·检验技术·

同位素稀释–超高效液相色谱–串联质谱法测定板栗中5种交链孢霉菌素

王权帅，孙卫明

北京市怀柔区疾病预防控制中心，北京 101400
通信作者：王权帅，E-mail：wqslunwen@126.com

【摘　要】目的　建立同时测定板栗中5种交链孢霉菌素含量的同位素稀释–超高效液相色谱–串联质谱法。**方法**　通过参数优化确定5种目标物的最优质谱条件，分析目标化合物色谱峰的出峰情况，选择最佳的色谱柱和流动相，通过回收率比较不同提取试剂的提取效果以确定最佳的提取试剂，最后对建立的方法进行方法学验证。**结果**　该方法最终使用乙腈–水–甲酸（70+29+1）作为提取试剂对样品前处理。采用BEH C_{18}为色谱柱，流动相为乙腈碳酸氢铵–0.15 mmol/L，方法的基质效应不能忽略，应采用内标法定量分析，5种交链孢霉菌素的检出限为0.10～0.50 μg/kg，定量限为0.30～1.50 μg/kg，回收率80.1%～111.7%，相对标准偏差2.3%～8.2%，相关系数均≥0.999 0。**结论**　本方法操作简便、快速准确，线性关系、精密度和回收率等均满足方法学要求，适用于板栗中5种交链孢霉菌素含量的同时测定。

【关键词】交链孢霉菌素；超高效液相色谱–串联质谱法；同位素稀释；板栗

Isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of five alternariol mycotoxins in chestnut

WANG Quanshuai, SUN Weiming (*Beijing Huairou District Center for Diseases Control and Prevention*, *Beijing*, 101400, *China*)
Corresponding author: WANG Quanshuai, E-mail: wqslunwen@126.com

【Abstract】Objective Establishment of an isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (ID-UPLC-MS/MS) method for the simultaneous determination of five alternariol mycotoxins in chestnuts. **Methods** The optimal mass spectrometry conditions for the five target compounds were determined through parameter optimization. The chromatographic peak elution of the target compounds was analyzed, and the optimal chromatographic column and mobile phase were selected. The extraction efficiency of different extraction reagents was compared by recovery experiments to determine the optimal extraction reagent. Finally, the established method was validated. **Results** The method ultimately used acetonitrile-water-formic acid (70 + 29 + 1) as the extraction reagent for sample pretreatment. A BEH C18 column was used with a mobile phase of acetonitrile -0.15 mmol/L ammonium bicarbonate. The matrix effect of the method could not be ignored, and the internal standard method should be used for quantitative analysis. The limits of detection (LODs) for the five alternariol mycotoxins ranged from 0.10 to 0.50 μg/kg, and the limits of quantitation (LOQs) ranged from 0.30 to 1.50 μg/kg. The recoveries ranged from 80.1% to 111.7%, with relative standard deviations (RSDs) ranging from 2.3% to 8.2%. The correlation coefficients were all ⩾ 0.999 0. **Conclusions** This method is simple, rapid, and accurate. The linearity, precision, and recovery meet the methodological requirements, and it is suitable for the simultaneous determination of five alternariol mycotoxins in chestnuts.

【Keywords】 alternariol monomethyl ether; ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; isotope dilution; chestnut

交链孢霉菌（*Alternaria*）是一种在自然界中普遍存在的植物致病菌和腐生菌，由于对环境有极强的适应性，因此极有可能污染多种谷物、水果、蔬菜等农作物[1–2]。交链孢霉毒素（*Alternaria* toxins）是由交链孢霉菌属（*Alternaria* species）产生的次级代谢产物。目前全世界已发现70多种不同的交链孢霉菌素，按照化学结构的不同，主要分为5类，分别为四氨基酸类衍生物、二苯–α–吡喃酮衍生物、苝醌类衍生物、混杂多环结构化合物和长链氨基多元醇的丙三羧酸酯类化合物[3]。其中，目前认为污染最为广泛、研究最为深入的主要有细交链孢菌酮酸（TeA）、交链孢酚（AOH）、腾

