

# 食品中链格孢霉毒素污染现状及 检测技术研究进展

Pollution status and research progress on the detection technology  
of *Alternaria* mycotoxins in foods

王霞 丰东升 童金蓉 高猛峰 张维谊

WANG Xia FENG Dong-sheng TONG Jin-rong GAO Meng-feng ZHANG Wei-yi

(上海市农产品质量安全中心,上海 201708)

(Shanghai Center of Agri-products Quality and Safety, Shanghai 201708, China)

**摘要:**链格孢霉毒素是由链格孢霉属(*Alternaria* species)产生的次级代谢产物,具有致突变、致癌、致畸等多种毒性。文章概述了水果、蔬菜、谷物及其制品中链格孢霉毒素的污染现状,综述了链格孢霉毒素检测方法的研究现状,并展望了链格孢霉毒素检测技术今后的研究方向。

**关键词:**链格孢霉菌;链格孢霉毒素;污染现状;检测技术;食品

**Abstract:** *Alternaria* mycotoxins are the secondary metabolites of *Alternaria* species, which have obvious toxicity (mutagenicity, teratogenicity and carcinogenicity, etc) to humans and animals. Alternariol (AOH), alternariol monomethyl ether (AME), alternuene (ALT), tenuazonic acid (TeA) and tenoxin (TEN) are the most studied at present. *Alternaria* mycotoxins was reported in apples, orange, tomatoes, corns and other agricultural products. Eating these foods contaminated by *Alternaria* mycotoxins will cause serious harm to human health. In this paper, the pollution status and the detection technology of *Alternaria* mycotoxins were summarized, and the future research direction of *Alternaria* mycotoxins was prospected. The purpose was to provide references for the risk assessment, detection and prevention of *Alternaria* mycotoxins in foods.

**Keywords:** *Alternaria*; *Alternaria* mycotoxins; pollution status; detection technology; food

链格孢霉毒素(*Alternaria* mycotoxins)是由链格孢

霉菌属(*Alternaria* species)产生的一类具有致突变、致癌、致畸、致死、细胞毒性、基因毒性、胚胎毒性等多种毒性的次级代谢产物<sup>[1]</sup>。目前,已知的具有明显毒性的链格孢霉毒素有 70 多种,从食物中检出的主要有交链孢酚(AOH)、AAL 毒素(AAL-toxin)、交链孢酚单甲醚(AME)、交链孢毒素(ATXs)、细交链孢菌酮酸(TeA)、腾毒素(TEN)和交链孢烯(ALT)等<sup>[2-3]</sup>。其中,AOH、AME、TeA、TEN、ALT 是目前受关注最多的 5 种毒素。水果、蔬菜和谷物在种植、运输或贮藏过程中,如果受到链格孢霉菌的污染,容易发生腐烂、霉变,继而产生并累积链格孢霉毒素,危及人体健康<sup>[4]</sup>。

链格孢霉毒素近年逐渐成为科研工作者的关注对象,但目前国内外关于链格孢霉毒素的毒理学研究及人群暴露的数据十分有限。欧盟仅给出了 4 种链格孢霉毒素的毒理学关注阈值,AOH 和 AME 为 2.5 ng/(kg BW·d),TeA 和 TEN 为 1 500 ng/(kg BW·d)<sup>[5]</sup>。德国巴伐利亚健康和食品安全管理局制定了全球第一个链格孢霉毒素的限量标准,规定高粱、小米为主的婴儿食品中 TeA 的限量为 500 μg/kg<sup>[6]</sup>。目前中国仅发布了出口水果、蔬菜中 5 种链格孢霉毒素含量的测定方法(SN/T 4259—2015),而食品中相关限量标准尚未制定。因此,开展食品中链格孢霉毒素的检测技术研究及风险评估,具有重要的意义。

郭诗曼等<sup>[1]</sup>重点对 4 种链格孢霉毒素的毒理性质进行概述,简单介绍了链格孢霉毒素的污染现状和检测方法。文章在此基础上,对食品中链格孢霉毒素的污染现状以及检测技术进行概述,旨在为链格孢霉毒素的测定、风险评估和防治等方面提供参考。

## 1 链格孢霉毒素的污染现状

链格孢霉菌是一种丝状真菌,普遍存在于环境中,低

**基金项目:**上海市“科技创新行动计划”农业领域项目(编号:21N31900600)

**作者简介:**王霞,女,上海市农产品质量安全中心畜牧师,硕士。

**通信作者:**张维谊(1979—),女,上海市农产品质量安全中心研究员,硕士。E-mail: zhangharewei@163.com

**收稿日期:**2022-07-13 **改回日期:**2022-12-09

温环境下,容易导致水果、蔬菜等农产品腐烂变质产生毒素,常见于谷物、水果及蔬菜中<sup>[7-9]</sup>。随着世界各国对链格孢霉毒素污染情况的研究,柑橘、番茄、小麦、苹果汁等多种产品中检出链格孢霉毒素,其中 TeA 检出率最高,其次是 AOH 和 AME。

