

调查研究

上海市售有机和传统面粉中7种真菌毒素的污染状况调查

徐安琪¹,秦璐昕²,周海燕¹,武爱波¹,刘弘²,刘娜¹

(1. 中国科学院大学,中国科学院上海营养与健康研究所,上海 200031;

2. 上海市疾病预防控制中心,上海 200336)

摘要:目的 比较上海市售有机和传统面粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)、玉米赤霉烯酮(ZEN)、伏马毒素 B1 (FB1)、细交链孢菌酮酸(TeA)、交链孢酚单甲醚(AME)、T-2 毒素(T-2)、赭曲霉毒素 A(Ochratoxin A, OTA) 7 种真菌毒素污染情况,并分析面粉中镰刀菌毒素、链格孢毒素和 OTA 的累积污染情况。方法 80 份面粉样品采用乙腈提取,超高效液相色谱-串联质谱法检测采集的面粉样品中 7 种真菌毒素的含量。7 种真菌毒素的线性范围良好,相关系数大于 0.99,加标回收率为 80.13%~122.86%,RSD 为 1.91%~17.14%,所建方法简单、快速、准确、精密度高,可用于面粉中多种真菌毒素的检测分析。结果 上海市售的 80 份面粉中,T-2、FB1 无检出,DON、ZEN、AME、OTA 的平均值在有机面粉中污染水平高于传统面粉。97.5% 的面粉样本中至少两种真菌毒素共存,其中 DON+ZEN+OTA 共存比例最高,为 18.75%。结论 上海市售面粉中,有机面粉中真菌毒素的污染率和污染水平高于传统面粉,面粉中镰刀菌毒素(DON、ZEN)、链格孢毒素(TeA、AME)和赭曲霉毒素 A 的累积污染值得关注。

关键词:有机面粉;传统面粉;超高效液相色谱-串联质谱法;真菌毒素;污染水平

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)02-0179-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.02.011

**Investigation on the contamination of organic and conventional wheat flour in
Shanghai City with seven kinds of mycotoxins**

XU Anqi¹, QIN Luxin², ZHOU Haiyan¹, WU Aibo¹, LIU Hong², LIU Na¹

(1. Shanghai Institute of Nutrition and Health, Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China; 2. Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract: Objective To compare the levels of contamination of seven mycotoxins, including deoxynivalenol (DON), zearalenone (ZEN), fumonisin B1 (FB1), tenuazonic acid (TeA), alternariol monomethyl ether (AME), T-2 Toxin (T-2), ochratoxin A (OTA) in organic and conventional wheat flour sold in Shanghai City, and analyze the cumulative contamination of *Fusarium* toxin, *Alternaria* toxin and OTA. **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, and the contents of the seven mycotoxins were detected using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The calibration curves for all mycotoxins were linear, with correlation coefficients above 0.99. The average recoveries of the spiked samples ranged from 80.13% to 122.86%, with relative standard deviations from 1.91% to 17.14%. This method is simple and rapid, with high accuracy and precision, and meets the requirements for mycotoxin analysis in flour. **Results** T-2 and FB1 were not detected in organic or conventional flours. The contamination levels of DON, ZEN, AME and OTA in organic flour were higher than those in conventional flour. The existence of at least two mycotoxins was observed in 97.5% of the flour samples, with DON+ZEN+OTA having the highest coexistence rate at 18.75%. **Conclusion** The rate and level of mycotoxin contamination in organic wheat flour were higher than those in conventional wheat flour. The cumulative contamination of *Fusarium* toxins (DON, ZEN), *Alternaria* toxins (TeA, AME) and OTA were also observed.

