

调查研究

2019年中国四省小麦中12种真菌毒素污染情况调查

赵东云,韩小敏,徐文静,李凤琴

(国家食品安全风险评估中心,北京 100021)

摘要:目的 调查分析2019年中国4个小麦主产省生产的小麦中12种真菌毒素的污染情况。方法 从河南、河北、安徽和山东4省采集2019年产小麦样品289份,采用高效液相色谱-串联质谱法测定8种镰刀菌毒素和4种黄曲霉毒素共计12种真菌毒素含量,并对其进行分析。结果 脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)是小麦样品中污染的主要真菌毒素,其污染率与平均污染水平分别为95.5%(276/289)和135.9 μg/kg;DON的乙酰化衍生物15-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-Ac-DON)和3-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-Ac-DON)的污染率和平均污染水平分别为37.4%(108/289)、4.4 μg/kg和36.7%(106/289)、5.2 μg/kg;4种黄曲霉毒素和其他5种镰刀菌毒素污染率和平均污染水平均较低。4省小麦中12种真菌毒素污染情况差异不显著。289份小麦样品中,59.9%(173/289)的样品被2种或2种以上真菌毒素协同污染,其中DON及其衍生物15-Ac-DON和/或3-Ac-DON为常见协同污染毒素组合。结论 DON是我国小麦中污染的主要真菌毒素,且存在与其衍生物3-Ac-DON和/或15-Ac-DON的协同污染,黄曲霉毒素及其他镰刀菌毒素污染水平较低。建议对我国小麦中以DON及其衍生物为主的镰刀菌毒素污染水平进行持续监测。

关键词:小麦;真菌毒素;污染;高效液相色谱-串联质谱法

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)06-0765-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.06.022

Investigation of 12 mycotoxins in wheat grains from four provinces of China in 2019

ZHAO Jianyun, HAN Xiaomin, XU Wenjing, LI Fengqin

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To investigate and analyze the contamination of 12 mycotoxins in unprocessed wheat grain samples from four provinces of China in 2019. **Methods** A total of 289 wheat grain samples harvested in 2019 from He'nan, Hebei, Anhui and Shandong provinces of China were collected and analyzed for 12 kinds of mycotoxins, including 8 Fusarium toxins and 4 aflatoxins by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Results** Deoxynivalenol (DON) was the predominant mycotoxin in wheat samples, and the positive rate and the average level of DON were 95.5% (276/289) and 135.9 μg/kg. While the positive rates and the average levels of 15-acetyl-deoxynivalenol (15-Ac-DON) and 3-acetyl-deoxynivalenol (3-Ac-DON) were 37.4% (108/289) and 4.4 μg/kg, 36.7% (106/289) and 5.2 g/kg, respectively. The positive rates and the average levels of the rest of 8 Fusarium toxins and 4 aflatoxins were relatively low. There was no significant difference in mycotoxins contamination levels among the four provinces. Among 289 wheat samples, 59.9% (173/289) samples were simultaneously contaminated with more than 2 mycotoxins with DON and its derivatives 15-Ac-DON and/or 3-Ac-DON being the frequent combination. **Conclusion** DON is the predominant mycotoxin in wheat samples in China and the incidence of co-occurrence of DON and its derivatives, 3-Ac-DON and/or 15-Ac-DON are high. The positive rate and contamination levels of aflatoxins and other Fusarium toxins are relatively low. These results suggest that there should be a continuous monitoring for the contamination of fusarium mycotoxins, especially DON and its derivatives, in wheat in China.