开放获取：CC BY-NC-ND 4.0　DOI：10.11847/zgggws1146199
基金项目：北京市怀柔区科技计划项目（SHFZ 2020-1）
第一作者：王权帅（1985—），主管检验师，硕士，研究方向：食品卫生检验。
收稿日期：2024-10-18　修回日期：2025-01-13　录用日期：2025-04-08
利益冲突：不存在　伦理审查：不需要　出版授权：全体作者已与编辑部签署作者贡献声明及版权转让协议

毒素(TEN)、交链孢烯(ALT)和交链孢酚单甲醚(AME)等[4–6]。交链孢霉菌素作为一种当前关注度很高的真菌毒素，不仅给农业上造成经济损失，人在食用被其污染的食物后，会产生急性毒性、诱变性、致癌性和致畸性等毒害作用，尤其是对于婴儿、儿童和素食主义者等易接触的人群产生危害的风险则更大[7–10]。由于板栗味道甜美、营养丰富、脂肪含量低，故而在我国板栗是一种非常令人喜爱的坚果。北京是我国重要的板栗产地之一，尤其怀柔板栗已成为板栗行业的一张名片[11]。目前我国已经开始加强对坚果中交链孢霉菌素污染的研究[12]，但关于板栗中交链孢霉菌素的污染状况研究和检测方法还鲜有报道，因此建立一种同时检测板栗中多种交链孢霉菌素的方法具有十分重要的现实意义。现有文献资料报道的交链孢霉菌素检测技术涉及多种检测仪器，方法多种多样，主要有酶联免疫吸附测定法、薄层色谱法、气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和液相色谱–质谱联用法等[13–19]。随着液相色谱质谱联用仪越来越广泛地使用，液相色谱–质谱联用法逐渐成为检测交链孢霉菌素的最佳方法。前处理方法主要有固相萃取法和 QuEChERS 法[20–21]，但直接使用同位素稀释法进行前处理的研究鲜有报道。因此，本研究采用同位素稀释法对板栗样本前处理，利用超高效液相色谱–串联质谱法同时测定 5 种交链孢霉菌素。优化和建立一种快速、准确、灵敏度高的方法，能够满足同时测定板栗中 5 种交链孢霉菌素含量的要求。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂　LCMS-8050 超高效液相色谱–三重四级杆串联质谱仪(日本岛津公司)，Waters BEH(美国 Waters 公司、C 182.1 mm×150 mm、1.7 μm)，BSA623S-CW 电子天平(德国 sartorius 公司)，VORTEX-5 调速振荡器(海门其林贝尔仪器制造有限公司)，Centrifuge 5810R 高速低温离心机(德国 sigma 公司)，水平摇床(北京市景山人民公社医疗器械修配厂)。标准品：TeA(100.1 μg/mL)，AOH(100.0 μg/mL)，TEN(100.0 μg/mL)，AME(102.3 μg/mL)和 ALT(10.48 μg/mL)均购自美国 ROMER 公司。内标：本实验使用的内标物质 D_3-TEN(96%)和 D_3-AME(97%)购自 Toronto 公司。$^{13}C_{14}$-AOH(10.02 μg/mL)和 $^{13}C_{14}$-TeA(25.66 μg/mL)购自 Pribolab 公司。乙腈(色谱纯、美国 Fisher 公司)，甲醇(色谱纯、美国 Fisher 公司)，甲酸(色谱纯、北京迪马公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制　混合标准使用液(TeA 和 AOH：1.0 μg/mL；TEN 和 AME：0.1 μg/mL)：分别准确吸取一定量的标准溶液，用乙腈定容至 10 mL，涡旋混匀。–20 ℃ 保存。D_3-TEN(200 μg/mL)配制：准确称取 1 mg D_3-TEN 标准品，用乙腈溶解并稀释至 5 mL。D_3-AME(100 μg/mL)配制：准确称取 0.5 mg D_3-AME 标准品，用乙腈溶解并稀释至 5 mL。混合同位素内标使用液($^{13}C_{14}$-AOH：0.5 μg/mL，$^{13}C_{14}$-TeA：1.0 μg/mL，D_3-TEN：1.0 μg/mL，D_3-AME：1.0 μg/mL)：分别准确吸取一定量的标准溶液，以乙腈定容至 10 mL，涡旋混匀，–20 ℃ 保存。