收稿日期:2022-09-16

基金项目:上海市科委技术标准领域项目(20DZ2202600)

作者简介:徐安琪 女 硕士研究生 研究方向为真菌毒素与食品安全 E-mail: xuanqi2021@sinh.ac.cn;

秦璐昕 女 副主任医师 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: qinluxin@sdc.sh.cn

徐安琪和秦璐昕为并列第一作者

通信作者:刘娜 女 副研究员 研究方向为真菌毒素与食品安全 E-mail: liuna@sinh.ac.cn

Key words: Organic flour; conventional flour; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; mycotoxin; contamination level

我国是全球最大的小麦主产国和消费国,2021年产量为1.34亿吨,占全球产量17.2%^[1]。面粉是小麦最主要的初级加工食品,广泛应用于各种加工制品中。与传统种植相比,有机种植选择抗病虫害的农作物品种,不使用化学农药、化肥、激素等人工合成物质,并采用一些特定的栽培技术^[2](如轮作、间作或种植能捕食昆虫的树木),是一种对土壤、生态系统和人类健康有利的农业方式^[3]。通过有机农业生产体系种植获得的有机面粉,是依据有机农业生产要求和相应标准生产加工,并且通过合法的有机食品认证机构认证的面粉。反之,传统面粉来自传统农业生产,种植期间通常使用农药、化肥、激素等。通常认为,有机面粉健康无公害,虽然有机面粉的价格通常比传统面粉要高,但随着全民健康意识的增强,仍受到大众喜爱。

小麦在种植、生长、收获过程中易受产毒真菌的污染发生病害^[4],如赤霉病、条锈病等,进而产生真菌毒素。真菌毒素是丝状真菌在适宜的环境条件下产生的小分子次级代谢产物,不仅具有致癌、致畸、致突变以及生殖紊乱、器官损伤等毒性作用^[5],而且在烹调加热或加工的条件下不易被破坏,严重威胁人类及动物的生命健康,是影响粮食安全的一类关键风险因子。尤其在有机种植过程中,由于不使用任何杀菌剂,部分学者提出小麦受到真菌侵染和真菌毒素污染的风险更高^[6-7]。受污染的小麦经筛选、清理、磨粉等工艺加工成面粉,真菌毒素在此过程中发生重新分配但并不会被破坏或消除。因此,面粉中真菌毒素的污染情况及食用安全性值得关注。影响面粉中真菌毒素污染水平的因素有很多:采前管理如小麦品种、生长季节和农业种植方式(有机和传统农业);采后管理如小麦干燥、清洗及储存条件^[8]。ANNUNZIATA等^[9]研究表明作物轮作及在收获后适当干燥谷物,可以最大限度地减少真菌毒素的形成。近年来,面粉中真菌毒素的污染包括脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)、伏马毒素(Fumonisin, FB)、单端孢霉烯类毒素(Trichothecenes, TCs)、赭曲霉毒素(Ochratoxin, OT)、交链孢毒素(Alternaria toxins, ATs)等经常被报道^[10-13]。国内外对面粉中真菌毒素的研究主要集中在小麦种类^[14]、包装方式^[15]、全麦和精制^[16-17]的分类比较上,但关于有机面粉和传统面粉中真菌毒素污染差异研究较少。

目前,国内外检测粮食中真菌毒素的仪器方法

主要有气相色谱法^[18-19]、高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)和超高效液相色谱-串联质谱法(Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[20-21]。UPLC-MS/MS法具有前处理简单、检测速度快、灵敏度高的优点,可适用于复杂基质样品中多组分真菌毒素的定性和准确定量。面粉中真菌毒素污染情况复杂,同一样本中多组分真菌毒素共存的风险较大,因此建立多种真菌毒素同时测定的方法对于监测真菌毒素污染水平十分必要。本实验建立了面粉中DON、ZEN、FB1、交链孢菌酮酸(Tenuazonic acid, TeA)、交链孢酚单甲醚(Alternariol monomethyl ether, AME)、T-2毒素(T-2)、赭曲霉毒素A(Ochratoxin A, OTA)TeA等7种真菌毒素同时测定的UPLC-MS/MS法,方法简便、灵敏、准确;基于该方法,分析比较了上海市售有机和传统面粉中真菌毒素污染水平及联合污染情况,为我国小麦及其制品中真菌毒素的污染提供数据支撑,为实施质量安全监管、指导消费者安全膳食提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