### 1.1 水果及其制品污染情况

水果在生长、采收、贮藏、运输等过程中,易受到霉菌污染,产生链格孢霉毒素。水果经加工成制品,可产生富集效应,从而导致其制品中链格孢霉毒素含量比水果中更高。

目前,关于水果及其制品受链格孢霉毒素污染情况

多有报道,其中苹果、柑橘类及其制品报道的相对较多<sup>[10]1-11[11-13]</sup>,详见表 1。蒋黎艳<sup>[10]27-34</sup>对重庆市的 113 批次柑橘类样品开展了 5 种链格孢霉毒素(TeA、TEN、AME、AOH 和 ALT)的监测与分析。结果发现,至少检出 1 种链格孢霉毒素的样品占比 38.9%,其中 TEN 检出率最高,达 15.93%;5 种毒素含量在 2.11~66.55  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其中 TeA 的含量最高,达 66.55  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。张子庚等<sup>[11]</sup>测定了芒果样品中 AME、ALT、TeA、AOH、TEN 等链格孢霉毒素的含量,结果发现,TeA 的含量最高,检出值在 35.61~88.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,AME、AOH、TEN 检出值在 2.68~22.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 1 水果及其制品样品中链格孢霉毒素的监测结果

Table 1 Monitoring results of *Alternaria* mycotoxins in fruits and their processed products

样品名称	检出项目	样本量/批	检出量/批	检出率/%	检出值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	文献
宽皮柑橘	AME、ALT、TeA、TEN、AOH	43	15	34.9	2.24~66.55	
橙类	AME、ALT、TeA、TEN	36	16	44.4	2.14~14.67	
柠檬	TEN、AOH	18	6	33.3	4.75~23.67	[10] <sup>32</sup>
柚类	ALT、TeA	8	2	25.0	2.11~2.40	
金桔	TEN、AME	8	5	62.5	2.48~10.60	
	AOH	15	8	53.3	0.06~9.19	
苹果汁	AME	15	7	46.7	0.02~1.08	[12]
	TeA	15	6	40.0	2.35~51.76	
	AOH				0.28~3.70	
苹果汁	AME	41	7	17.1	0.60~0.81	
	TeA				11.90~20.60	
	TEN				2.20~3.20	[13]
苹果醋	AME	34	1	2.9	1.77	
	TeA				14.50	
苹果酱	AME	14	3	21.4	1.17~4.42	
	TEN				10.10	

### 1.2 蔬菜及其制品中污染情况

蔬菜在生产、贮藏或运输过程中也可能产生链格孢霉毒素。目前,受链格孢霉毒素污染报道最多的是番茄及其制品(如表 2 所示),且 TeA 检出率最高,其次是 AOH 和 AME。

链格孢霉菌是污染番茄的最常见霉菌之一,在适宜条件下尤其是雨水充足、温度较高时,易引起番茄霉变,造成链格孢霉毒素污染<sup>[14]69</sup>。Noser 等<sup>[15]</sup>对瑞士市售的 85 份番茄制品进行了 5 种毒素含量的测定。结果发现,TeA 的检出率(95.3%)和含量(790  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )最高;AOH、AME、TEN 及 ALT 检出率分别为 30.6%,30.6%,10.6%,2.4%,最高检出值分别为 33,9,3,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。赵凯<sup>[14]69-74</sup>和周贻兵等<sup>[16]</sup>比较了新鲜番茄、番茄酱及霉变番茄中链格孢霉毒素含量情况。结果发现,新鲜番茄样品中未检出链格孢霉毒素;而番茄酱和霉变的番茄样品

中检出不同浓度的链格孢霉毒素,且随着霉变面积的增大,含量升高,进而证明了番茄在生产、贮藏或运输过程中受到链格孢霉菌污染产生毒素,详见表 2。

### 1.3 谷物及其制品污染情况

链格孢霉菌普遍存在于各种谷物中,且分布广泛。目前,谷物及其制品中受链格孢霉毒素污染最为普遍的是小麦及小麦粉制品(包括小麦粉、挂面等)。赵凯<sup>[14]57-66</sup>还对北京、山东、河南、吉林和安徽 5 个地区的 323 份小麦中的 TeA、AOH、AME 及 TEN 的污染情况进行检测分析。结果发现,TeA 含量高达 520.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,AOH、AME 及 TEN 含量分别为 30.2,3.8,27.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。陈蓓等<sup>[17]</sup>对江苏 12 个地区 105 份小麦粉样品进行 4 种链格孢霉毒素检测。结果发现,4 种毒素均有检出,其中 TeA、AOH、TEN 检出率均为 100%,TeA 检出值最高,TEN 次之。

谷物及其制品中检出率最高的链格孢霉毒素是

TeA,其次是 AME 和 TEN, AOH 检出率最低。不同谷物及其制品中链格孢霉毒素的监测情况详见表 3。由

表 1~表 3 可知,谷物及其制品中检出率和污染水平明显高于水果、蔬菜及其制品。

表 2 番茄及其制品中链格孢霉毒素的监测结果

Table 2 Monitoring results of *Alternaria* mycotoxins in tomatoes and tomato products

