技术在食品中链格孢霉素检测的样品前处理中的优缺点
 Table 1 The advantages and disadvantages of several extraction techniques in sample pretreatment for *Alternaria* toxins residue analysis in food

提取方法	样品特点	优点	缺点	文献
QuEChERS	固体/液体/固-液混合态样品均可;含水量>80%的基质,称取 2~10 g,不加水;含水量<25%的基质,调整称样量,并加入一定量的水	快捷、简便、成本低	针对不同极性的 ATs 需要调整提取溶剂的组成,后续需要浓缩样品	[6,9]
DLLME	液体样品或样品的提取液	操作简单,快速和富集倍率高,溶剂用量少	净化效果不理想,需要配合其他提取或净化技术一起使用	[17]
MIP	固体样品或固液混合态样品,加溶剂提取后,加 MIP 材料进行萃取;液体样品可直接加入 MIP 材料萃取目标物	MIP 制备简单、稳定性好,对目标物具有良好的选择性	对 ATs 的识别和吸附的研究对象过于单一,未能实现多种 ATs 的同时识别与吸附	[20]
直接稀释	样品组成较为简单、基质干扰较小的液体样品	简单、便捷、回收率高、重现性好	稀释后目标物浓度低,需要搭配高灵敏度的检测仪器进行检测	[21]

2 样品净化

2.1 固相萃取

固相萃取(solid phase extraction, SPE)用于样品净化的第一种方法是使液体样品溶液通过吸附剂,实现被测物质的强保留,再选用适当强度溶剂淋洗杂质,然后用少量溶剂迅速洗脱被测物质。在测定婴幼儿奶粉^[10]和水果及相关的加工品^[13]中 ATs 的方法里,均使用亲水亲脂平衡柱(hydrophilic lipophilic balance, HLB)吸附样品提取液中的 ATs,提取液过柱后,先使用水或甲醇-水溶液(水的比例高于 60%)淋洗弱保留的杂质,再用甲醇或乙腈溶液洗脱 ATs。TANG 等对比了填料为氧化铝、C2、C8、C18、弗罗里硅土、苯基键合硅胶、HLB、氨基键合硅胶、N-丙二基乙二胺键合

硅胶(primary secondary amine, PSA)、硅胶、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)的 11 种固相萃取小柱保留 ATs 的效果,使用 C8 柱时 6 种 ATs 的回收率为 77.7%~112.7%,使用其他填料的固相萃取小柱时 ATs 的回收率未能满足检测要求^[5]。SPE 用于样品净化的第二种方法是选择性吸附干扰物质,让被测物质流出。LU^[23]在测定复杂食用中药样品中的 AOH 和 AME 时,使用 HLB 柱吸附磷脂、蛋白质和色素等干扰物质,AOH 和 AME 直接流出净化柱,该方法的回收率是 79.5%~125.1%,定量限是 0.1~0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。BOGDANOVA 等^[24]在测定普洱茶中的 AME、ALT、AOH 和 ATX-I 时,先使用 NH_2 SPE 柱去除提取液中的干扰物质,再使用 C18 SPE 柱吸附 ATs,乙腈洗脱,方法的回收率为 92%~100%,定量限为 0.45~

3.45 μg/kg。使用 SPE 柱吸附 ATs 的净化方法能更有效的分离 ATs 和杂质,净化效果好,但由于 ATs 的理化性质差异较大,需要花费较多时间筛选能吸附多种 ATs 的固相萃取填料。