1.2.2 样品制备　3113、怀九、怀黄和燕红 4 种板栗样品先用去皮机脱掉外壳，然后以高速粉碎机粉碎、混合均匀，储存于样品袋中，密封保存。

1.2.3 提取及净化　称取 5 g(精确到 0.001 g)试样，置于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 乙腈–水–甲酸(70+29+1，体积比)溶液，涡旋混合器混匀，置于摇床上振荡提取 30 min，取 1 mL 提取液至 1.5 mL 离心管中，4 ℃ 冷冻离心机 10 000 r/min 离心 5 min。准确转移 0.5 mL 上清液于另一 1.5 mL 离心管中，加入 1.0 mL 水，涡旋混匀，4 ℃ 冷冻离心机 10 000 r/min 离心 5 min，吸取上清液过 0.22 μm 微孔滤膜。吸取 180 μL 处理好的试样于 300 μL 衬管内，加入 20 μL 内标使用液，涡旋混匀，上机测定。

1.2.4 仪器条件

1.2.4.1 液相色谱条件色谱柱　Waters BEH C_{18}(2.1 mm×150 mm，1.7 μm)；进样量：10 μL；柱温：40 ℃。流动相 A：乙腈；流动相 B：0.15 mmol/L 碳酸氢铵；流速：0.3 mL/min。梯度洗脱程序：0.0～1.0 min，95% B；1.0～5.0 min，60% B；5.0～7.0 min，30% B；7.0～8.0 min，15% B；8.0～9.0 min，5% B；9.0～12.0 min，5% B；12.0～12.1 min，95% B；12.1～14.0 min，95% B。

1.2.4.2 质谱条件离子化模式　电喷雾电离负离子模式(ESI-)；质谱扫描方式：多反应监测；接口温度：300 ℃；脱溶剂管温度：200 ℃；加热模块温度：500 ℃；干燥气流速：10.00 L/min；加热气流速：10.00 L/min；雾化气流速：3.00 L/min；

1.2.5 标准曲线制备　分别移取混合标准储备液适量于不同的 10 mL 容量瓶中，用 20% 乙腈–水溶液定容至刻度，涡旋混匀。TeA、AOH 和 ALT 的浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0 和 20.0 μg/L，TEN 和 AME 的浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 μg/L。分别准确吸取 20 μL 内标混合液于各内插管中，加入 180 μL 对应的混合标准曲线浓度点，涡旋混匀，配成混合标准曲线溶液系列。以目标物与对应内标的浓度比为横坐标，以目标物峰面积与对应内标峰面积的比为纵坐标，绘制标准曲线。