样品名称	检出项目	样本量/批	检出量/批	检出率/%	检出值/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	文献
番茄酱	TeA	31	31	100.0	10.20~1 787.00	[14] <sup>69</sup>
	AOH	31	14	45.2	2.50~300.00	
	TEN	31	26	83.9	1.53~158.00	
	AME	31	28	90.3	0.32~38.00	
番茄制品	TeA	85	81	95.3	2.00~790.00	[15]
	AOH	85	26	30.6	4.00~33.00	
	AME	85	26	30.6	1.00~9.00	
	TEN	85	9	10.6	1.00~3.00	
	ALT	85	2	2.4	2.00	
番茄(霉变)	TeA	8	5	62.5	25.50~132.60	[16]
	AOH	8	3	37.5	6.13~18.70	
	AME	8	4	50.0	7.32~12.60	
	TEN	8	1	12.5	4.21	

表 3 谷物及其制品中链格孢霉毒素的监测结果

Table 3 Monitoring results of *Alternaria* mycotoxins in grains and its products

样品名称	检出项目	样本量/批	检出量/批	检出率/%	检出浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	文献
小麦粉	TeA	181	180	99.4	1.76~520.00	[14] <sup>57-66</sup>
	AOH	181	11	6.1	16.00~98.70	
	AME	181	165	91.2	0.32~61.80	
	TEN	181	176	97.2	2.72~129.00	
挂面	TeA	52	50	96.2	4.86~158.00	
	AOH	52	3	5.8	9.59~11.80	
	AME	52	32	61.5	0.18~4.10	
	TEN	52	42	80.8	2.25~32.30	
小麦粉	TeA	105	105	100.0	5.90~173.50	[17]
	AOH	105	105	100.0	1.40~4.70	
	TEN	105	105	100.0	1.40~15.50	
	AME	105	93	88.6	0.20~8.20	
小麦及制品	TeA	41	40	97.6	12.80~610.00	[18]
	TEN	41	27	65.9	5.80~50.00	
	AME	41	29	70.7	4.40~37.00	
大米	TeA	31	22	71.0	2.02~125.00	[19]
	TEN	31	11	35.5	4.30~18.50	
	AOH	31	6	19.4	1.97~3.20	
燕麦片	TeA	16	5	31.3	2.31~45.00	
玉米	TeA	47	11	23.4	1.24~32.51	[20]
	AOH	47	5	10.6	1.24~8.14	
	TEN	47	2	4.3	1.02~1.05	
	AME	47	30	63.8	0.12~6.70	

## 2 检测技术研究现状

目前,链格孢霉毒素的检测主要有酶联免疫吸附法、薄层色谱法、气相色谱法、气相色谱—串联质谱法、液相色谱法和液相色谱—串联质谱法等。

### 2.1 酶联免疫吸附法

酶联免疫吸附法(ELISA)是将抗原抗体的特异性反应与酶对底物的高效催化作用结合起来,具有特异性强、灵敏度高的特点,已被应用于 AOH、AME 和 TeA 等毒素检测<sup>[21-22]</sup>。韩绍印等<sup>[23]</sup>将 AME 与牛血清蛋白结合免疫家兔,制备了高效的 AME 抗体,建立了测定 AME 的酶联免疫吸附方法,并用该法分别对林县和商丘的 64 份谷物(32 份玉米、32 份小麦)中的 AME 进行检测。结果发现,两个区域的谷物样品中 AME 阳性率分别为 40.3% 和 23.4%,该结果与粮食中链格孢霉毒素的污染情况相符合。钟红等<sup>[24]</sup>通过衍生化制备成半抗原,再以活性酯法偶联载体蛋白,获得人工抗原,并制备特异性抗体,建立了间接竞争酶联免疫吸附测定食品中 TeA 含量的快速检测方法,并研制出相应的试剂盒,其敏感性、特异性、准确度等满足真菌毒素残留分析的要求。Wang 等<sup>[25]</sup>通过合成 AOH 半抗原和制备单克隆抗体,基于同时识别 AOH 和 AME 的抗体,建立了同时检测 2 种毒素的定性和定量方法,并用于小麦中 AOH 和 AME 含量测定,其检测结果与液相色谱—串联质谱法一致。

ELISA 方法具有操作简单、小型化、快速和特异性强的特点,成为近年来有效检测真菌毒素的方法。但 ELISA 依然存在对试剂选择性高、难以同时分析多种成分、易出现假阳性结果等缺陷。

### 2.2 薄层色谱法

薄层色谱或称薄层层析(TLC),是以涂布于支持板上的支持物作为固定相,以合适的溶剂为流动相,对混合样品进行分离、鉴定和定量的一种层析分离技术<sup>[26]</sup>,该技术简便快速,也被应用于真菌毒素的检测。Matysik 等<sup>[27]</sup>采用薄层色谱法测定了山莓、西红柿、小麦等样本中 AOH 和 AME 含量。Hasan 等<sup>[28]</sup>采用氯仿—丙酮( $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{丙酮}}=97:3$ )作为溶剂体系,利用薄层色谱分析法检测西红柿中 AOH、AME 和 TeA,最低检测限为  $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

薄层色谱法虽然操作简便,对试验条件和仪器的要求不高,但是存在检出限高、展开时间长、随机性大、重复性较差的缺点,在实际使用中受到一定的限制<sup>[29]</sup>。近些年应用相对较少,逐渐被其他方法所替代。