Key words: Wheat; mycotoxins; contaminants; high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

收稿日期:2021-11-01

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1601103)

作者简介:赵东云 女 助理研究员 研究方向为食品微生物学

E-mail: zhaojianyun@cfsa.net.cn

通信作者:李凤琴 女 研究员 研究方向为食品微生物学

E-mail: lifengqin@cfsa.net.cn

中国是世界上最大的小麦主产国和消费国。据联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization, FAO)统计,2019—2020年全球小麦产量占有所有谷物产量的28.1%,达7.608亿吨,中国小麦产量1.336亿吨,占全球总产量的17.6%^[1]。

2019—2020年全球小麦消费量为7.5亿吨,其中88%的小麦用作主粮或饲料^[1]。然而2006—2016年的统计数据表明,全球约有50%以上的谷物被真菌毒素污染^[2]。谷物被真菌毒素污染后,不仅会降低谷物的产量和品质,人畜摄入后可能会危及健康与生命安全。因此谷物及其制品真菌毒素污染一直是世界范围内广受关注的问题。

小麦赤霉病是小麦主要的真菌病之一,研究表明,小麦扬花期间高温、高湿的气候条件可促进镰刀菌的侵染并引起小麦赤霉病,导致小麦在田间被镰刀菌毒素污染,如收获后储存不当更易被包括曲霉属在内的多种真菌侵染^[3]。为了解我国小麦中多种真菌毒素的污染情况,本研究对2019年从我国小麦主产区河南省、河北省、安徽省和山东省采集的289份小麦样品中包括镰刀菌毒素在内的12种真菌毒素进行检测分析,为小麦中相关毒素的风险评估、标准制修订和预测预警提供支持。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

2019年5—7月小麦收割期间,在我国安徽省、河北省、河南省和山东省每个省至少选取7个地级市作为采样点,以村为单位进行随机采样,共采集小麦样品289份,其中安徽省65份、河北省33份、河南省115份、山东省76份,每份样品不少于500g。称取500g样品,用高速粉碎机粉碎后过筛,混匀后作为1份样本密封于塑料自封袋内,编号记录后保存于通风良好、低温干燥处待测。

1.1.2 主要仪器与试剂

QTRAP™ 5500 HPLC-MS/MS (配备Exion LC系统,美国AB Sciex公司),N-EVAPTM112氮吹仪, HY-3多功能振荡器,KS-500D医用超声波清洗机, MX-S涡旋仪,PL602-L电子天平, YKB高速粉碎机,高速冷冻离心机, Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司)。

12种真菌毒素标准溶液均购自奥地利Romer Labs公司,脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON)、3-乙酰基-DON(3-acetyl-DON, 3-Ac-DON)、15-乙酰基-DON(15-acetyl-DON, 15-Ac-DON)、雪腐镰刀菌烯醇(Nivalenol, NIV)和玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)标准品浓度为100 μg/mL,黄曲霉毒素B₁(AflatoxinB₁, AFB₁)和黄曲霉毒素G₁(AflatoxinG₁, AFG₁)标准品浓度为1 μg/mL,黄曲霉毒素B₂(AflatoxinB₂, AFB₂)和黄曲霉毒素G₂(AflatoxinG₂, AFG₂)标准品浓度为0.25 μg/mL,以上

溶液的溶剂均为纯乙腈。伏马菌素B₁(Fumonisin B₁, FB₁)、伏马菌素B₂(Fumonisin B₂, FB₂)和伏马菌素B₃(Fumonisin B₃, FB₃)标准品浓度为50 μg/mL,溶剂均为50%乙腈水溶液。Mycosep® 226多功能净化柱、MultiSep® 211伏马菌素净化柱(奥地利Romer Labs公司),质谱级甲醇和乙腈(美国Fisher公司),质谱级甲酸(美国Sigma公司),超纯水(>18 MΩ/cm), 0.22 μm尼龙滤膜。

含有DON、ZEN、AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂真菌毒素的食品分析能力评价体系小麦粉质控样品(Food Analysis Performance Assessment Scheme Quality Certificate, FAPAS QC)购于英国FAPAS®公司,含有NIV、3-Ac-DON和15-Ac-DON真菌毒素的小麦粉质控样品(Romer Quality Certificate, Romer QC)购于奥地利Romer Labs公司,每种毒素的含量参考值和测定含量可接受范围见表1。