1.2.6 基质效应　基质效应(matrix effect, ME)的计算按照 Frenich A G 的方法计算[22]，其计算公式

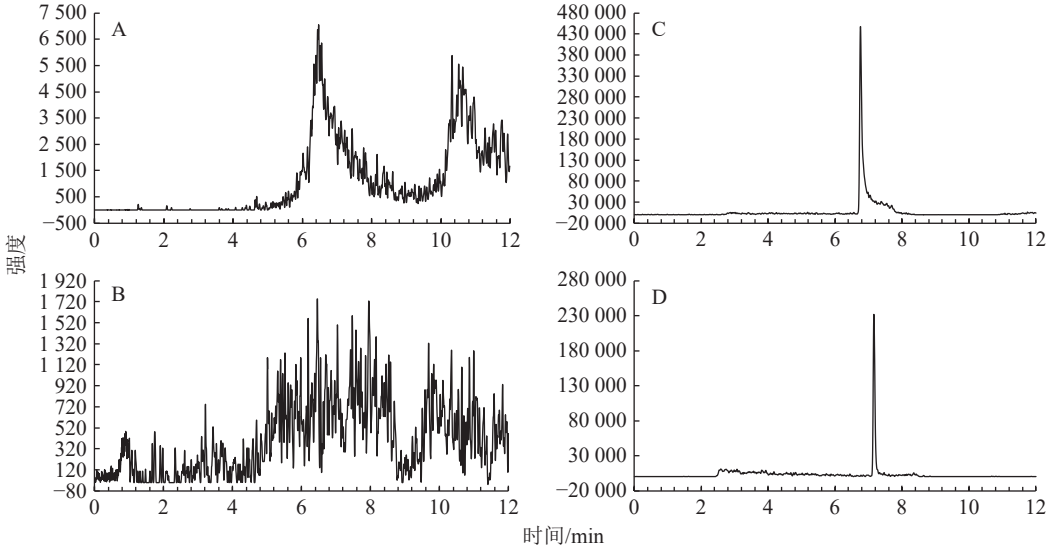
为：*ME*(%)=[(A2-A1)/A1]×100%，其中 A1 为标准物质溶于有机溶剂中的平均峰面积，A2 为标准物质溶于基质空白中的平均峰面积。ME 在±20%之间为可接受范围。

1.2.7 检出限和定量限　取样量按 5 g 计算，以 3 倍信噪比(S/N)下的浓度为方法检出限(limit of detection, LOD)，10 倍信噪比(*S/N*)下的浓度为方法定量限(limit of quantitation, LOQ)。

1.3 统计分析　通过 LCMS-8050 仪器所配置的 LabSolution 工作站进行数据采集处理，使用 Office Excel 2007 进行统计分析。

2 结　果

2.1 流动相选择(图 1、2)　分别采用 0.15 mmol/L 氟化铵、0.15 mmol/L 碳酸氢铵、1.5 mmol/L 碳酸氢铵和 0.1% 甲酸+0.15 mmol/L 碳酸氢铵作为流动相，分析色谱峰的出峰情况。图 1 表明，当采用 0.15 mmol/L 氟化铵和 0.1% 甲酸+0.15 mmol/L 碳酸氢铵作为流动相时，均严重影响了 TeA 的出峰；而使用碳酸氢铵作为流动相时，TeA 的色谱峰可以很好地分离并达到很好的出峰效果。碳酸氢铵浓度对 TeA 的出峰影响很大，当使用 1.5 mmol/L 碳酸氢铵作为流动相时，TeA 色谱峰有严重的拖尾，而使用 0.15 mmol/L 碳酸氢铵时 TeA 的色谱图峰形对称，无拖尾或前延现象，故本方法采用 0.15 mmol/L 碳酸氢铵作为流动相。碳酸氢铵的起始浓度对 TeA 的出峰情况有一定的影响，当起始浓度为 60% 时，TeA 峰型不好且响应值很低，当起始浓度提高到 95% 时，峰型和响应值均大大改善。因此，选择 95% 作为 0.15 mmol/L 碳酸氢铵的起始浓度。在该流动相条件下，5 种交链孢霉菌素峰形最佳且分离良好(图 2)。



注：A：0.15 mmol/L 氟化铵；B：0.1% 甲酸+0.15 mmol/L 碳酸氢铵；C：1.5 mmol/L 碳酸氢铵；D：0.15 mmol/L 碳酸氢铵。