### 2.3 化学发光法

化学发光法(CL)是近年来迅速发展的一种微量和痕量技术,依据在某个时刻下化学发光所产生的发光强度或者发光总量进行组分含量测定,具有灵敏度高、动态范围宽、仪器简单和无空白等优点<sup>[30-31]</sup>。Alberto 等<sup>[32]</sup>构

建了 Eu(III)-模板分子印迹聚合物发光传感器并成功应用于大米中 TeA 的测定分析,检测结果与液相色谱法一致。试验证明,Eu(III)-模板分子印迹聚合物发光传感器对食品中的其他霉菌毒素如 AOH、 $\beta$ -玉米烯醇几乎没有交叉识别,且该法快速、成本低,适合食品中 TeA 快速批量测定。

### 2.4 化学发光免疫法

化学发光免疫分析技术(CLIA)是在化学发光和免疫反应技术上发展起来的一种检测方法,具有灵敏度高、特异性强、线性范围宽、操作简便、自动化程度高等优点,为兽医、医学及食品分析检测和科学研究提供了一种痕量或超痕量的非同位素免疫检测手段<sup>[33-35]</sup>。

Yao 等<sup>[36]</sup>基于抗原抗体特异性反应,建立了一种测定 AOH 含量的化学发光酶免疫分析方法。该法实现了大米、玉米、面粉、苹果汁中 AOH 含量的快速检测,且灵敏度高、操作简单、反应时间短、成本低,为中国食品中 AOH 的快速检测产品的研制和推广提供了技术支持和参考。马良等<sup>[37]</sup>采用自制的 TeA 多克隆抗体,建立了以辣根过氧化物酶催化鲁米诺—过氧化氢为发光体系的间接竞争化学发光酶免疫分析方法。该法的线性范围为  $0.032\sim 0.244 \text{ ng}/\text{mL}$ ,最低检出限为  $0.010 \text{ ng}/\text{mL}$ ;在面粉、燕麦中的平均加标回收率为  $81.5\%\sim 96.1\%$ ;与液相色谱—串联质谱法结果一致。

CLIA 是目前发展和推广应用最快的免疫分析方法,灵敏度和精确度均高于酶联免疫分析和荧光免疫分析。但是,CLIA 的检测结果也会受到标记物的比活性、所采取的试剂盒质量水平、操作仪器设备是否标准、操作仪器是否处于校准的状态中、实验室所处的环境、标准品的差异等因素的影响<sup>[38]</sup>。与 ELISA 相比,CLIA 准确度更高,应用价值更大。

### 2.5 气相色谱法和气相色谱—串联质谱法

气相色谱法(GC)具有高效、灵敏的特性,尤其是气相色谱—质谱联用法(GC-MS),具有灵敏度高、定性准等特点,被应用于真菌毒素的检测领域<sup>[39]</sup>。Harvan 等<sup>[40]</sup>以三甲基硅烷乙酰胺—三甲基硅烷—吡啶( $V_{\text{三甲基硅烷乙酰胺}}:V_{\text{三甲基硅烷}}:V_{\text{吡啶}}=6:2:9$ )为衍生剂,建立一种测定 TeA 含量的气相色谱法,方法检出限为  $0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ ;Scott 等<sup>[41]</sup>建立一种同时测定苹果汁中的 AOH、AME、TeA 等气相色谱—质谱联用法。GC 及 GC-MS 因需要衍生化,存在重复性差、耗时、成本高等问题,不适合批量果蔬制品中链格孢霉毒素的测定。

### 2.6 液相色谱法和液相色谱—串联质谱法

液相色谱法(LC)具有分析速度快、灵敏度高、分离效果好等优势,多年来一直是真菌毒素类物质检测的热点。Myresiotis 等<sup>[42]</sup>采用配有 DAD 检测器的高效液相色谱仪,建立了 3 种链格孢霉毒素含量的测定方法,线性范围

为 0.05~10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 检出限低于 0.02  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 回收率在 82.0%~109.4%。该法快速、灵敏、准确, 适用于石榴及其果汁中 AOH、AME、TEN 含量的测定。Pavón 等<sup>[43]</sup>通过高效液相色谱法分析样品中 ALT、AOH 和 AME 的污染情况来评价 PCR 法鉴定链格孢霉毒素的能力, 两种方法结果基本一致。Rico-yuste 等<sup>[44]</sup>利用加压液体萃取和分子印迹固相萃取与液相色谱法相结合, 建立一种测定番茄样品中 AOH 和 AME 含量液相色谱荧光检测法, 检出限分别为 7, 15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。液相色谱法定量准确, 但是前处理复杂, 耗时且易受基质干扰。

液相色谱—串联质谱法 (LC-MS/MS) 具有灵敏度高、定性准, 且检出限低等特点, 近年来已成为食品中真菌毒素的热门检测方法, 被广泛用于真菌毒素的测定<sup>[45-47]</sup>。目前, SN/T 4259—2015 适用于出口水果蔬菜中链格孢菌毒素的测定, 测定低限为 0.01  $\text{mg}/\text{kg}$ 。该标准采用固相萃取柱, 或凝胶渗透色谱仪结合氨基固相萃取柱净化, 液相色谱—串联质谱仪测定。前处理步骤繁琐、耗时, 不适用于批量样品中链格孢霉毒素的快速检测。