7种真菌毒素标准品: DON(D0156)、ZEN(Z2125)、FB1(F1147)、OTA(O1877)购于Sigma公司(St. Louis, MO, 美国); AME(ab144176)、TeA(ab142764)购于Abcam公司(Cambridge, MA, 美国); T-2(HY-N6792)购于MCE公司(美国); 色谱纯的甲醇、水、乙腈购于Honeywell公司(美国); 乙酸氨为色谱级, 实验用水均为经Milli-Q Gradient A 10仪器(Millipore, Billerica, MA, 美国)净化的超纯水。

涡旋仪(QT-2A 上海琪特分析仪器公司); 超声振荡器(KQ-500E 昆山市超声仪器有限公司); 高速离心机(5810R, Eppendorf公司); 超高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪(Accela 1250-TSQ Vantage™, Thermo Fisher Scientific)。

1.2 样品采集

随机抽取2022年上海市徐汇区(15份)、黄浦区(15份)、长宁区(15份)、闵行区(15份)、静安区(10份)、杨浦区(10份)超市、零售店袋装面粉样本共计80份,包括标称有机面粉32份,传统面粉48份,面粉重量为0.5~2.5 kg。所有样品都储存-20℃干燥处保存。面粉采样方法参考GB/T 6679—2003《固

体化工产品采样通则》^[22],采用圆筒形的尖顶抛光的金属采样器,按照上、中、下部分随机取样,每份取样量不少于10 g,放置于清洁干燥的塑封袋,密封保存。

1.3 样品前处理

参考 IRAKLI 等^[23]的方法。精密称取1 g 面粉样品,置于15 mL 离心管中,加入4 mL 含1% 甲酸的乙腈/水(75:25)溶液充分混合。涡旋后放置于超声提取仪中提取40 min 后,在4 000×g 转速条件下离心5 min。取2 mL 上清液后,过0.22 μm 尼龙滤膜过滤后进样。

1.4 UPLC-MS/MS检测真菌毒素

7种真菌毒素的UPLC-MS/MS检测条件参考已有报道做了部分修改^[11, 24]。

1.4.1 液相条件

流动相为A:5 mmol/L 乙酸铵水溶液,B:甲醇。色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C18 Column,130 Å,(100 mm×2.1 mm,1.7 μm)。进样器温度4 °C;进样量5 μL;流速:0.35 mL·min⁻¹。梯度洗脱程序如下:0~1 min 为5% B,1~9 min 为50% B,9~11 min 为100% B,11~12 min 为5% B。

1.4.2 质谱条件

离子化模式:正负离子模式下的电喷雾电离;喷雾电压:±3.5 kV;雾化温度:250 °C;鞘气压力:40 psi;辅助气压力:5 psi;毛细管温度:300 °C;各真菌毒素的质谱条件见表1。

1.4.3 检测灵敏度

以空白基质对线性范围的最低浓度进行逐级稀释,分别以3倍信噪比(S/N=3)和10倍信噪比(S/N=10)时对应的浓度确定方法的检出限(Limits of detection, LOD)和定量限(Limits of quantitation, LOQ)。

1.4.4 加标回收实验

取不含目标物的基质面粉样品进行加标回收实验,分别添加低、中、高3种浓度水平的混合标准溶液,每个浓度进行6次平行测定。基于我们之前的研究^[25],通过日内和日间分析,验证该方法的准确性和精密度。

表1 质谱条件

真菌毒素	分子质量	电离模式	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	碰撞电 压/eV
DON	296.32	-	355.00	265.00	17
			355.10	247.20	22
ZEN	318.36	-	317.11	175.03	25
			317.12	131.02	31
FB1	721.83	+	722.12	352.00	36
			722.11	334.00	45
TeA	197.23	+	198.12	139.12	14
			198.11	125.11	15
AME	272.25	+	273.10	128.12	43
			273.12	115.11	46
T-2	466.51	+	484.11	215.00	20
			484.12	165.00	66
OTA	403.81	+	404.12	221.00	35
			404.11	105.10	18