图 1　不同流动相下 TeA 的色谱图

Fig. 1　Chromatograms of TeA under different mobile phases

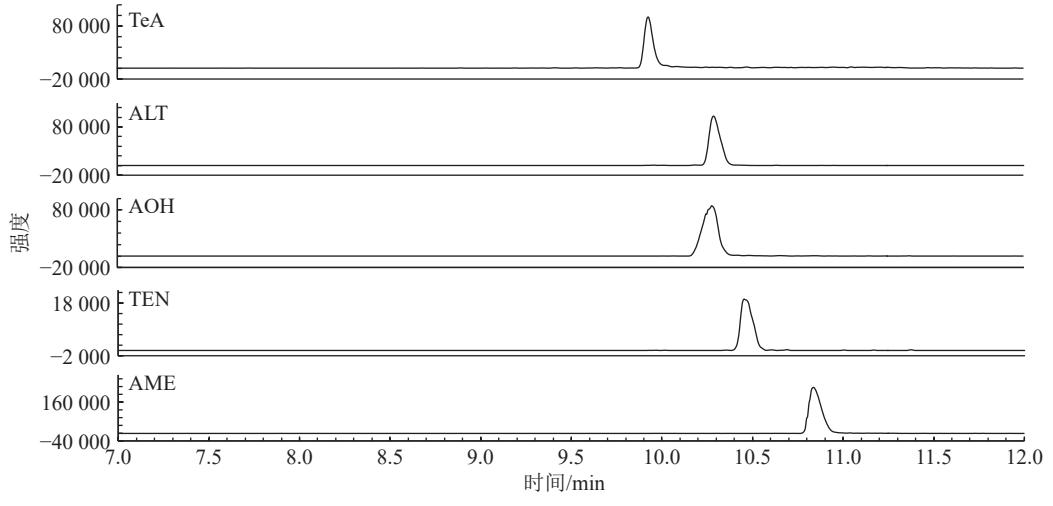


图 2　5 种交链孢霉菌素色谱图

Fig. 2　Chromatograms of five alternariol mycotoxins

2.2　质谱条件优化(表 1)　当采用多反应监测模式定量分析时，质谱的仪器条件对目标物的分析灵敏度非常有影响。首先对喷针位置优化，最终确认当喷针位置为–1 时，目标物的响应值最佳；其次通过目标物的响应强度，优化接口温度、脱溶剂管温度、加热模块温度、干燥气流速、加热气流速和雾化气流速；最后优化目标物的前体离子、产物离子、Q1 电压、Q3 电压和碰撞电压，最终确定 5 种交链孢霉菌素及 4 种内标化合物的保留时间及特征离子、电压等质谱仪器条件。

表 1　质谱仪器条件及各目标毒素的保留时间
Table 1　Mass spectrometry instrument conditions and retention times of each target toxin

毒素名称	保留时间/min	前体离子/(m/z)	产物离子/(m/z)	Q1电压/V	CE/eV	Q3电压/V
TeA	9.928	196.00	139.05	10.0	18.0	22.0
		196.00	112.05	10.0	28.0	17.0
AOH	10.277	257.00	146.95	13.0	33.0	24.0
		257.00	212.05	10.0	28.0	20.0
AME	10.836	271.10	256.10	10.0	22.0	25.0
		271.10	228.00	14.0	31.0	22.0
TEN	10.453	413.20	140.90	12.0	17.0	12.0
		413.20	271.15	12.0	19.0	16.0
ALT	10.288	291.00	186.20	14.0	25.0	17.0
		291.00	214.10	14.0	20.0	20.0
^{13}C-TeA	9.929	206.15	117.10	10.0	25.0	19.0
^{13}C-AOH	10.278	271.00	156.10	13.0	32.0	26.0
^{13}C-AME	10.829	274.15	254.95	14.0	32.0	25.0
^{13}C-TEN	10.456	416.30	217.20	15.0	24.0	21.0

2.3　提取试剂的选择(表 2)　选择合适的提取试剂对于交链孢霉菌素的准确测定非常重要，本研究对乙腈–水–甲酸(70+29+1)和甲醇–水–甲酸(70+29+1)2 种不同提取试剂的提取效率进行分析，用回收率指标比较。当使用乙腈–水–甲酸作为提取试剂时，5 种交链孢霉菌素的回收率为 80.5%～97.8%；而采用甲醇–水–甲酸提取时，的 TEN 回收率仅 51.6%、AME 的回收率也只有 55.9%，无法满足实验要求。因此本实验采用乙腈–水–甲酸(70+29+1)作为提取试剂。