1.2 方法

1.2.1 样品提取净化方法

按照本实验室建立且已发表的文献方法^[4-5],对小麦样品中12种真菌毒素分别进行提取和净化后,进行仪器检测。

1.2.2 液相与质谱条件

采用高效液相色谱-串联质谱方法对净化后样品中的12种真菌毒素进行检测和定量。3种伏马菌素和其余9种真菌毒素分别采用不同的液相和质谱条件进行检测。检测样品中FB₁、FB₂、FB₃的液相与质谱条件按照文献[4]进行。检测样品中DON、3-Ac-DON、15-Ac-DON、NIV、ZEN、AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 9种毒素的液相与质谱条件参考文献[5]进行适当改进,MRM采用正离子(ESI⁺)、负离子(ESI⁻)模式。

1.2.3 方法验证

用空白样品提取液分别稀释12种毒素标准品,建立基质匹配标准曲线,曲线呈良好的线性关系,相关系数(r^2)均>0.99,检出限(Limited of detection, LOD)范围是0.1~7.0 μg/kg。

应用FAPAS QC和Romer QC小麦粉质控样品对优化后检测DON、3-Ac-DON、15-Ac-DON、NIV、ZEN、AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂的方法进行验证。对FAPAS QC和Romer QC小麦粉质控样品按1.2.1方法进行前处理后,测定DON、3-Ac-DON、15-Ac-DON、NIV、ZEN、AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂的回收率,每个样品重复3次实验,取3次结果的平均值,结果如表1所示。由表可见,上述9种毒素的平均回收率依次为:82.2%、93.7%、90.3%、82.7%、127.7%、118.3%、119.4%、136.6%、119.4%,并且检测的质控样品中9种毒素含量皆在可接受范围

内。按照1.2的实验流程对两种质控样品中的9种毒素在同1天5个时间点进行提取、净化、检测,并连续测定5天,结果见表1。由表可知,9种毒素的

日内和日间相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)范围分别为2.0%~14.0%和1.4%~10.9%,表明此方法具有良好的精密度。

表1 9种真菌毒素的回收率、日内与日间精密度

Table 1 Recoveries, intra- and inter-day precision of 9 mycotoxins in QC wheat flour samples

小麦粉质控样品名称	毒素名称	含量参考值(μg/kg)	测定含量可接受范围(μg/kg)	实际测定平均含量(μg/kg)	平均回收率/%	日内精密度/(RSD _R)	日间精密度/(RSD _F)
FAPAS QC	DON	769	513~1 025	631.9	82.2	7.5	4.4
	ZEN	75.6	42.3~108.9	96.5	127.7	5.7	5.3
	AFB ₁	2.6	1.45~3.74	3.1	118.3	7.1	6.9
	AFB ₂	1.39	0.78~2.00	1.7	119.4	3.7	5.4
	AFG ₁	1.68	0.94~2.41	2.3	136.6	2.0	1.4
	AFG ₂	0.902	0.505~1.299	1.1	119.4	4.6	6.1
Romer QC	3-Ac-DON	286	150~422	258.4	93.7	2.1	10.6
	15-Ac-DON	460	374~546	380.5	90.3	5.7	10.9
	NIV	485	347~623	454.7	82.7	14.0	6.9

文献[6]已采用样品加标回收法对检测3种伏马菌素的方法进行过验证。FB₁、FB₂和FB₃的回收率范围分别为90.0%~114.9%,62.1%~113.4%,63.3%~123.2%,日内和日间RSD范围分别为1.9%~4.5%和1.6%~5.2%,表明此方法具有良好的精密度。