1.5 数据分析

Thermo Xcalibur Qual Browser 4.0 识别分析UPLC-MS 原始数据。各组经正态性和对数正态性检验后采用非参数统计。采用Kruskal-Wallis 和Mann-Whitney 检验比较不同类型面粉样品中真菌毒素的分布特征和差异, $P<0.05$ 为差异有统计学意义。所有统计分析和绘图均使用GraphPad Prism 9.0 软件进行。

2 结果

2.1 方法验证

2.1.1 线性参数、检出限和定量限

7种真菌毒素的线性参数、检出限及定量限见表2。将7种真菌毒素按照上述方法进行测定,以定量离子峰的峰面积为纵坐标,质量浓度(μg/L)为横坐标绘制标准曲线。由表2可知,7种真菌毒素的相关系数 R^2 均 >0.99 ,检出限LOD 范围为0.15~62.5 μg/kg,定量限LOQ 范围为0.30~125 μg/kg,低于LS/T 6133—2018《粮油检验 主要谷物中16种真菌毒素的测定 液相色谱-串联质谱法》中的测定范围^[24]。

表2 7种真菌毒素的线性参数、检出限及定量限

Table 2 Linear parameters, limits of detection and limits of quantification of 7 kinds of mycotoxins

真菌毒素	线性方程	相关系数 R^2	线性范围/(μg/kg)	检出限LOD/(μg/kg)	定量限LOQ/(μg/kg)
DON	$Y=31.211X$	0.993 9	31.25~2 000	1.57	3.13
ZEN	$Y=686.1X$	0.995 2	6.25~400	0.32	0.63
FB1	$Y=3.9578X$	0.994 9	156.25~10 000	62.5	125
TeA	$Y=130.6X$	0.998 5	31.25~2 000	1.57	3.13
AME	$Y=857.03X$	0.997 6	15.625~1 000	2.37	4.75
T-2	$Y=127.52X$	0.995 7	4~300	0.15	0.30
OTA	$Y=1 145.1X$	0.996 6	6.25~400	0.32	0.63

2.1.2 加标回收实验

7种真菌毒素的回收率和精密度见表3。在

低、中、高3个不同添加水平的平均回收率为80.13%~122.86%,相对标准偏差(Relative standard

deviation, RSD) 为 1.91%~17.14%, 符合 GB/T 27404—2008 的相关要求^[26]。由此可知, 本研究建立的方法用于面粉中 7 种真菌毒素的准确测定具有较好的精密度和回收率^[27]。上述方法验证的结果表明, 该方法可用于面粉中真菌毒素的定量测定。

表3 7种真菌毒素的加标回收率和相对标准偏差(n=6)

真菌毒素	加标浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSD/%
DON	50	100.25	3.97
	100	84.53	12.66
	200	80.13	2.64
ZEN	10	105.06	7.55
	20	100.27	2.43
	40	110.66	3.76
FB1	250	109.40	6.47
	500	106.68	11.72
	1 000	110.59	12.34
TeA	50	122.86	12.22
	100	80.78	4.94
	200	90.98	9.28
AME	25	97.33	3.04
	50	88.36	5.12
	100	100.24	1.91
T-2	7.5	83.29	6.74
	15	91.40	11.14
	30	104.69	17.14
OTA	10	100.71	8.5
	20	107.91	5.13
	40	106.42	5.72

2.2 上海市售有机和传统面粉中真菌毒素污染情况分析

上海市售面粉中真菌毒素的污染情况见表4。上海市售 80 份面粉中各真菌毒素的阳性率按照从高到低为 DON>OTA>AME>ZEN>TeA, 分别为 95%、82.5%、45%、43.75%、42.5%, FB1 和 T-2 并未检出。DON 在有机和传统面粉中检出率最高, OTA 次之。这与闫兆凤等^[28]对我国主粮中真菌毒