表 2　2 种不同提取溶剂提取效率/%
Table 2　Extraction efficiency (%) of two different extraction solvents

毒素	乙腈–水–甲酸(70+29+1)	甲醇–水–甲酸(70+29+1)
TeA	80.5	80.3
AOH	97.8	70.2
AME	80.3	55.9
TEN	86.0	51.6
ALT	89.5	72.5

2.4　基质效应(ME)分析(表 3)　5 种真菌毒素中，TeA、AOH、TEN 和 ALT 4 种产生基质抑制效应，只有 AME 产生基质增强效应。按品种来分析，4 种不同品种的板栗基质所导致的基质效应差异不大；TeA、AOH、TEN 和 ALT 的平均基质效应分别为–54.5%、–24.5%、–43.7% 和 –22.7%，AME 的基质效应在 12.1%～24.0%。ALT 无内标可以使用，由于 ALT 与 AOH 的基质效应基本一致，因此本方法对于 ALT 的定量使用$^{13}C_{14}$-AOH 进行内标校准计算。

表 3　5 种交链孢霉菌素的基质效应/%
Table 3　Matrix effects (%) of five alternariol mycotoxins

毒素	板栗品种				平均基质效应
	3113	怀黄	怀九	燕红	
TeA	–51.9	–59.6	–57.5	–49.0	–54.5
AOH	–24.6	–28.2	–25.8	–19.2	–24.5
TEN	–40.5	–47.0	–46.5	–40.9	–43.7
AME	22.1	15.9	12.1	24.0	18.5
ALT	–21.6	–25.6	–22.8	–20.9	–22.7

2.5　方法的回收率与精密度(表 4)　以板栗为基质，分别测定加标量为低、中、高 3 个浓度(TeA、AOH 加标浓度为 4.0、10.0、20.0，AME 和 TEN 加标浓度为 0.4、1.0 和 2.0 μg/kg，ALT 加标浓度为 2.0、5.0 和 10.0 μg/kg)的加标回收率，平行测定 6 次。本实验的回收率为 80.1%～111.7%，相对标准偏差(RSD)为 2.3%～8.2%。方法的精密度和回收率满足分析检测的要求。

表 4 5 种交链孢霉菌素加标回收率及精密度（n=6）
Table 4 Recovery rate and precision of five alternariol mycotoxins (n=6)

毒素名称	加标量/(μg/kg)	回收率范围/%	平均回收率/%	RSD/%
TeA	4.0	80.1～105.2	93.1	7.2
	10.0	83.0～100.7	92.3	7.0
	20.0	84.2～99.9	92.7	2.9
AOH	4.0	80.3～105.7	91.7	7.2
	10.0	82.9～105.1	92.2	7.5
	20.0	84.4～98.0	90.4	2.3
AME	0.4	80.7～97.4	89.4	5.0
	1.0	89.6～107.3	99.5	6.8
	2.0	81.6～104.4	93.0	7.0
TEN	0.4	88.1～109.0	99.9	6.7
	1.0	80.8～101.3	91.0	6.0
	2.0	84.0～99.7	92.1	3.1
ALT	2.0	89.1～110.7	92.4	8.2
	5.0	81.3～108.3	90.5	7.2
	10.0	94.7～111.7	103.1	5.3

2.6 方法线性方程、相关系数、检出限和定量限（表 5） 5 种交链孢霉菌素在线性范围内均有良好的线性关系，相关系数均大于 0.999 0。5 种交链孢霉菌素的 LOD 为 0.10 μg/kg～0.50 μg/kg，LOQ 为 0.30 μg/kg～1.50 μg/kg。因此本实验的线性关系、检出限与定量限均满足分析检测的要求。

表 5 方法的线性方程、相关系数、检出限和定量限（n=6）
Table 5 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, and limits of quantitation of the method (n=6)