2 结果

2.1 4省小麦原粮中12种毒素的整体污染情况

2019年4省小麦样品中12种真菌毒素的整体污染情况见表2。由表可知,无论是检出率还是污染浓度,DON均是小麦中污染的主要真菌毒素,其检出率为95.5%(276/289),阳性样品中的污染浓度范围为4.2~981.9 μg/kg,平均污染水平为135.9 μg/kg。在DON阳性样品中,虽然有8份样品的污染水平超过欧盟限量标准(750 μg/kg),但均低于我国小麦中DON的限量标准(1 000 μg/kg)^[7-8]。DON的乙酰化衍生物15-Ac-DON和3-Ac-DON

的检出率分别为37.4%(108/289)和36.7%(106/289),污染浓度范围分别为1.1~29.3 μg/kg和1.3~15.2 μg/kg,阳性样品的平均污染水平平均较低,分别为4.4 μg/kg和5.2 μg/kg。ZEN、FB₁、FB₂、FB₃、NIV等5种镰刀菌毒素检出率和污染水平平均较低,检出率从高到低依次为FB₁(15.9%)、NIV(13.2%)、ZEN(8.7%)、FB₃(7.6%)、FB₂(6.2%),阳性样品的平均污染水平依次为10.6 μg/kg、34.5 μg/kg、6.2 μg/kg、5.2 μg/kg和4.1 μg/kg。小麦中4种黄曲霉毒素的污染较轻,AFG₁与AFG₂的检出率分别为0.4%和1.0%,阳性样品的平均污染水平为1.5和0.3 μg/kg;AFB₁与AFB₂的检出率分别为4.5%和8.7%,阳性样品的平均污染水平分别为1.2和0.4 μg/kg,其中有2份样品的AFB₁污染水平超过欧盟限量标准(2 μg/kg),但低于我国的限量标准(5 μg/kg),所有样品中污染的ZEN浓度均不超过我国(60 μg/kg)和欧盟(75 μg/kg)的限量标准,具体见表2^[7-8]。

表2 2019年4省小麦中12种真菌毒素整体污染情况(n=289)

Table 2 Natural occurrence of multi-mycotoxins in wheat grain samples harvested in 2019 in 4 provinces (n=289)

毒素名称	样品数量	检出率/%	阳性样品浓度(μg/kg)			超标率 ^a /%	超标率 ^b /%
			平均值	中位数	范围		
DON		95.5 (276/289)	135.9	59.4	4.2~981.9	—	2.8(8/289)
3-Ac-DON		36.7 (106/289)	5.2	4.2	1.3~15.2	—	—
15-Ac-DON		37.4 (108/289)	4.4	3.5	1.1~29.3	—	—
NIV		13.2 (38/289)	34.5	30.0	7.1~89.3	—	—
ZEN		8.7 (25/289)	6.2	2.8	0.5~57.6	—	—
FB ₁	n=289	15.9 (46/289)	10.6	8.8	7.8~21.8	—	—
FB ₂		6.2 (18/289)	4.1	4.1	3.4~5.0	—	—
FB ₃		7.6 (22/289)	5.2	5.1	4.6~6.7	—	—
AFG ₁		0.4 (1/289)	1.5	1.5	1.5	—	—
AFG ₂		1.0 (3/289)	0.3	0.3	0.3~0.4	—	—
AFB ₁		4.5 (13/289)	1.2	1.0	0.8~2.2	—	0.7(2/289)
AFB ₂		8.7 (25/289)	0.4	0.4	0.3~0.8	—	—

^a GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》中的限量^[7];^b 欧盟标准(EC)No 1881/2006中的限量^[8];—代表未检出

2.2 不同省份小麦中12种毒素的污染情况

2019年各省小麦样品中真菌毒素污染情况见表3与图1。由图表可知,河北产小麦中共检出8种毒素,安徽省、河南省与山东省均各检出10种

毒素。4个省小麦中污染的主要毒素都是DON,其阳性检出率从高到低依次为河北省(33/33,100%)>安徽省(64/65,98.5%)>山东省(73/76,96.1%)>河南省(106/115,92.2%)。