素污染结果一致, 我国小麦粉主要受到 DON、ZEN 及赭曲霉毒素的污染。

对于镰刀菌毒素, DON 在有机面粉的平均污染水平为 479.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高于传统面粉 398.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 二者污染率相似, 分别为 93.75%、95.83%。同时, 本研究中 DON 存在超标(>1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 超标率分别为有机面粉 12.5%、传统面粉 8.3%, 其余毒素均无超标。与 DON 相似, ZEN 在有机面粉的阳性率和平均值分别为 75%、1.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均高于传统面粉 22.92%、1.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且二者差异极显著($P<0.000 1$)。也有部分研究结果呈现与本文相反的结果^[8, 29], WANG 等^[14]发现英国传统面粉 DON 检出率高于有机面粉, 分别为 73%、44%; POLIŠENSKÁ 等^[30]研究表明传统小麦中镰刀菌毒素污染水平高于有机小麦, 这可能受杀菌剂、地区、小麦品种、天气条件等多重因素影响。研究表明, 镰刀菌毒素污染主要由农艺参数(如轮作、耕作、施肥和作物保护)和收获前的环境条件决定^[14]。JUAN 等^[31]检测了中国市场 54 份婴儿面粉, 发现 DON 污染率和污染水平最高, 分别为 90.7%、78.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 且有 29.6% 样本存在毒素共存, 其中 DON+ZEN、DON+AOH 共存率最高。

对于链格孢毒素, AME 在有机面粉的平均污染水平为 167.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高于传统面粉 95.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而污染率则是传统面粉中更高。与 AME 相反, TeA 在有机面粉的平均污染水平为 13.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 低于传统面粉 21.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。小麦中分离的链格孢菌 *Alternaria infectoria* 只产生 TeA, 互隔交链孢霉 *Alternaria alternata* 可同时产生 TeA、AOH 和 AME。何玲等^[32]报道了 2020 年四川地区 264 份面粉及其制品中 4 种链格孢霉毒素均有不同程度污染, TeA 检出率和污染水平最高, 为 97.7%、27.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 48.1% 的样本同时检出 4 种链格孢霉毒素 TeA+TEN+AOH+AME。

表4 7种真菌毒素在有机、传统面粉中的污染情况

Table 4 Contamination of 7 kinds of mycotoxins in organic and inorganic flour

真菌毒素	标准限值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	阳性个数	阳性率/%	有机面粉(n=32)				传统面粉(n=48)			
				阳性个数	阳性率/%	最大值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	阳性个数	阳性率/%	最大值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
DON	1 000 ^a	76	95	30	93.75	1 241	479.9	46	95.83	1 661	398.1
ZEN*	60 ^a	35	43.75	24	75	9.14	1.80	11	22.92	12.13	1.14
FB1	400 ^b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TeA	NF	34	42.5	10	31.25	74.49	13.44	24	50	123.90	21.36
AME	NF	36	45	13	40.63	694.20	167.50	23	47.92	545	95.97
T-2	50 ^b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OTA	5 ^a	66	82.5	25	78.13	4.87	2.07	41	85.42	4.61	1.93

注: ^a: GB 2761—2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量; ^{*}: 该毒素在有机和传统面粉中差异极显著($P<0.000 1$); ND: 未检出; NF: 未检索到

OTA 在有机与传统面粉中污染水平相似, 分别为 2.07、1.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 谷物收获期的气候条件和储

存期的温度湿度都是决定 OTA 的污染水平的主要因素^[33]。WANG^[34]研究发现有机谷物中的 OTA 含

量随着时间推移逐渐降低,现在与传统谷物中含量相似,可能是因为谷物收获后更好的质量管理以及干燥和储存设施的先进化^[35]。

综上, DON、ZEN、AME、OTA 在有机面粉平均污染水平并不低于传统面粉,这与 SACCO 等^[15]的研究结果一致,可能是由于有机农业不使用杀菌剂和矿物肥料导致。综合考虑,影响真菌毒素的因素较多,如气候条件、地理位置、小麦管理、面粉贮存、包装方式等,面粉种类(有机或传统)可能并非主要影响因素^[29]。

2.3.2 上海市售面粉中多组分真菌毒素的联合污染情况分析

面粉中多组分真菌毒素的联合污染情况见表 5。97.5% 的面粉样本至少有两种真菌毒素共存,包含两种真菌毒素的占比为 20%,共存类型有“DON-OTA”“DON-ZEN”“DON-AME”和“TeA-OTA”;