毒素名称	线性方程	相关系数/r	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
TeA	y=0.009 81x+0.002 88	0.999 9	0.50	1.50
AOH	y=0.073 79x+0.056 96	0.999 4	0.20	0.60
TEN	y=0.097 14x+0.003 36	0.999 6	0.15	0.45
AME	y=0.054 47x+0.006 17	0.999 9	0.10	0.30
ALT	y=0.067 17x+0.011 24	0.999 6	0.30	0.90

3 讨 论

色谱柱的选择对目标化合物的分离、选择和灵敏度有非常重要的作用。本实验比较了 BEH C_{18} 和 HSS PFP 色谱柱，分析显示，PFP 色谱柱对 TeA 的分离不够理想，而 C_{18} 色谱柱对 5 种交链孢霉菌素的分离效果均非常理想，故本方法采用 BEH C_{18} 色谱柱分析目标物。

由于 TeA 的化学结构与其他 4 种差异较大，故 5 种交链孢霉菌素的分析难点在 TeA。由于 TeA 含有羧基，所以呈酸性且具有水溶性，因此在提取溶剂中加入一定量的酸，能有效地提高 TeA 的回收率[23-24]，故在提取溶剂中加入了 1% 甲酸。此外，邢家溧等[24] 对于婴幼儿奶粉中交链孢霉菌素的提取采用 2 次提取的方法，2 次的提取溶剂分别为乙腈–水（84+16）和乙腈–甲醇–水（45+10+45）。可能由于板栗样本无奶粉基质复杂，本研究在实验时，用乙腈–水–甲酸（70+29+1）1 次提取就可以达到很好的提取效果，故未再用含甲醇的提取试剂进行 2 次提取。

板栗样本经前处理得到的提取液经超高效液相色谱–串联质谱分析时，可能产生基质效应，从而影响检测结果的准确度。本方法中 TeA、AOH、TEN 和 ALT 4 种交链孢霉菌素产生的基质抑制效应均大于 20%，虽然 AME 平均基质效应在 20% 以内，但 3113 和燕红产生的基质效应在 20% 以上。因此基质效应均不可忽略，本方法使用内标法定量分析以消除基质效应对结果的影响。

关于交链孢霉菌素的研究很多，但板栗基质中交链孢霉菌素的研究文献相对较少。LOD 和 LOQ 是方法验证中非常重要的 2 个指标，Wang Y J 等[25] 对干果的 3 种交链孢霉菌素测定方法中，AOH、TEN 和 AME 的 LOD 分别为 0.5、0.5 和 0.1 μg/kg。本实验所得到 AME 的 LOD 值一样，其余 2 种目标物的 LOD 低于该报道。Zhou J 等[26] 研究了板栗中交链孢霉菌素的测定方法，ALT 和 TEN 的 LOQ 分别为 5.0 μg/kg 和 0.4 μg/kg，本方法 TEN 的

LOQ 值与其基本一致，ALT 的 LOQ 值低于其实验结果。

本研究采用同位素稀释–超高效液相色谱–串联质谱法同时检测板栗中 5 种交链孢霉菌素，内标法定量。建立的方法操作简便、快速准确，且线性关系、精密度和回收率等也满足方法学要求，适用于对板栗中 5 种交链孢霉菌素的同时检测。

参考文献

[1] 何迎迎, 张淑琴, 姚卫蓉. 超高效液相色谱–串联质谱法同时测定粮食中 4 种交链孢霉毒素 [J]. 中国粮油学报, 2023, 38(4): 113-121.

[2] 毕珊, 吴玉田, 杨绍群, 等. 超高效液相色谱–串联质谱法测定葵花籽中 4 种交链孢霉毒素的含量 [J]. 理化检验–化学分册, 2023, 59(9): 1008-1013.

[3] 何迎迎. 粮食中交链孢霉毒素同时检测方法及膳食暴露评估研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.

[4] Crudo F , Varga E , Aichinger G, et al. Co-occurrence and combinatory effects of alternaria mycotoxins and other xenobiotics of food origin: current scenario and future perspectives[J]. Toxins, 2019, 11(11): 640.

