

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定番茄酱中 18种真菌毒素

韦迪哲, 王 蒙, 王 瑶, 姜 楠, 姜东梅, 吕晓玲, 冯晓元*

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘 要: **目的** 建立同时检测番茄酱中 18 种真菌毒素的超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析方法。**方法** 样品经 80%乙腈溶液提取后, 通过自制固相萃取柱排除杂质干扰, 流出液经氮吹至近干后, 采用 Acquity CORTECS UPLC C₁₈ 色谱柱分离, 用 1 mmol/L 乙酸铵-甲醇作为流动相进行梯度洗脱, 电喷雾正负离子模式电离, 多反应监测模式检测, 基质校准外标法定量。**结果** 18 种毒素在各自浓度范围内呈现良好线性关系($r^2>0.99$); 在 3 个不同添加水平下的平均加标回收率均在 77.1%~105.4%之间, 相对标准偏差为 0.48%~6.98%。利用本实验建立的方法对 40 份番茄酱样品进行检测, 共有 35 份番茄酱样品呈阳性, 检出 6 种真菌毒素。**结论** 该方法灵敏度高, 操作简单, 快速可靠, 重复性好, 可满足对番茄酱中 18 种真菌毒素检测的要求。

关键词: 真菌毒素; 超高效液相色谱-串联质谱法; 番茄酱; 快速检测

Simultaneous determination of 18 kinds of mycotoxins in tomato paste by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WEI Di-Zhe, WANG Meng, WANG Yao, JIANG Nan, JIANG Dong-Mei, LV Xiao-Ling, FENG Xiao-Yuan*

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing (BRCAT), Risk Assessment Laboratory for Agro-products of the Ministry of Agriculture (Beijing), Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid and accurate method for simultaneous determination of 18 kinds of mycotoxins in tomato paste by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with 80% acetonitrile solution, cleaned up on a homemade SPE column and blown to nearly dry by nitrogen, separated by an Acquity CORTECS UPLC C₁₈ column with a mixture of 1 mmol/L ammonium acetate and methanol as mobile phase for gradient elution. The mass spectrometry was operated in electrospray ionization+, electrospray ionization- modes and multiple reaction monitoring mode. The samples were quantified with the external matrix matched standard calibration. **Results** The proposed method showed good linear relationships with the correlation coefficients above 0.99. The recoveries spiked at 3 levels were ranged from 77.1%

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP2017013)、北京市农林科学院青年基金项目(QNJJ201518)、北京农业质量标准与检测技术研究中心开放课题(ZBZXKFKT201512)

Fund: Supported by National Agricultural Products Quality and Safety Risk Assessment of Major Projects (GJFP2017013) and Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences Youth (QNJJ201518) and the Open Project of Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing (ZBZXKFKT201512)

***通讯作者:** 冯晓元, 研究员, 博士, 主要研究方向为果品质量与安全。E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

***Corresponding author:** FENG Xiao-Yuan, Professor, Ph.D, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing (BRCAT), Risk Assessment Laboratory for Agro-products of the Ministry of Agriculture (Beijing), Beijing 100097, China. E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

to 105.4% with RSDs of 0.48%~6.98%. Based on the experiment, a total of 35 samples of tomato paste were positive in 40 samples, and 6 kinds of fungus toxin were checked out. **Conclusion** The method is sensitive, simple, rapid, reliable, and repeatable, which can meet the requirements for detection of 18 kinds of mycotoxins in tomato paste.

KEY WORDS: mycotoxins; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; tomato paste; rapid detection

1 引言

番茄酱作为常用的烹饪作料、调味品及深加工原料,是我国主要的果蔬加工产品。2010年,我国的番茄酱产量已居世界第一,且出口总量达102.8万吨,占世界总贸易量的35%,已经占据欧洲市场的70%^[1,2],远高于番茄其他产品的出口量和所占世界出口量的比重,番茄酱已成为中国番茄制品出口的优势产品^[3]。