包含 3 种真菌毒素的占比为 37%,共存类型有“DON-ZEN-OTA”“DON-TeA-OTA”“DON-AME-OTA”“DON-ZEN-AME”“DON-TeA-AME”和“DON-ZEN-TeA”。仅含 3 种真菌毒素 DON-ZEN-OTA 的比率最高,为 18.75%,4 种真菌毒素 DON-TeA-AME-OTA 共存的比率次之,为 15%,再者,仅含两种毒素 DON-OTA 和 3 种毒素 DON-TeA-OTA 比率相同,为 13.75%。与本文结果类似, DOS SANTOS 等^[10]分别采集了巴西 2013 和 2014 年 5 个月份的 100 份面粉,所有的样本都检出两种或 3 种真菌毒素共存,其中 DON-ZEN 最多, DON-T-2 次之。ZHAO 等^[36]采集了 2018 年中国 338 份小麦籽粒,仅 6.8% 样本无毒素检出,11.8%、22.8%、14.5% 的样本分别含两种、3 种、4 种毒素污染,其中 3 种毒素 DON-3-ADON-15-ADON 检出率最高,为 11.2%。

表 5 面粉中多种真菌毒素的联合污染情况($n=80$)

Table 5 Combined contamination of multiple mycotoxins in flour ($n=80$)

个数	真菌毒素*	阳性个数($n=80$)	阳性率/%	有机样本个数($n=32$)	传统样本个数($n=48$)
0	—	1	1.25	0	1
1	DON	1	1.25	0	1
	DON-OTA	11	13.75	1	10
2	DON-ZEN	2	2.50	2	0
	DON-AME	2	2.50	0	2
	TeA-OTA	1	1.25	1	0
	DON-ZEN-OTA	15	18.75	11	4
3	DON-TeA-OTA	11	13.75	2	9
	DON-AME-OTA	5	6.25	2	3
	DON-ZEN-AME	4	5	3	1
	DON-TeA-AME	1	1.25	0	1
	DON-ZEN-TeA	1	1.25	1	0
	DON-TeA-AME-OTA	12	15	2	10
	DON-ZEN-AME-OTA	5	6.25	3	2
4	ZEN-TeA-AME-OTA	2	2.50	1	1
	DON-ZEN-TeA-AME	2	2.50	1	1
	DON-ZEN-TeA-OTA	1	1.25	1	0
	DON-ZEN-TeA-AME-OTA	3	3.75	1	2

注:*考虑到还有很多其他未检测或未知毒素的存在,在此说明为“仅含表中所列的 n 种”, $n=2,3,4,5$

有机和传统面粉中真菌毒素共污染情况见图 1。有机面粉真菌毒素 100.0% 检出且存在至少两种真菌毒素,两种毒素共存占比 12.5%,3 种毒素共存占比 59.4%,其中 34.4% 为 DON-ZEN-OTA 共存;4 或 5 种毒素共存占比 28.1%。传统面粉中 95.8% 存在至少两种毒素,两种毒素共存占比 25.0%,其中 20.8% 为 DON-OTA 共存;3 种毒素共存占比 37.5%,其中 18.8% 为 DON-TeA-OTA 共存;4 或 5 种毒素共存占比 33.3%,其中 20.8% 为 DON-TeA-AME-OTA 共存。这进一步说明面粉中镰刀菌毒素、链格孢毒素和赭曲霉毒素 A 污染的累积效应值得注意。

3 结论与展望

本研究建立了同时检测面粉中 7 种真菌毒素的 UPLC-MS/MS 方法,包括 DON、ZEN、FB1、TeA、AME、T-2、OTA;方法经验证满足面粉的检测要求,且线性关系良好,检出限低,灵敏度高,精密度和回收率高。分析比较有机和传统面粉中 7 种真菌毒素的污染水平,结果表明, DON 的检出率最高, OTA 次之。通常认为高价格的有机面粉不使用农药、杀菌剂、化肥等,是安全的无公害产品,但本文的研究结果表明除 TeA 外, DON、ZEN、AME、OTA 在有机面粉污染水平并不低于传统面粉。DON 超标率分别为有机面粉 12.5%、传统面粉 8.3%,其余毒素均