De-Berardis 等<sup>[48]</sup>构建了液相色谱—串联质谱法, 用于测定意大利超市的番茄制品中 AOH、AME、TEN 和 TeA 含量。结果发现 TeA 检出率最高, 4 种毒素检出值最高达 (814±69)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Walravens 等<sup>[19]</sup>采用同位素内标法, 构建了同时测定谷物中 AOH、AME、TEN、ALT、TeA 等 6 种毒素的液相色谱—串联质谱法, 6 种毒素线性范围为 5.0~80.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 检出限为 0.67~1.63  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用该法检测市售的 31 份大米样品的污染情况, 结果发现, 大米样品中检出率从高往低依次是 TeA、TEN、AOH, TeA 检出值在 (1.90±0.12)~(113.00±12.00)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

Walravens 等<sup>[49]</sup>建立了超高效液相色谱—串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 同时测定番茄制品及果蔬汁中 AOH、AME、ALT、TEN、TeA 等 6 种毒素含量的方法, 方法定量限为 0.7~5.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 回收率为 87.0%~110.6%。采用该法检测市售的 129 份样品 (番茄、果蔬汁), 结果发现, TeA 在番茄制品中 100% 检出, 检出最高值为 333  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 其余 AOH、AME、ALT、TEN 检出率在 21%~86%, 检出最高值为 62  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此外, 膳食评估显示番茄制品存在 AOH、AME 时, 对人体健康存在一定风险。

陈跃等<sup>[50]</sup>采用 QuEChERS 前处理技术, 建立了水果中 5 种链格孢霉毒素含量测定的高效液相色谱—串联质谱法 (HPLC-MS/MS), 方法的测定下限为 0.02~1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 该法快速、简便、回收率高、对环境友好, 满足批量样品中链格孢霉毒素的测定需求。张晓男等<sup>[13]</sup>建立了一种快速、高效、准确测定 7 种真菌毒素 (PAT、OTA、AOH、AME、ALT、TEN、TeA) 的 UPLC-MS/MS 方法。

与其他方法相比, 该法采用了 QuEChERS 技术, 缩短了前处理时间, 节约了成本。

Rico-Yuste 等<sup>[51]</sup>合成了新型分子印迹聚合物微球, 用于前处理净化, 建立了番茄制品及芝麻油中 AOH 和 AME 含量测定的液相色谱—串联质谱法, 方法定量限低至 1.12, 1.27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该法采用分子印迹—固相萃取技术进行前处理, 集合了分子印迹和固相萃取技术的特点, 与传统质谱方法检测结果基本一致, 适用于番茄制品及芝麻油中 AOH 和 AME 含量的测定, 具有良好的应用前景<sup>[52]</sup>。

### 3 展望

链格孢霉毒素对人类和动物健康存在潜在危害, 已经引起了世界各国的高度关注。目前, 中国链格孢霉毒素的研究也有很多, 但是还存在快速检测方法较少、现有检测标准适用范围窄且检测毒素少、风险评估不足等问题。因此, 后续应加强以下几个方面研究。

(1) 开发链格孢霉毒素快速联检技术。随着科学技术的发展, 胶体金免疫技术、量子点荧光免疫层析技术、时光分辨荧光免疫层析等快速检测技术不断涌现, 这些技术在真菌毒素快速检测中发挥重要作用。目前, 有关链格孢霉毒素的快检技术较少, 主要是 ELISA、化学发光酶联免疫技术, 这些技术检测的链格孢霉毒素种类少, 并且需要合成抗原、抗体等, 难度较大。因此, 关于链格孢霉毒素的快检技术研究内容主要有: ① 开发检测新技术如免疫生物传感器技术、适配子识别技术、分子印迹技术以及多种技术的混合和联用, 研制一种快速、可靠、便携式现场分析设备; ② 开发链格孢霉毒素联检技术, 并实现多种毒素快速同时检测, 为农产品质量安全提供重要帮助。

(2) 加大精准检测技术的研究力度, 实现快速性与定量的结合, 建立全面的标准体系。果汁饮料、谷物中均被检测出链格孢霉毒素, 有多种毒素共检出的情况, 且部分毒素含量较高。而关于链格孢霉毒素的检出技术和标准目前不是很全面, 存在检测参数少、适用范围窄的问题。目前, 中国关于链格孢霉毒素检测的标准只有行业标准 SN/T 4259—2015, 该标准只适用于出口水果蔬菜, 适用范围窄且前处理步骤繁琐、耗时, 不适用于批量样品中链格孢霉毒素的快速检测。因此, 还应加大链格孢霉毒素的研究力度, 拓宽研究对象, 建立更全面系统的检测标准体系。

(3) 开展食品中链格孢霉毒素的风险监测与暴露评估。目前, 关于链格孢霉毒素对人类及动物相关危害的数据还较少, 且目前未制定链格孢霉毒素的限量标准。因此, 应加强检出率较多的、毒性强的链格孢霉毒素的毒理学研究, 同时加大食品中链格孢霉毒素的风险监测与暴露评估。