表3 2019年4省小麦中12种真菌毒素污染情况比较(n=289)

Table 3 Natural occurrence of multi-mycotoxins in wheat grain samples collected from 4 provinces of China in 2019 (n=289)

省份	项目	毒素名称					
		DON	3-Ac-DON	15-Ac-DON	NIV	ZEN	FB ₁
安徽 (n=65)	检出率/%	98.5(64/65)	69.2(45/65)	49.2(32/65)	29.2(19/65)	3.1(2/65)	10.8(7/65)
	平均值(μg/kg)	160.0	5.6	5.3	22.2	2.2	8.3
	中位数(μg/kg)	95.0	4.2	4.4	17.2	2.2	8.2
	范围(μg/kg)	8.4~863.7	1.3~15.1	1.1~20.4	7.1~66.1	1.1~3.2	7.9~9.4
河北 (n=33)	检出率/%	100(33/33)	24.2(8/33)	39.4(13/33)	—	9.1(3/33)	18.2(6/33)
	平均值(μg/kg)	102.8	5.0	6.1	—	2.1	9.8
	中位数(μg/kg)	36.9	3.7	3.2	—	0.9	9.1
	范围(μg/kg)	5.4~843.3	1.7~13.9	1.6~29.3	—	0.5~3.0	7.8~12.8
河南 (n=115)	检出率/%	92.2(106/115)	44.4(51/115)	52.2(60/115)	17.4(20/115)	15.7(18/115)	21.7(25/115)
	平均值(μg/kg)	198.3	5.0	3.7	46.8	7.9	11.8
	中位数(μg/kg)	98.3	4.3	3.2	44.5	3.6	9.4
	范围(μg/kg)	4.2~981.9	1.7~15.2	1.1~13.3	9.5~89.3	0.8~57.6	7.9~21.8
山东 (n=76)	检出率/%	96.1(73/76)	2.6(2/76)	4.0(3/76)	—	2.6(2/76)	10.5(8/76)
	平均值(μg/kg)	38.0	3.7	3.2	—	1.6	9.2
	中位数(μg/kg)	28.3	3.7	1.8	—	1.6	8.4
	范围(μg/kg)	8.6~317.4	2.1~5.3	1.6~6.3	—	0.6~2.6	7.9~12.4

省份	项目	毒素名称					
		FB ₂	FB ₃	AFG ₁	AFG ₂	AFB ₁	AFB ₂
安徽 (n=65)	检出率/%	3.1(2/65)	4.6(3/65)	—	4.6(3/65)	—	9.2(6/65)
	平均值(μg/kg)	3.6	4.9	—	0.3	—	0.5
	中位数(μg/kg)	3.6	5.0	—	0.3	—	0.5
	范围(μg/kg)	3.4~3.8	4.9~5.1	—	0.3~0.4	—	0.3~0.8
河北 (n=33)	检出率/%	6.1(2/33)	6.1(2/33)	—	—	15.2(5/33)	—
	平均值(μg/kg)	4.0	5.2	—	—	0.4	—
	中位数(μg/kg)	4.0	5.2	—	—	0.4	—
	范围(μg/kg)	3.6~4.4	5.0~5.4	—	—	0.4~0.5	—
河南 (n=115)	检出率/%	10.4(12/115)	10.4(12/115)	—	—	7.8(9/115)	0.9(1/115)
	平均值(μg/kg)	4.2	5.4	—	—	1.2	0.4
	中位数(μg/kg)	4.2	5.2	—	—	0.9	0.4
	范围(μg/kg)	3.6~4.8	4.9~6.7	—	—	0.8~2.2	0.4
山东 (n=76)	检出率/%	2.6(2/76)	6.6(5/76)	1.3(1/76)	—	5.3(4/76)	13.2(10/76)
	平均值(μg/kg)	4.6	4.9	1.5	—	1.3	0.4
	中位数(μg/kg)	4.6	4.8	1.5	—	1.1	0.4
	范围(μg/kg)	4.3~5.0	4.7~5.1	1.5	—	1.0~2.1	0.3~0.4