加工番茄在种植过程中,由于品种抗病能力不一、生长前期干旱、后期多雨、田间湿度增大且连作和重茬地增多等原因,极易受到真菌的侵染^[4,5],例如由镰刀菌引起的番茄枯萎病等,导致果实携带大量霉菌。收获后的果实在运输及仓储过程中也同样因环境条件造成霉菌污染^[6],黄玲等^[7]在新疆番茄生长及其果实加工过程中霉菌污染的监测中发现霉菌污染包含曲霉、青霉、镰刀菌和赭曲霉等产毒真菌。这些产毒真菌不仅会影响果实的品质,还会产生真菌毒素,包括链格孢毒素(alternaria toxin),赭曲霉毒素A(ochratoxin A, OTA), T2毒素、HT-2毒素及展青霉素(patulin, PAT)^[4,5]等。其中OTA能造成细胞癌变、导致突变畸形、破坏免疫系统, PAT可通过影响细胞膜的透过性间接地引起生理呼吸异常^[8],单端孢霉烯族毒素能够通过抑制和干扰人和动物体内的蛋白质和核酸的合成破坏人畜免疫系统^[9]。

目前国内外关于番茄制品中真菌毒素的检测方法主要有酶联免疫吸附剂法(ELISA)^[10]、高效液相色谱法^[11]、高效液相色谱-质谱法^[12-16]等。Ackermann等^[10]建立了基于单克隆和多克隆的2种ELISA快速检测方法,检测限分别为(35±6.9) pg/mL和(59±16) pg/mL。金建秀等^[12]使用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定了番茄酱中的PAT,样品经Strata-X固相萃取净化处理,检出限为0.03 mg/L、定量限为0.1 mg/L,回收率在90.2%~95.6%之间。Noser等^[13]建立了一种超高效液相色谱-串联质谱法可同时检测番茄及番茄制品中细交链格孢酮酸与其他5种交链孢毒素。液相色谱-质谱法是真菌毒素检测中应用较广泛的方法,但是样品前处理操作繁琐。如利用常规的固相萃取柱需经过淋洗、洗脱等步骤,难以满足大批量样品的快速检测。本研究直接将样品提取液自然通过自制的SPE固相萃取柱,并收集、浓缩,实现了一步净化,且批处理样品间重现性好,操作简便,适用于同时检测番茄酱中18种真菌毒素的定量分析。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

番茄酱样品购买于北京各大超市、网店及快餐店。

18种毒素标准品:赭曲霉毒素A(ochratoxinA, OTA)、赭曲霉毒素B(ochratoxinB, OTB)、T-2毒素(T-2 toxin, T-2)、HT-2毒素(HT-2 toxin, HT-2)、新茄病镰刀菌烯醇(neo-solaniol, NEO)、二乙酰蕈草镰刀菌烯醇-蛇形毒素(diacetoxyscirpenol, DAS)、3-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-acetyl deoxynivalenol, 3-AcDON)、15-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-acetyl deoxynivalenol, 15-AcDON)、镰刀菌烯酮(fusarenon-X, Fus-X)、展青霉素(patulin, PAT)、桔青霉素(citrinin, CIT)、霉酚酸(mycophenolic acid, MPA)、青霉酸(penicillic acid, PA)、交链孢酚(AOH)、交链孢酚单甲醚(AME)、交链孢菌酮酸(TEA)、交链孢烯(ALT)、腾毒素(tentoxin, TEN)(均为粉末状固体,购自美国Romer公司);乙腈、柠檬酸、甲醇、乙酸铵(均为色谱纯,美国Fisher公司)。

固相萃取空柱管、亲水亲脂固相萃取填料(hydrophilic-lipophilic balanced, HLB, 粒度40~60 μm)、阳离子交换色谱填料(mixed-mode cationic exchange, MCX, 粒度40~60 μm),购自北京广普达公司。

2.2 仪器与设备

AcquityTM超高效液相色谱仪-Xevo TQ-S串联质谱仪(美国Waters公司);N-EVAP-112氮吹仪(美国Organomation公司);3-30k台式高速离心机(德国Sigma公司);Milli-Q A10超纯水器(美国Millipore公司);VORTEX-BE1涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 混合标准溶液的配制

18种毒素标准储备溶液:分别称取1 mg各毒素粉末标准品,用乙腈溶解后,定容至10 mL容量瓶中,配制成浓度为100 μg/mL的标准储备液,密封冷冻储存于-20℃冰箱中。

18种毒素混合工作液:分别准确移取1 mL浓度为1 μg/mL的OTA、OTB、AME、MPA置于10 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度线,制备A组混合液,其中OTA、OTB、AME、MPA浓度为0.1 μg/mL;按照相同步骤进行操作,把10 μg/mL的T-2、ALT、TEN、CIT制备成B组混合液,浓