## 参考文献

- [1] 郭诗曼, 冯启. 链格孢霉菌毒素的研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(17): 9-12.  
GUO S M, FENG Q. Research progress on *Alternaria* toxins[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(17): 9-12.
- [2] 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 X, et al. Determination of seven *Alternaria* toxins in infant milk powder by solid phase extraction coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(2): 156-164.
- [3] 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(2): 341-352, 356.  
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 (2): 341-352, 356.
- [4] NGUYEN THUONG T T, KIM J, JEON S J, et al. Mycotoxin production of *Alternaria* strains isolated from Korean barley grains determined by LC-MS/MS [J]. International Journal of Food Microbiology, 2018, 268: 44-52.
- [5] 乔晓婷. 中国人群总膳食中链格孢霉毒素暴露水平研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020: 1.  
QIAO X T. Study on the exposure levels of *Alternaria* mycotoxins based on the Chinese total diets [D]. Nanchang: Nanchang University, 2020: 1.
- [6] SOLFRIZZO M. Recent advances on *Alternaria* mycotoxins[J]. Current Opinion in Food Science, 2017, 17: 57-61.
- [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 X, et al. Rapid determination of typical *Alternaria* toxins in wheat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2022, 43(12): 317-324.
- [8] 何玲, 秦忠雪, 任琳, 等. 四川省市售小麦及其制品中链格孢霉毒素污染情况调查[J]. 预防医学情报杂志, 2020, 36(11): 1 433-1 437.  
HE L, QIN Z X, REN L, et al. Investigation on contamination of *Alternaria* toxins from wheat and its products sold in Sichuan province[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2020, 36 (11): 1 433-1 437.
- [9] 薛华丽, 毕阳, 宗元元, 等. 果蔬及其制品中真菌毒素的污染与检测研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(23): 285-290.  
XUE H L, BI Y, ZONG Y Y, et al. Progress in mycotoxins contamination and detection in fruits and vegetables and their processed products[J]. Food Science, 2016, 37(23): 285-290.
- [10] 蒋黎艳. 柑橘中 5 种链格孢霉毒素检测技术及产生分布规律初探[D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
JIANG L Y. Preliminary studies on the detection technology and distribution of five *Alternaria* mycotoxins pollution in citrus[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [11] 张子庚, 张爱芝, 邢家溧, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定芒果中六种链格孢霉毒素残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 199-211.  
ZHANG Z G, ZHANG A Z, XING J L, et al. Determination residues of six *Alternaria* toxins in mango by HPLC-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(20): 199-211.
- [12] FAN C, CAO X L, LIU M, et al. Determination of *Alternaria* mycotoxins in wine and juice using ionic liquid modified countercurrent chromatography as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1 436: 133-140.
- [13] 张晓男, 聂继云, 同震, 等. UPLC-MS/MS 同时检测苹果及其制品中的 7 种真菌毒素[J]. 分析测试学报, 2017, 36(5): 588-594.  
ZHANG X N, NIE J Y, YAN Z, et al. Simultaneous detection of 7 kinds of mycotoxins in apple and its products by UPLC-MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(5): 588-594.
- [14] 赵凯. 食品中交链格孢霉毒素污染、生物利用及风险评估研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心营养与健康所, 2015.  
ZHAO K. Natural occurrence, bioavailability and risk assessment of *Alternaria* toxins in foods[D]. Beijing: Institute of Nutrition and Health, China Center for Disease Control and Prevention, 2015.
- [15] 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 Research, 2011, 27: 265-271.
- [16] 周贻兵, 李磊, 吴玉田, 等. QuEChERS 净化—超高效液相色谱—串联质谱法测定番茄中 5 种链格孢霉毒素的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2019, 55(9): 1 036-1 041.  
ZHOU Y B, LI L, WU Y T, et al. Determination of five *Alternaria* toxins in tomatoes by UHPLC-MS/MS with purification by QuEChERS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(9): 1 036-1 041.
- [17] 陈蓓, 吉文亮, 朱峰, 等. 江苏省内小麦粉中 4 种交链孢霉毒素污染情况调查[J]. 中国公共卫生, 2018, 34(3): 393-395.  
CHEN B, JI W L, ZHU F, et al. Contamination of four *Alternaria* toxins in wheat flour sampled in Jiangsu province [J]. Chinese Journal of Public Health, 2018, 34(3): 393-395.
- [18] ZHOU J, XU J J, CAI Z, et al. Simultaneous determination of five *Alternaria* toxins in cereals using QuEChERS-based methodology [J]. Journal of chromatography B, 2017, 1 068/1 069: 15-23.
- [19] 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]. Journal of Chromatography A, 2014, 1 372: 91-101.
- [20] 苏爽, 张二鹏, 韩月哲, 等. 玉米中 4 种交链孢霉毒素的测定方法研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(3):