—代表未检出

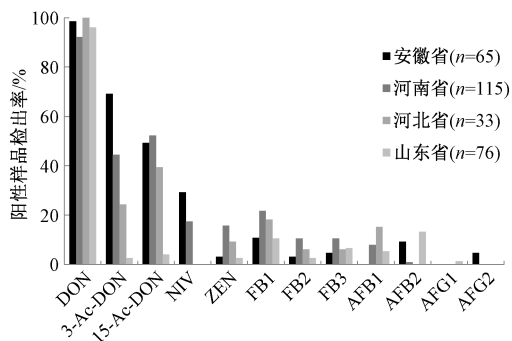


图1 2019年4省小麦中12种真菌毒素检出率(n=289)

Figure 1 The positive rate of 12 mycotoxins in wheat grain samples from 4 provinces of China in 2019 (n=289)

河南省DON的平均污染水平最高,为198.3 μg/kg,并且来自河南省的1份小麦样品中DON的含量最高,达981.9 μg/kg,8份超出欧盟DON限量标准的样品中有7份来自河南省;山东省DON平均污染水平最低,为38.0 μg/kg。除DON外,安徽、河北和河南三省检出率较高的毒素依次为3-Ac-DON、15-Ac-DON,山东省这两种毒素检出率均较低。3-Ac-DON的检出率从高到低依次为安徽省(45/65,69.2%)>河南省(51/115,44.4%)>河北省(8/33,24.2%)>山东省(2/76,2.6%);15-Ac-DON的阳性检出率从高到低依次为河南省(60/115,52.2%)>山东省(3/76,3.9%)>河北省(13/33,39.4%)>安徽省(32/65,49.2%)。

115,52.2%)>安徽省(32/65,49.2%)>河北省(13/33,39.4%)>山东省(3/76,4.0%);两种毒素的平均污染水平均较低,4省均低于7.0 μg/kg。

安徽省与河南省的NIV检出率分别为29.2%(19/65)和17.4%(20/115),平均污染水平分别为22.2 μg/kg和46.8 μg/kg,而来自河北与山东两省的样品中均未检出NIV。4省小麦样品中污染的其他8种真菌毒素无论是阳性检出率还是平均污染水平均较低。因此4省小麦中12种真菌毒素的污染

差异不显著。

2.3 4省小麦中12种毒素的协同污染情况

4省小麦样品中12种毒素的协同污染情况如表4,由表可见,仅被单一DON污染的样品最多,占所有样品的35.6%(103/289);其次是被2种、3种或4种毒素同时污染的样品,分别占所有样品的20.4%(59/289)、20.4%(59/289)和10.7%(31/289);同时被5~9种毒素污染的样品仅占8.3%(24/289)。

表4 2019年4省小麦中12种真菌毒素协同污染情况

Table 4 Co-occurrence of twelve toxins in wheat grain samples 4 provinces in 2019