度为 1 μg/mL, 把 50 μg/mL 的 AOH、PA、HT-2、Fus-X、3-AcDON、15-AcDON、TEA 制备成 C 组混合液, 浓度为 5 μg/mL, 把 100 μg/mL 的 PAT、DAS 制备成 D 组混合液, 浓度为 10 μg/mL。NEO 稀释至 50 μg/mL。

分别准确移取 A 组混合液、B 组混合液、C 组混合液、D 组混合液和 50 μg/mL NEO 标品各 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度线, 制备 18 种毒素混合工作液, 其中 OTA、OTB、AME、MPA 浓度为 0.01 μg/mL, T-2、ALT、TEN、CIT 浓度为 0.1 μg/mL, AOH、PA、HT-2、Fus-X、3-AcDON、15-AcDON、TEA 浓度为 0.5 μg/mL, PAT、DAS 浓度为 1 μg/mL, NEO 浓度为 5 μg/mL。

2.3.2 样品处理

参考王蒙等^[17]方法, 称取番茄酱样品 5 g(精确至 0.01 g), 置于 50 mL 具塞离心管中; 加入含 1%(V/V)柠檬酸的乙腈/水(80:20, V/V)提取液 25 mL, 涡旋震荡混匀, 150 r/min 常温振荡提取 30 min 后, 10000 r/min 离心 10 min, 吸取 4 mL 上清液转移至 SPE 柱, 自然通过 SPE 柱, 收集流出液, 于 60 °C 下氮吹至近干, 残渣用乙腈/水溶液(30:70, V/V)复溶, 混匀后过 0.22 μm 微孔滤膜, 供超高效液相色谱-串联质谱仪(ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定。

按照上述方法测试后的样品, 如果未检测到 18 种真菌毒素将作为空白样品用于回收率试验和制备基质校正溶液。在进行加标试验时, 取适量稀释后的标准溶液加入到空白样品中, 充分混合后进行后续处理。

2.3.3 仪器条件

色谱柱为 Acquity CORTECS UPLC C₁₈(100 mm × 2.1 mm, 1.6 μm); 柱温为 40 °C; 进样体积为 5 μL; 流动相 A 为 1 mmol/L 乙酸铵, 流动相 B 为甲醇; 梯度洗脱条件: 初始流动相 A 为 95%, 保持 0.5 min, 然后在 6.5 min 内线性降至 10%, 保持 0.5 min, 随后在 0.1 min 内升至 95%, 再保持 1.4 min; 流速 0.3 mL/min; 总运行时间 9 min。

质谱条件: 离子源模式: 正负离子模式(electrospray ionization+ (ESI+), electrospray ionization- (ESI-)); 毛细管电压: 2.5 kv(ESI+)和-1.5 kv(ESI-); 气化温度: 400 °C; 去溶剂气流速: 800 L/h; 其余参数通过仪器自动调谐至最优, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 18 种真菌毒素的 MRM 参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 色谱条件的优化

在流动相的选择上, 加入少量盐有助于抑制极性待测物的解离, 增大其在反相色谱中的保留, 减小色谱峰的拖尾现象, 改善峰形。加入一定的酸, 可改变流动相的酸价度, 同样起到抑制极性待测物解离的作用, 但加入少量的甲酸后会降低镰刀菌毒素的响应值。因此选取甲醇和 1 mmol/L 乙酸铵作为流动相, 采用梯度洗脱, 增强水平离子信号值, 使 18 种真菌毒素可以达到分离, 且均能获得较好的峰型。