- 72-77.
- SU S, ZHANG E P, HAN Y Z, et al. Study on the determination methods of four *Alternaria* mycotoxins in maize[J]. Journal of Henan University and Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(3): 72-77.
- [21] 李珍妮, 曾文祥. 酶联免疫吸附法在食品检验中的应用研究[J]. 现代食品, 2020(22): 190-191, 196.
- LI Z N, ZENG W X. Application of ELISA in food inspection[J]. Modern Food, 2020(22): 190-191, 196.
- [22] YOON B K, SUT T N, YOO K Y, et al. Lipid bilayer coatings for rapid enzyme-linked immunosorbent assay[J]. Applied Materials Today, 2021, 24: 101128.
- [23] 韩绍印, 杨胜利, 马刚军, 等. 酶联免疫吸附试验检测食管癌高、低发区粮食中交链孢酚单甲醚的研究[J]. 河南医科大学, 1995, 30(3): 219-222.
- HAN S Y, YANG S L, MA G J, et al. Study on the examination of AME in the grains in areas of high and low incidence of esophageal cancer with ELISA[J]. Zhengzhou University, 1995, 30(3): 219-222.
- [24] 钟红, 马良, 张宇昊, 等. 细交链格孢菌酮酸间接竞争酶联免疫检测方法及配套试剂盒的研制[J]. 分析科学学报, 2017, 33(2): 195-200.
- ZHONG H, MA L, ZHANG Y H, et al. Study on indirect competitive enzyme immunoassay and rapid detection kit for tenuazonic acid[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(2): 195-200.
- [25] WANG J Y, PENG T, ZHANG X Y, et al. A novel hapten and monoclonal antibody-based indirect competitive ELISA for simultaneous analysis of alternariol and alternariol monomethyl ether in wheat[J]. Food Control, 2018, 94: 65-70.
- [26] 黄双庆, 何秋霞, 卿太辉. 薄层色谱法在保健食品检验应用中的常见问题及解决方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8 609-8 614.
- HUANG S Q, HE Q X, QING T H. Common problems and solutions in the application of thin layer chromatography in the inspection of health food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(23): 8 609-8 614.
- [27] MATYSIKL G, GIRYN H. Gradient thin-layer chromatography and densitometry determination of *Alternaria* mycotoxins [J]. Chromatographia, 1996, 42(9): 555-558.
- [28] HASAN H A. *Alternaria* mycotoxins in black rot lesion of tomato fruit: Conditions and regulation of their production [J]. Mycopathologia, 1995, 130(3): 171-177.
- [29] 王琦, 蔡瑞, 王周利, 等. 果蔬制品中链格孢霉毒素检测与控制研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 114-120.
- WANG Q, CAI R, WANG Z L, et al. Advances in detection and control of *Alternaria* toxin in fruits and vegetables[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(1): 114-120.
- [30] PAN Y C, LIU X, LIU J, et al. Chemiluminescence sensors based on molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus in milk[J]. Journal of Dairy Science, 2022, 105(4): 3 019-3 031.
- [31] SUN Y L, GAO P, HAN R, et al. A target-triggered signal chemiluminescence sensor for prostate specific antigen detection based on hollow porous silica encapsulated luminol by aptamers[J]. Sensors & Actuators, B: Chemical, 2021, 333: 129543.
- [32] ALBERTO R Y, RAHMA A, JAVIER L U, et al. Eu (III)-Templated molecularly imprinted polymer used as a luminescent sensor for the determination of tenuazonic acid mycotoxin in food samples[J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2021, 329: 129256.
- [33] 叶云锋, 李研东, 吴雨洋, 等. 化学发光免疫分析方法检测粮食谷物中赭曲霉毒素 A 残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2 787-2 791.
- YE Y F, LI Y D, WU Y Y, et al. Determination of ochratoxin A residues in grains and cereals by chemiluminescence immunoassay [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(7): 2 787-2 791.
- [34] 蒋艳, 余姓鸿, 谢礼, 等. 化学发光免疫方法在食品安全检测中的应用及展望[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7 603-7 609.
- JIANG Y, YU X H, XIE L, et al. Application and prospect of chemiluminescence immunoassay in food safety detection [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(20): 7 603-7 609.
- [35] LIU B J, SU X B, YU G, et al. An automated chemiluminescent immunoassay (CLIA) detects SARS-CoV-2 neutralizing antibody levels in COVID-19 patients and vaccinees [J]. International Journal of Infectious Diseases, 2022, 115: 116-125.
- [36] YAO C Y, XU Z L, WANG H, et al. High affinity antibody based on a rationally designed hapten and development of a chemiluminescence enzyme immunoassay for quantification of alternariol in fruit Juice, maize and flour[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 359-366.
- [37] 马良, 钟红, 王佳曼, 等. 细交链格孢菌酮酸化学发光酶联免疫吸附分析方法[J]. 分析测试实验室, 2017, 36(6): 667-670.
- MA L, ZHONG H, WANG J M, et al. Indirect competitive chemiluminescence enzyme-linked immunoassay for tenuazonic acid[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(6): 667-670.
- [38] OUYANG H, XIAN J X; GAO J Q, et al. Highly sensitive chemiluminescent immunoassay of mycotoxins using ZIF-8-derived yolk-shell co single-atom site catalysts as superior fenton-like probes[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(7): 3 400-3 407.
- [39] 张文, 吕航, 金显言. 食品分析中气相色谱-质谱联用技术应用概述[J]. 现代食品, 2021(1): 110-112.
- ZHANG W, LU H, JIN Y Y. Overview of the application of gas chromatography-mass spectrometry technology in food analysis[J]. Modern Food, 2021(1): 110-112.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] MYRESIOTIS C K, TESTEMPASIS S, VRYZAS Z, et al. Determination of mycotoxins in pomegranate fruits and juices using a QuEChERS-based method[J]. *Food Chemistry*, 2015, 182: 81-88.