毒素数量	样品数量(n=289)	毒素组合	检出率(%)
1种毒素	103/289	DON	35.6(103/289)
2种毒素	59/289	DON+15-Ac-DON	6.9(20/289)
		DON+3-Ac-DON	4.2(12/289)
		DON+AFB ₂	3.1(9/289)
		DON+FB ₁	3.1(9/289)
		DON+AFB ₁	2.4(7/289)
		其他组合	0.7(2/289)
3种毒素	59/289	DONs	13.5(39/289)
		DON+3-Ac-DON+NIV	1.7(5/289)
		DON+ZEN+AFB ₂	1.0(3/289)
		DON+15-Ac-DON+ZEN	0.7(2/289)
		DON+15-Ac-DON+AFB ₁	0.7(2/289)
		DON+15-Ac-DON+FB ₁	0.7(2/289)
		DON+AFB ₂ +FB ₁	0.7(2/289)
		其他组合	1.4(4/289)
		4种毒素	31/289
DONs+FB ₁	2.4(7/289)		
DONs+AFB ₁	1.0(3/289)		
DONs+ZEN	1.0(3/289)		
DON+FBs ^a	0.7(2/289)		
其他组合	1.7(5/289)		
5种毒素	9/289	DONs+NIV+ZEN	0.7(2/289)
		DONs+NIV+FB ₁	0.7(2/289)
		DON+AFB ₂ +FBs ^a	0.7(2/289)
		其他组合	1.0(3/289)
6种毒素	3/289	DONs+FBs ^a	0.7(2/289)
		DONs ^a +NIV+ZEN+FB ₁	0.3(1/289)
7种毒素	2/289	DONs+ZEN+FBs ^a	0.3(1/289)
8种毒素	9/289	DON+3-Ac-DON+NIV+AFB ₂ +AFG ₂ +FB ₁ +FB ₃	0.3(1/289)
9种毒素	1/289	DONs+NIV+FBs ^a	3.1(9/289)
		DONs+NIV+ZEN+AFB ₁ +FBs ^a	0.3(1/289)

^a FBs=FB₁+FB₂+FB₃

在289份小麦样品中,59.9%(173/289)被2种及以上真菌毒素协同污染,其中被DON及其乙酰化衍生物组合(DON+3-Ac-DON+15-Ac-DON)污染最常见,占所有样品的13.5%(39/289),其次为DON+15-Ac-DON(6.9%,20/289)和DON+3-Ac-DON(4.2%,12/289)组合。值得注意的是,共有133份样品中同时含有DONs(DON+3-Ac-DON+15-Ac-DON)或DON+15-Ac-DON或DON+3-Ac-DON这三种组合中的任意一种(包括这三种组合型本身)。

3 讨论

本研究结果表明,2019年河南、河北、山东和安徽4省产小麦样品中12种真菌毒素污染情况整体较轻,未有样品超出我国对真菌毒素DON、ZEN和AFB₁的限量标准。DON仍是污染小麦的主要真菌毒素,这与往年我国小麦的监测结果一致^[9-10]。

本课题组对2018年的湖北省、安徽省、江苏省和河北省的小麦样品中DON、3-Ac-DON、15-Ac-DON、NIV、ZEN、FB₁、FB₂、FB₃等8种镰刀菌毒素的阳性检

出率(平均污染水平、最高检出浓度)分别为 90.8% (Ave=2 628.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=59 278.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、69.2% (Ave=135.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=13 109.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、49.4% (Ave=50.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=804.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、45.3% (Ave=266.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=3 043.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、27.8% (Ave=555.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=22 572.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、38.8% (Ave=71.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=691.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、18.6% (Ave=34.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=130.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、25.7% (Ave=46.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Max=125.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 都明显高于本研究的 2019 年小麦样品中相应毒素监测结果, 并且 2018 年小麦样品中 DON 与 ZEN 的超标率高达 44.7% 和 13.9%^[6]。据农业农村部报道, 2019 年我国气象条件总体有利于小麦生长, 并且 2019 年小麦赤霉病防控面积同比 2018 年增加 28%, 发病面积同比减少 68%^[11]。国家粮食和物资储备局发布的《2019 年新收获小麦质量调查情况的报告》中也指出, 2019 年我国大部分小麦主产省的小麦整体质量较好, 较 2018 年小麦品质有明显提升, 其中安徽、山东与河南省的小麦整体质量为近年来最好^[12]。由此可知, 天气条件与小麦虫害防控措施强度对小麦中真菌毒素的污染水平有较大影响。