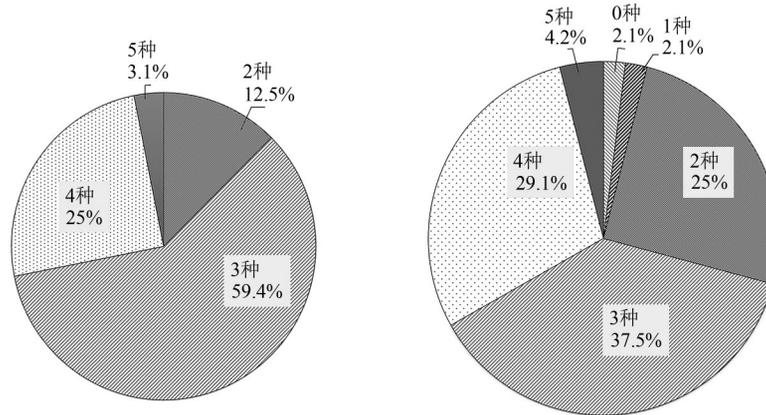


图1 有机(左)、传统(右)面粉真菌毒素共存图

Figure 1 Coexistence mycotoxins in organic (left) and conventional flour(right)

无超标;ZEN的平均污染水平在有机、传统面粉中差异极显著。此外97.5%的面粉样本存在至少两种真菌毒素联合污染现象,其中DON-ZEN-OTA共存占比最高。因此,有机面粉的食用安全性及真菌毒素的防控值得关注,本文旨在为有机面粉对生产、消费和监管提供参考,希望相关部门给予重视并制定相应的政策和措施,以保障餐桌上的粮食安全。此外,本文仅采集了部分上海市售面粉,且样本量有限,后续仍需从以下3方面进行研究:第一,扩大样本量和采样地区;第二,对DON和ZEN及其衍生物进行后续研究,并探讨在面粉中差异显著的原因;第三,小麦的种植生产、收获,及面粉贮存时间、温度和包装方式等可能会对真菌毒素产生和污染有一定影响,均应予以考虑。