- [43] PAVON M Á, LUNA A, CRUZ S D L, et al. PCR-based assay for the detection of *Alternaria* species and orrelation with HPLC determination of altenuene, alternariol and alternariol monomethyl ether production in tomato products[J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 45-52.
- [44] RICO-YUSTE A, GOMEZ-ARRIBAS L N, PEREZ-CONDE M C, et al. Rapid determination of *Alternaria* mycotoxins in tomato samples by pressurised liquid extraction coupled to liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2018, 35(11): 2 175-2 182.
- [45] 孙丹蕾. 新兴真菌毒素检测方法及其膳食暴露研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015: 6.  
SUN D L. Study on the methods for the determination of emerging mycotoxins and dietary exposure assessment in China[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2015: 6.
- [46] ZHANG X M, QU J Y, DAI Z J, et al. Data-dependent acquisition based high-resolution mass spectrum for trace *Alternaria* mycotoxin analysis and sulfated metabolites identification[J]. *Food Chemistry*, 2021, 364: 130450.
- [47] 袁航, 丁同英. 食品中主要真菌毒素检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2020, 36(12): 203-206.  
YUAN H, DING T Y. Progress on detection methods of main mycotoxins in food[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(12): 203-206.
- [48] DE-BERARDISA S, DE PAOLA E L, MONTEVECCHIC G, et al. Determination of four *Alternaria alternata* mycotoxins by QuEChERS approach coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry in tomato-based and fruit-based products[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 677-685.
- [49] WALRAVENS J, MILULA H, RYCHLIK M, et al. Validated UPLC-MS/MS methods to quantitate free and conjugated *Alternaria* toxins in commercially available tomato products and fruit and vegetable juices in Belgium[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2016, 64(24): 5 101-5 109.
- [50] 陈跃, 张悦丽, 王超, 等. QuEChERS-高效液相色谱—串联质谱法测定水果中 5 种链格孢霉毒素[J]. *理化检验: 化学分册*, 2019, 55(11): 1 312-1 317.  
CHEN Y, ZAHGN Y L, WANG C, et al. HPLC-MS/MS determination of 5 *Alternaria* toxins in fruits with QuEChERS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2019, 55(11): 1 312-1 317.
- [51] RICO-YUSTE A, WALRAVENS J, URRACA J L, et al. Analysis of alternariol and alternariol monomethyl ether in foodstuffs by molecularly imprinted solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2018, 243: 357-364.
- [52] 柴银皎, 李响敏, 熊勇华, 等. 分子印迹聚合物在真菌毒素检测中的应用[J]. *食品与发酵工业*. 2018, 44(1): 269-279.  
CHAI Y J, LI X M, XIONG Y H, et al. Application of molecularly imprinted polymers in mycotoxin determination [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(1): 269-279.
- 
- (上接第 216 页)
- [47] YE A Q, CUI J, DALGLEISH D, et al. The formation and breakdown of structured clots from whole milk during gastric digestion[J]. *Food and Function*, 2016, 7(1): 4 259-4 266.
- [48] ZHAO L L, WANG J, MAO X Y. Composition and interfacial properties play key roles in different lipid digestion between goat and cow milk fat globules in vitro [J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131538.
- [49] 梁丽. 乳脂肪球的体外消化特性及其影响因素研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019: 6-7.  
LIANG L. Study on milk fat globules digestion characteristics in vitro and its influence factors[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019: 6-7.
- [50] LIANG L, ZHANG X Z, WANG X G, et al. Influence of dairy emulsifier type and lipid droplet size on gastrointestinal fate of model emulsions: In vitro digestion study [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(37): 9 761-9 769.
- [51] MICHALSKI M C, SOARES A F, LOPEZ C, et al. The supramolecular structure of milk fat influences plasma triacylglycerols and fatty acid profile in the rat [J]. *European Journal of Nutrition*, 2006, 45(4): 215-224.
- [52] THUM C, ROY N C, EVERETT D W, et al. Variation in milk fat globule size and composition: A source of bioactives for human health[J]. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, 2023, 63(1): 87-113.
- [53] ARGOV-ARGAMAN N, HADAYA O, GLASSER T, et al. Milk fat globule size, phospholipid contents and composition of milk from purebred and alpine-crossbred mid-eastern goats under confinement or grazing condition[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 58: 2-8.
- [54] TRONCOSO E, AGUILERA J M, MCCLEMENTS D J. Influence of particle size on the in vitro digestibility of protein-coated lipid nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 382(1): 110-116.
- [55] YU X X, ZHOU W L, JIA Z B, et al. Interfacial composition in infant formulas powder modulate lipid digestion in simulated in-vitro infant gastrointestinal digestion [J]. *Food Research International*, 2023, 165: 112553.
- [56] LIU L, PAN Y, ZHANG X X, et al. Effect of particle size and interface composition on the lipid digestion of droplets covered with membrane phospholipids[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(1): 159-169.