2.2 分散固相萃取

分散固相萃取 (dispersive solid phase extraction, DSPE) 是典型 QuEChERs 方法中的净化步骤,常用的净化材料包括 NH₂ 键合硅胶、PSA、C18、GCB 等。ZHAO 等通过实验证明在 QuEChERs-DSPE 的净化步骤中使用 NH₂ 键合硅胶和 PSA, ALS、TeA 和 AOH 的回收率仅有 0%~41.77%^[8]。因此,已报道的 ATs 残留分析方法中,均未使用 PSA 作为分散固相净化剂。GCB 净化食品提取液中的杂质时也会对 ATs 产生强烈的吸附,导致 ATs 的回收率未能满足检测要求^[8,11]。C18 能有效吸附食品提取液中的非极性物质^[18],是食品中链格孢霉毒素残留分析净化步骤中最常用的净化剂,已报道的 DSPE 方法中均采用 C18^[6,8,11,12]。对于复杂基质而言,C18-DSPE 的净化剂用量大、净化程度不够,无法消除基质效应的影响,因此需要增加基质标准曲线的校正过程,也需要在日后的发展中探索功能更强大的净化

剂,以满足复杂食品样品中 ATs 的检测需求。

2.3 低温冷冻法

测定含油脂较多的食品中 ATs 残留时,利用油脂在-20 °C 冷冻沉淀的性质,使油脂与提取液体系分离。橄榄油、葵花籽油等植物油^[18,22]和食用中药^[23]的 ATs 含量测定过程中,均采用低温冷冻法去除提取液中的油脂。低温冷冻去除油脂杂质的过程中,无需额外使用溶剂和其他净化剂,节约资源的同时也避免新的污染物产生,但低温冷冻的方法只适用于油脂类杂质的去除。

2.4 液液分配

在真菌毒素残留样品前处理中,液液分配是利用提取液中 ATs 和干扰物质在互不相溶的两种溶剂中分配系数的差异,进行分离和净化的方法。PUNTSCHER 等使用甲醇-水-乙酸混合溶液提取葵花籽油中 17 种 ATs^[25],WALRAVENS 使用乙腈-水-乙酸提取大米、燕麦、大麦中 10 种 ATs^[26],后续均在提取液中加入正己烷液液分配去除弱极性杂质,两种方法的回收率分别为 75%~100%和 94.4%~106.5%,达到了去除杂质的同时又不影响 ATs 回收率的净化效果。上述 4 种净化技术的优缺点比较如表 2 所示。

表 2 几种净化技术在食品中链格孢霉毒素检测的样品前处理中的优缺点
Table 2 The advantages and disadvantages of several cleanup techniques in sample pretreatment for *Alternaria* toxins residue analysis in food

净化技术	吸附剂	样品基质特点	优点	缺点	文献
SPE	HLB, NH ₂ , C8	不同类型的样品均适用	集富集、净化一体,净化效果好	商品化固相萃取小柱是一次性的,成本较高	[13,23,24]
DSPE	C18	不同类型的样品均适用	简单、方便、快速	净化程度有待提高,需开发功能更强大的净化剂	[6,12]
低温冷冻	无	富含油脂的样品	简单、无损,无需额外使用溶剂和其他净化剂	时间长,只适用于油脂类杂质的净化	[22]
液液分配	正己烷	富含油脂的样品	简单、便捷,可去除弱极性的杂质	增加了有机溶剂的使用,需优化正己烷用量避免脂溶性 ATs 的损失	[26]

3 总结与展望

样品前处理作为食品中链格孢霉毒素检测分析中最重要的步骤,直接影响分析结果的准确性。不恰当的前处理技术无法有效去除杂质,也起不到富集目标物的作用,直接影响分析结果,甚至可能会损坏昂贵的分析仪器。链格孢霉毒素的数

量较多、化学结构多样,链格孢霉毒素在食品中的污染范围广、污染水平高低不等,建立可靠、灵敏的多种链格孢霉毒素的含量分析方法具有一定的挑战性。本文通过对近十年的食品中链格孢霉毒素含量分析相关文献进行整理,阐述了 QuEChERs、固相萃取、分散液液微萃取、分子印迹、分散固相萃取、正己烷液液萃取、低温冷