表 1 18 种真菌毒素的质谱参数
Table 1 MRM parameters for 18 kinds of mycotoxins

真菌毒素	离子源模式	保留时间(min)	母离子 (<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)	碰撞电压(V)	定性离子(<i>m/z</i>)	碰撞电压(V)	锥孔电压
PA	ESI+	2.85	171.1	125.0	12	153.0	7	30
AOH	ESI-	5.75	257.0	147.0	28	212.7	32	40
MPA	ESI+	5.09	321.0	207.0	24	159.0	30	30
15-AcDON	ESI+	4.25	339.2	261.1	10	137.0	20	30
3-AcDON	ESI+	4.24	339.2	231.1	12	203.0	14	30
FUS-X	ESI+	3.55	355.2	247.1	15	229.1	10	30
DAS	ESI+	5.24	367.2	307.2	10	289.1	10	30
OTB	ESI+	5.01	370.2	205.1	22	187.1	36	30
NEO	ESI+	3.72	383.1	245.0	10	305.1	10	55
HT-2	ESI+	5.88	442.2	263.1	20	401.0	20	30
T-2	ESI+	6.27	484.2	305.1	8	245.1	9	30
AME	ESI-	6.85	271.0	256.0	35	213.0	20	32
TeA	ESI+	2.45	198.2	125.0	18	139.0	20	22
ALT	ESI+	5.09	293.1	257.0	14	239.1	20	16
TEN	ESI-	6.03	413.2	141.0	24	271.1	17	30
PAT	ESI-	2.11	153.0	108.9	7	81.0	11	16
OTA	ESI+	5.59	404.1	239.1	26	358.2	20	24
CIT	ESI+	5.08	251.2	205.2	24	191.1	26	22

3.2 方法评价

3.2.1 线性范围与定量限

样品检测过程中基质效应是影响检测结果的重要因素之一, 为了避免基质效应带来的影响, 本实验采取基质校正曲线来进行准确定量。取 18 种毒素混合储备液, 以 2.3.2 样品检测中未检出毒素的空白番茄酱样品提取液作为基质溶液, 稀释为 7 个浓度水平溶液, 制备基质校正曲线。其中 OTA、OTB、AME、MPA: 0.1、0.2、0.5、1、2.5、5、10 ng/mL; T-2、ALT、TEN、CIT: 1、2、5、10、25、50、100 ng/mL; AOH、PA、HT-2、Fus-X、3-AcDON、15-AcDON、TEA: 5、10、25、50、125、250、500 ng/mL; PAT、DAS: 10、20、50、100、250、500、1000 ng/mL; NEO: 50、100、125、250、500、1250、2500 ng/mL。分别以峰面积(Y)对质量浓度(X)作为工作曲线, 结果显示, 18 种真菌毒素的线性关系良好, 相关系数为 0.9932~0.9999。以 10 倍信噪比(S/N)计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 18 种真菌毒素的定量限为 0.1~50 $\mu\text{g/kg}$ (表 2)。由结果可知, 方法的精密度高、检出限低, 能满足样品中真菌毒素检测的需要。

3.2.2 加标回收率和精密度实验

取 2.3.2 中未检出毒素的空白番茄酱样品, 按照低、中、高 3 个水平分别添加 18 种真菌毒素的混合工作液, 每个添加水平重复测定 5 次。该方法测定番茄酱中 18 种真菌

毒素的平均回收率均在 77.1%~105.4%之间, 相对标准偏差为 0.48%~6.98%(表 3), 结果表明, 本方法对番茄酱中不同含量的 18 种真菌毒素的测定均具有较高的回收率和精密度。

3.3 实际样品检测分析

番茄酱样品采自北京各大超市和快餐店, 共采集 40 份, 覆盖了市售的主要品牌, 其中部分样品为进口品牌样品。利用本实验建立的方法, 对样品进行检测, 结果表明, 35 份番茄酱样品呈阳性, 共检出 6 种毒素, 其中 TEA 检出率最高, 含量在 17~341.9 $\mu\text{g/kg}$ 之间, AOH、ALT、Fus-X、DAS、AME 的含量在 0.4~24.5 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 其余 12 种真菌毒素均未检出(表 4)。

4 结 论

利用超高效液相色谱-串联质谱法结合自制固相萃取柱, 建立了同时测定番茄酱中 18 种真菌毒素的快速检测方法, 平均回收率均在 77.1%~105.4%之间, 相对标准偏差为 0.48%~6.98%, 定量限为 0.1~50 $\mu\text{g/kg}$ 。与目前测定真菌毒素使用最为普遍的固相萃取柱相比, 该方法操作简便、快速高效, 具有较高灵敏度和良好的精密度, 并且大幅度地降低了使用成本, 非常适合推广应用于番茄制品中真菌毒素的检测分析。

表 2 番茄酱中 18 种真菌毒素的线性范围、相关系数(r^2)和定量限
Table 2 Liner ranges, correlation coefficients (r^2) and limits of quantitation (LOQs) for 18 kinds of mycotoxins