尽管 2019 年小麦中除 DON 以外的其他 11 种真菌毒素的检出率与平均污染水平较低, 但多种毒素协同污染检出率仍较高, 有 173 (59.9%, 173/289) 份样品被 2 种或 2 种以上毒素同时污染。这 173 份样品中, 76.9% (133/173) 的小麦样品中同时含有 DON+15-Ac-DON+3-Ac-DON 或 DON+15-Ac-DON 或 DON+3-Ac-DON 这三种组合中的任意一种, 污染率较高。目前已有研究表明, 当 2 种或 2 种以上毒素同时作用于细胞或动物时, 即使每种毒素的剂量在其无效应水平以下, 联合后可产生明显的毒性相加作用^[13]。据研究报道, DON、3-Ac-DON 和/或 15-Ac-DON 联合对 IPEC-1 细胞和 Caco-2 细胞具有协同细胞毒性作用^[14-15]。因此小麦中多种真菌毒素协同污染情况值得关注, 尤其是 DON 及其衍生物 3-Ac-DON 和 15-Ac-DON 的协同污染情况, 提示我国需对小麦中以 DON 及其衍生物为主的镰刀菌毒素污染进行持续动态监测, 以为风险评估和标准制修订提供技术支撑, 更好地保护消费者的健康。

参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Food Outlook: Biannual Report on Global Food Markets [R]. 2021, Rome.
- [2] LEE H J, RYU D. Worldwide Occurrence of Mycotoxins in Cereals and Cereal-Derived Food Products: Public Health Perspectives of Their Co-occurrence [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 65(33): 7034-7051.
- [3] GILBERT J, HABER S. Overview of some recent research developments in fusarium head blight of wheat [J]. Canadian Journal of Plant Pathology, 2013, 35(2): 149-174.
- [4] 马皎洁, 胡晓, 邵兵, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定面粉、玉米及其制品中的伏马菌素研究 [J]. 山东大学学报(医学版), 2012, 50(4): 115-120.
- [5] 于钊钊, 邵兵, 李凤琴, 等. 粮食中隐蔽型脱氧雪腐镰刀菌烯醇等多组分真菌毒素协同检测技术 [J]. 中华预防医学杂志, 2010, 44(8): 736-740.
- [6] ZHAO J Y, CHENG T X, XU W J, et al. Natural co-occurrence of multi-mycotoxins in unprocessed wheat grains from China [J]. Food Control, 2021, 13
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] The Commission of the European Communities. Setting maximum level for certain contamination in foodstuffs [S]. Commission Regulation (EC), No 1126/2007 of 29 September 2007.
- [9] XU W J, HAN X M, LI F Q. Co-occurrence of multi-mycotoxins in wheat grains harvested in Anhui province, China [J]. Food Control, 2019, 96: 180-185.
- [10] YAN P P, LIU Z Z, GONG Z Y, et al. Natural Occurrence of Deoxynivalenol and Its Acetylated Derivatives in Chinese Maize and Wheat Collected in 2017 [J]. Toxins, 2020, 12(3): 200.
- [11] 中华人民共和国农业农村部. 夏粮收获近八成, 丰收已成定局 [R]. 2019. http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/201906/t20190612_6316768.htm
- [12] 国家粮食和物资储备局. 2019 年新收获小麦质量调查情况的报告 [R]. 2019. http://www.lswz.gov.cn/html/ywpd/bzzl/2019-09/25/content_246667.shtml
- [13] SPEIJERS G J A, SPEIJERS M. Combined toxic effects of mycotoxins [J]. Toxicology Letters, 2004, 153: 91-98.
- [14] ALASSANE-KPEMBI I, PUEL O, OSWALD I P. Toxicological interactions between the mycotoxins deoxynivalenol, nivalenol and their acetylated derivatives in intestinal epithelial cells [J]. Archives of Toxicology, 2015, 89(8): 1337-1346.
- [15] ALASSANE-KPEMBI I, KOLF-CLAUW M, GAUTHIER T, et al. New insights into mycotoxin mixtures: The toxicity of low doses of Type B trichothecenes on intestinal epithelial cells is synergistic [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2013, 272: 191-198.