冻在不同食品基质中链格孢霉毒素的提取和净化过程的应用。应用最广泛的 QuEChERS 方法具备简单、高效和低成本的优点,但存在净化不彻底、容易受基质效应干扰的问题。固相萃取的方法具备富集-净化一体化、净化效果好等优点,但存在成本高、难以选择一种固相萃取填料同时实现不同结构、不同极性的 ATs 的萃取等问题。分子印迹固相萃取、正己烷液液萃取、低温冷冻方法的专一性很强,无法实现多目标物、多类型样品基质的应用。

近年来,仪器制造水平的进步促使样品前处理技术实现跨越式发展,配合先进的质谱分析仪器或灵敏的可视化检测设备,建立更加高效、快速、简便、多组分同时提取的前处理方法是今后食品中链格孢霉毒素残留分析的主流研究方向。首先,可以基于分子印迹技术开发快速、简单富集多种链格孢霉毒素的新型分子印迹固相萃取材料,以满足食品中链格孢霉毒素多残留、高通量分析的前处理需求。其次,可以基于 QuEChERS 样品前处理技术,开发新型的、除杂能力强大的、对链格孢霉毒素无太大吸附作用的净化材料,并优化提取试剂、开发消除基质效应的校正方法。最后,可重点开发适用性广、自动化程度高的样品前处理仪器与装置,建立促使食品中链格孢霉毒素的提取-分析一体化检测体系。

参考文献:

- [1] PINTO V F. Mycotoxins in fruits and vegetables[M]. Elsevier: Academic Press, 2008.
- [2] HAJNAL E J, ORČIĆ D, MASTILOVIĆ J. Flour and breads and their fortification in health and disease prevention[M]. Second edition. Elsevier: Academic Press, 2019.
- [3] SOLFRIZZO M. Recent advances on *Alternaria* mycotoxins[J]. *Curr Opin Food Sci*, 2017, 17, 57-61.
- [4] AICHINGER G, FAVERO G D, WARTH B, et al. *Alternaria* toxins-Still emerging?[J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2021, 20(5): 4390-4406.
- [5] TANG H X, HAN W, FEI S X, et al. Development of acid hydrolysis-based UPLC-MS/MS method for determination of *Alternaria* toxins and its application in the occurrence assessment in solanaceous vegetables and their products[J]. *Toxins*, 2023, 15, 201.
- [6] JI X F, DENG T, XIAO Y P, et al. Evaluation of *Alternaria* toxins in fruits, vegetables and their derivatives marketed in China using a QuEChERS method coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Analytical methods and occurrence[J]. *Food Control*, 2023, 147, 109563.
- [7] 吴希, 邢家溧, 郑睿行, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测麦类中典型链格孢霉毒素[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 317-324.
- WU X, XING J L, ZHENG R H, et al. Rapid determination of typical *Alternaria* toxins in wheat by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2022, 43(12):317-324.
- [8] ZHAO X S, LIU D, YANG X Q, et al. Detection of seven *Alternaria* toxins in edible and medicinal herbs using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem X*, 2022, 13, 100186.
- [9] 兰丰, 王新语, 姚杰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食用植物油中典型链格孢霉毒素[J]. *食品科学*, 2022, 43(16): 338-343.
- LAN F, WANG X Y, YAO J, et al. Determination of typical *Alternaria* toxins in edible vegetable oil by UPLC-MS/MS[J]. *Food Science*, 2022, 43(16): 338-343.
- [10] 邢家溧, 张子庚, 郑睿行, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测婴幼儿奶粉中的 7 种链格孢霉毒素[J]. *色谱*, 2022, 40(2): 156-164.
- XING J L, ZHANG Z G, ZHENG R H, et al. Determination of seven *Alternaria* toxins in infant milk powder by solid phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2022, 40(2): 156-164.
- [11] XING L J, ZOU L J, LUO R F, et al. Determination of five *Alternaria* toxins in wolfberry using modified QuEChERS and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2020, 311, 125975.
- [12] WANG Y J, NIE J Y, YAN Z, et al. Multi-mycotoxin exposure and risk assessments for Chinese consumption of nuts and dried fruits[J]. *J Integr Agr*, 2018, 17(7): 1676-1690.
- [13] QIAO X T, YIN J, YANG Y J, et al. Determination of alternaria mycotoxins in fresh sweet cherries and cherry-based products: method validation and occurrence[J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66, 44, 11846-11853.
- [14] 何国鑫, 邓青芳, 周欣. 链格孢霉毒素的分析方法及其毒理机制研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(4): 342-346+352.
- HE G X, DENG Q F, ZHOU X. Research progress of analytical methods and toxicological mechanisms for *Alternaria* mycotoxins[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(4): 342-346+352.
- [15] CHEN A Q, MAO X, SUN Q H, et al. *Alternaria* mycotoxins: An overview of toxicity, metabolism, and analysis in food[J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69: 7817-7830.
- [16] 杨玉莲, 周鸿媛, 刘虫虫, 等. 典型链格孢霉毒素的污染现状