真菌毒素	线性范围(ng/mL)	线性方程	r^2	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
OTA	0.1~10	$Y=4107.1X-200.359$	0.9963	0.1
OTB	0.1~10	$Y=6596.08X-299.765$	0.9964	0.1
AME	0.1~10	$Y=16768.9X-360.289$	0.9990	0.1
MPA	0.1~10	$Y=1573.07X-9.35443$	0.9986	0.1
T-2	1~100	$Y=1254.38X+432.72$	0.9978	1.0
ALT	1~100	$Y=8197.61X-58.3587$	0.9980	1.0
TEN	1~100	$Y=7393.09X-23.9004$	0.9996	1.0
CIT	1~100	$Y=1306.77X-118.078$	0.9992	1.0
AOH	5~500	$Y=2116.27X-125.387$	0.9993	5.0
PA	5~500	$Y=9345.36X-520.337$	0.9980	5.0
HT-2	5~500	$Y=2958.77X+16.2367$	0.9995	5.0
Fus-X	5~500	$Y=4329.96X-86.9432$	0.9990	5.0
3-AcDON	5~500	$Y=20677.7X+39.835$	0.9999	5.0
15-AcDON	5~500	$Y=16210.1X+186.195$	0.9998	5.0
TEA	5~500	$Y=6731.32X+1874.67$	0.9939	5.0
PAT	10~1000	$Y=3895.95X+211.693$	0.9932	10
DAS	10~1000	$Y=2291.07X+84.279$	0.9996	10
NEO	50~2500	$Y=586.969X-45.7825$	0.9971	50

表 3 番茄酱中 18 种真菌毒素的添加回收率和精密度($n=5$)
Table 3 Recovery rates and precisions for 18 kinds of mycotoxins in tomato paste ($n=5$)

真菌毒素	添加水平/(ng/g)	番茄酱	
		平均回收率/%	RSD/%
OTA	0.1	87.4	2.67
	0.2	101.0	3.94
	1	100.5	1.97
OTB	0.1	89.2	3.65
	0.2	101.2	4.94
	1	89.6	2.37
AME	0.1	86.9	6.11
	0.2	104.0	2.02
	1	93.2	1.29
MPA	0.1	88.8	0.72
	0.2	83.7	1.33
	1	98.4	2.66
T-2	1	91.6	1.78
	2	105.0	0.91
	10	95.0	1.56
ALT	1	82.1	1.55
	2	104.4	4.23
	10	94.2	2.03
TEN	1	93.1	1.06
	2	102.2	0.91
	10	96.4	1.32
CIT	1	78.5	3.96
	2	87.6	5.97
	10	89.6	1.34
AOH	5	89.4	2.37
	10	99.3	4.70
	50	98.3	2.52
PA	5	85.5	1.14
	10	88.2	2.54
	50	97.8	3.74
HT-2	5	82.5	3.09
	10	97.1	2.65
	50	92.2	2.84
Fus-X	5	83.1	1.79
	10	80.2	6.26
	50	89.9	2.83
3-AcDON	5	88.1	0.48
	10	98.3	3.45
	50	90.5	1.95
15-AcDON	5	87.1	2.68
	10	100.9	6.98
	50	92.8	1.68
TEA	5	84.3	2.60
	10	105.4	4.51
	50	91.9	2.56
PAT	10	77.1	3.03
	20	86.8	3.11
	100	85.4	1.32
DAS	10	79.8	2.66
	20	105.1	3.38
	100	88.0	2.33
NEO	50	77.6	1.91
	100	93.5	6.13
	500	84.1	4.20

表 4 实际番茄酱品检测结果($n=5$)
Table 4 Determination results of real tomato paste ($n=5$)

真菌毒素	阳性检出率(%)	毒素检出值($\mu\text{g/kg}$)		
		最大值	最小值	平均值
TEA	85	341.9	17	101.8
AOH	42.5	10.2	2.5	4.6
ALT	2.5	1.2	1.2	1.2
FuX	2.5	24.5	24.5	24.5
DAS	2.5	11.2	11.2	11.2
AME	62.5	6.5	0.4	1.4

参考文献

[1] 张姝, 韩一军, 王岫嵩. 中国番茄制品出口下滑原因及对策分析[J]. 中国蔬菜, 2015, 4: 1–6.
Zhang Z, Han YJ, Wang YS. Analysis on the reasons and countermeasures for the decline of tomato products export in China [J]. China Veget, 2015, 4: 1–6.