[5] Ambra P, Davide S, Angelo G, et al. A new method for detection of five alternaria toxins in food matrices based on LC-APCI-MS[J]. Food Chemistry, 2013, 140: 161-167.

[6] Ostry V. *Alternaria* mycotoxins: an overview of chemical characterization, producers, toxicity, analysis and occurrence in foodstuffs[J]. World Mycotoxin Journal, 2008, 1: 175-188.

[7] Scott P M, Kanhere S R. Chromatographic method for alternaria toxins in apple juice [J]. Methods Molecular Biology, 2001, 157(42): 225, 234.

[8] 满燕, 梁刚, 李安, 等. 链格孢霉毒素检测方法研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 453-458.

[9] Arcella D, Eskola M, Gómez Ruiz J A. Dietary exposure assessment to *Alternaria* toxins in the European population[J]. EFSA Journal, 2016, 14(12): 4654.

[10] An Y H, Zhao T Z, Miao J, et al. Isolation, identification, and mutagenicity of alternariol monomethyl ether[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1989, 37: 1341-1343.

[11] 乔艳杰, 刘巍, 吴瑞刚, 等. 北京市板栗产业发展问题及对策研究 [J]. 中国果树, 2024(6): 125-129.

[12] 彭子欣, 杨欣, 李莹, 等. 我国熟制坚果与籽类食品中霉菌及其毒素污染状况研究 [J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(10): 1460-1467.

[13] Burkin A A, Kononenko G P. Enzyme immunassay of alternariol for the assessment of risk of agricultural products contamination[J]. Applied Biochemistry & Microbiology, 2011, 47(1): 72-76.

[14] Matysikl G, Giryn H. Gradient thin-layer chromatography and densitometry determination of *Alternaria* mycotoxins[J]. Chromatographia, 1996, 42(9-10): 555-558.

[15] Harvan D J, Pero R W. Gas chromatographic analysis of the *Alternaria metabolite*, tenuazonic acid[J]. Journal of Chromatography A, 1974, 101(1): 222-224.

[16] Scott P M, Weber D, Kanhere S R. Gas chromatography-mass spectrometry of *Alternaria* mycotoxins[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 765(2): 255-263.

[17] Charalampos K, Myresiotis, Stefanos T, et al. Determination of mycotoxins in pomegranate fruits and juices using a QuEChERS-based method[J]. Food Chemistry, 2015, 182: 81-88.

[18] 陈月萌, 李建华, 张静, 等. 高效液相色谱–荧光检测法同时测定水果中的 3 种链格孢霉菌素 [J]. 分析实验室, 2012, 31(6): 70-73.

[19] 王权帅, 孙卫明, 刘伟, 等. QuEChERS–超高效液相色谱–串联质谱法测定小麦粉中 4 种交链孢霉菌素 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2195-2201.

[20] 蔡琛, 程先先, 吴学森. 固相萃取–同位素稀释液相色谱–串联质谱法测定橄榄油中 4 种交链孢霉毒素含量及其分布状况 [J]. 中国食物与营养, 2023, 29(2): 15-19.

[21] 王远, 邢丽杰, 李先义, 等. UPLC-MS/MS 法测定番茄酱中 5 种链格孢霉毒素 [J]. 食品工业, 2021, 42(7): 323-327.

[22] Frenich A G, González R R, Gómez-Pérez M L, et al. Multi-mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS-based extraction procedure and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(28): 4349-4356.

[23] Logrieco A, Moretti A, Solfrizzo M. *Alternaria* toxins and plant diseases: an overview of origin, occurrence and risks[J]. World Mycotoxin Journal, 2009, 2(2): 1145.

[24] 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.

[25] Wang Y J , Nie J Y, Zhen Y , et al. Multi-mycotoxin exposure and risk assessments for Chinese consumption of nuts and dried fruits[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2018, 17(7): 1676-1690.

[26] Zhou J, Zhang D, Chen X, et al. Investigation on the occurrence and contamination of multi-mycotoxin in chestnut and jujube (red date)[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1659: 462486.