- 与毒理学性质研究进展[J]. 中国食品学报, 2023, 23(3): 376-389.
- YANG Y L, ZHOU H Y, LIU C C, et al. Advanced progress in contamination status and toxicological properties of typical *Alternaria* toxins[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(3): 376-389.
- [17] JAI A E, JUAN C, JUAN-GARCÍA A, et al. Multi-mycotoxin contamination of green tea infusion and dietary exposure assessment in Moroccan population[J]. Food Res Int, 2021, 140, 109958.
- [18] LIN H L, NI L, CHEN H F, et al. A simple and versatile strategy for sensitive SIDA-UHPLC-MS/MS analysis of *Alternaria* toxins in olive oil[J]. Anal Chim Acta, 2022, 1232, 340451.
- [19] MOYA-CAVAS T, NAVARRO-VILLOSLADA F, URRACA J L, et al. Simultaneous determination of zearalenone and alternariol mycotoxins in oil samples using mixed molecularly imprinted polymer beads[J]. Food Chem, 2023, 412, 135538.
- [20] RICO-YUSTE A, ABOUHANY R, URRACA J L, et al. Eu(III)-Templated molecularly imprinted polymer used as a luminescent sensor for the determination of tenuazonic acid mycotoxin in food samples[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2021, 329, 129256.
- [21] RAUSCH A K, BROCKMEYER R, SCHWERDTLE T, et al. Development and validation of a liquid chromatography tandem mass spectrometry multi-method for the determination of 41 free and modified mycotoxins in beer[J]. Food Chem, 2021, 338, 127801.
- [22] HICKERT S, BERGMANN M, ERSEN S, et al. Survey of *Alternaria* toxin contamination in food from the German market, using a rapid HPLC-MS/MS approach[J]. Mycotoxin Res, 2016, 32, 7-18.
- [23] LU Q, RUAN H N, SUN X Q, et al. Contamination status and health risk assessment of 31 mycotoxins in six edible and medicinal plants using a novel green defatting and depigmenting pretreatment coupled with LC-MS/MS[J]. LWT, 2022, 161, 113401.
- [24] BOGDANOVA E, PUGAJEVA I, REINHOLDS I, et al. Two-dimensional liquid chromatography-high resolution mass spectrometry method for simultaneous monitoring of 70 regulated and emerging mycotoxins in Pu-erh tea[J]. J Chromatogr A, 2020, 1622, 461145.
- [25] PUNTSCHER H, KÜTT M L, SKRINJAR P, et al. Tracking emerging mycotoxins in food: development of an LC-MS/MS method for free and modified *Alternaria* toxins[J]. Anal Bioanal Chem, 2018, 410, 4481-4494.
- [26] WALRAVENS J, MIKULA H, RYCHLIK M, et al. Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometric method for the simultaneous determination of free and conjugated *Alternaria* toxins in cereal-based foodstuffs[J]. J Chromatogr A, 2014, 1372, 91-101. 