[2] 周清杰, 王雪坤, 尹俊伟. 我国番茄酱加工业的发展与演进[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(3): 64–68.
Zhou QJ, Wang XK, Yin JW. Development and evolution of tomato ketchup manufacture industry in China [J]. J Food Sci Technol, 2013, 31(2): 64–68.

[3] 朱宁, 马骥. 中国番茄酱国际竞争力比较分析与提升路径[J]. 世界农业, 2014, 6: 138–142.
Zhu N, Ma J. Comparative analysis of international competitiveness of tomato paste in China and its improvement [J]. World Agric, 2014, 6: 138–142.

[4] 张新宇, 向本春, 黄家风. 新疆加工番茄病毒病害的调查[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(18): 5477–5478.
Zhang XY, Xiang BC, Huang JF. Investigation on the virus disease in processed tomato in Xinjiang [J]. J Anhui Agric Sci, 2007, 35(18): 5477–5478.

[5] 雷玉明, 刘晓刚. 甘肃加工型番茄叶果真菌病原鉴定及主要病害[J]. 中国园艺文摘, 2014, (7): 39–41, 158.
Lei YM, Liu XG. Pathogen identification of fungus and the study on the main diseases in processing tomatoes in Gansu province [J]. China Horticult Abstracts, 2014, (7): 39–41, 158.

[6] Vazquez MJ, Alonso JL, Do Minguez H. Xylooligosaccharides: manufacture and applications [J]. Trends Food Sci Technol, 2000, (1): 387–393.

[7] 黄玲, 蒋刚强, 王帅, 等. 新疆番茄生长及其果实加工过程中霉菌污染的监测[J]. 新疆农业科学, 2011, 48(8): 1458–1464.
Huang L, Jiang GQ, Wang S. Inspecting mold contamination during the tomato growth and processing in Xinjiang [J]. Xinjiang Agric Sci, 2011, 48(8): 1458–1464.

[8] Rocha O, Ansari K, Doohan FM. Effects of trichothecene mycotoxins on eukaryotic cells a review [J]. Food Addit Contam, 2005, 22(4): 369–378.

[9] Meneely JP, Ricci F, Van-egmond HP, et al. Current methods of analysis for the determination of trichothecene mycotoxins in food [J]. Trends Anal Chem, 2011, 30(2): 192–203.

- [10] Ackermann Y, Curtui V, Dietrich R, *et al.* Widespread occurrence of low levels of alternariol in apple and tomato products as determined by comparative immunochemical assessment using monoclonal and polyclonal antibodies [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(12): 6360–6368.
- [11] Motta SD, Valente Soares LM. Survey of Brazilian tomato products for alternariol, alternariol, monomethyl ether, tenuazonic acid and cyclopiazonic acid [J]. *Food Addit Contam*, 2001, 18(7): 630–634.
- [12] 金建秀, 张军, 杜平. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定番茄酱中棒曲霉素[J]. *中国调味品*, 2012, 37(7): 77–79, 108.
- Jin JX, Zhang J, Du P. Determination of patulin by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in tomato sauce [J]. *China Condiment*, 2012, 37(7): 77–79, 108.
- [13] Noser J, Schneider P, Rother M, *et al.* Determination of six *Alternaria* toxins with UPLC-MS/MS and their occurrence in tomatoes and tomato products from the Swiss market [J]. *Mycotoxin Res*, 2011, 27(4): 265–271.
- [14] 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*, 2015, 32(1): 1–12.
- [15] Zhao K, Shao B, Yang D, *et al.* Natural occurrence of four *Alternaria* mycotoxins in tomato- and citrus-based foods in China [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 63(1): 343–348.
- [16] Lopez P, Venema D, Rijk TD, *et al.* Occurrence of *Alternaria* toxins in food products in the netherlands [J]. *Food Control*, 2016, 60: 196–204.
- [17] 王蒙, 姜楠, 韦迪哲, 等. 自制固相萃取柱-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中的 8 种真菌毒素[J]. *食品科学*, 2016, 37(10): 213–218.
- Wang M, Jiang N, Wei DZ, *et al.* A solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of 8 mycotoxins in fruits and vegetables [J]. *Food Sci*, 2016, 37(10): 213–218.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



韦迪哲, 主要研究方向为农产品质量安全与标准。

E-mail: weidz2015@126.com



冯晓元, 研究员, 博士, 主要研究方向为果品质量与安全。

E-mail: fengxiaoYuan2014@126.com