参考文献

- [1] 刘慧. 全球小麦供需形势趋紧[N]. 经济日报, 2021-08-24(1).
LIU H. Global wheat supply and demand situation tightening[N]. Economic Daily News, 2021-08-24(1).
- [2] ESTEVES R C, VENDRAMINI A L D, ACCIOLY F. A qualitative meta-synthesis study of the convergence between organic crop regulations in the United States, Brazil, and Europe[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 107: 343-357.
- [3] LEE J, NECPALOVA M, SIX J. Biophysical potential of organic cropping practices as a sustainable alternative in Switzerland[J]. Agricultural Systems, 2020, 181: 102822.
- [4] ZHENG T, HUA C, LI L, et al. Integration of meta-QTL discovery with omics: Towards a molecular breeding platform for improving wheat resistance to *Fusarium* head blight[J]. The Crop Journal, 2021, 9(4): 739-749.
- [5] YANG X, ZHAO Z, TAN Y, et al. Risk profiling of exposures to multiclass contaminants through cereals and cereal-based products consumption: A case study for the inhabitants in Shanghai, China [J]. Food Control, 2020, 109964.
- [6] TREWAVAS A. Urban myths of organic farming [J]. Nature, 2001, 410(6827): 409-410.
- [7] BERNHOFT A, WANG J, LEIFERT C. Effect of organic and conventional cereal production methods on *Fusarium* head blight and mycotoxin contamination levels [J]. Agronomy, 2022, 12(4): 797.
- [8] BRYŁA M, WAŚKIEWICZ A, KSIENIEWICZ-WOŹNIAK E, et al. Modified *Fusarium* mycotoxins in cereals and their products-metabolism, occurrence, and toxicity: An updated review [J]. Molecules, 2018, 23(4): 963.
- [9] ANNUNZIATA L, SCHIRONE M, VISCIANO P, et al. Determination of aflatoxins, deoxynivalenol, ochratoxin A and zearalenone in organic wheat flour under different storage conditions [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2021, 56(8): 4139-4148.
- [10] DOS SANTOS I D, PIZZUTTI I R, DIAS J V, et al. Mycotoxins in wheat flour: Occurrence and co-occurrence assessment in samples from Southern Brazil. Food Additives & Contaminants: Part B, 2021, 14(2): 151-161.
- [11] JI X F, XIAO Y P, WANG W, et al. Mycotoxins in cereal-based infant foods marketed in China: Occurrence and risk assessment [J]. Food Control, 2022, 138: 108998.
- [12] LI F H, JIANG D F, ZHOU J Y, et al. Mycotoxins in wheat flour and intake assessment in Shandong province of China [J]. Food Additives & Contaminants Part B, 2016, 9(3): 170-175.
- [13] ELARIDI J, YAMANI O, AL MATARI A, et al. Determination of ochratoxin A (OTA), ochratoxin B (OTB), T-2, and HT-2 toxins in wheat grains, wheat flour, and bread in Lebanon by LC-MS/MS [J]. Toxins, 2019, 11(8): 471.
- [14] WANG J, HASANALIEVA G, WOOD L, et al. Effect of wheat species (*Triticum aestivum* vs *T. spelta*), farming system (organic vs conventional) and flour type (wholegrain vs white) on composition of wheat flour - Results of a retail survey in the UK and Germany - 3 [J]. Pesticide residue content. Food Chemistry: X, 2020, 7: 100089.
- [15] SACCO C, DONATO R, ZANELLA B, et al. Mycotoxins and flours: Effect of type of crop, organic production, packaging type on the recovery of fungal genus and mycotoxins [J]. International Journal of Food Microbiology, 2020, 334: 108808.
- [16] HAJNAL E J, BABIC J, PEZO L, et al. Effects of extrusion process on *Fusarium* and *Alternaria* mycotoxins in whole grain *Triticale* flour [J]. LWT, 2022, 155: 112926.
- [17] ZHANG Y Y, PEI F, FANG Y, et al. Comparison of concentration

- and health risks of 9 *Fusarium* mycotoxins in commercial whole wheat flour and refined wheat flour by multi-IAC-HPLC [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 763-769.
- [18] 徐一达,袁晓,王海鸣,等. 色谱法检测真菌毒素的研究进展[J]. *粮油食品科技*, 2018, 26(6): 54-61.
XU Y D, YUAN X, WANG H M, et al. Research progress in detection of mycotoxins by chromatography [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2018, 26(6): 54-61.
- [19] 龚蕾,韩智,程慧,等. 谷物及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物的检测及污染规律分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(4): 307-312.
GONG L, HAN Z, CHENG H, et al. Determination and contamination pattern of deoxynivalenol and derivatives in cereals and their products[J]. *Food Science*, 2020, 41(4): 307-312.
- [20] 齐春艳,许秀丽,国伟,等. QuEChERS结合UPLC-Q/Orbitrap HRMS法测定小麦粉中9种真菌毒素[J]. *食品科学*, 2022, 43(4): 315-320.
QI C Y, XU X L, GUO W, et al. Determination of nine mycotoxins in wheat flour by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2022, 43(4): 315-320.
- [21] 郑嘉,王红旗,刘继红,等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测小麦中19种真菌毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5382-5390.
ZHENG J, WANG H Q, LIU J H, et al. Determination of 19 kinds of mycotoxins in wheat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(16): 5382-5390.
- [22] 国家质量监督检验检疫总局. 固体化工产品采样通则: GB/T 6679—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. General rules for sampling solid chemical products: GB/T 6679-2003[S]. Beijing: China Standard Press, 2004.
- [23] IRAKLI M N, SKENDI A, PAPAGEORGIOU M D. HPLC-DAD-FLD method for simultaneous determination of mycotoxins in wheat bran [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2017, 55(7): 690-696.
- [24] 国家粮食和物资储备局. 粮油检验 主要谷物中16种真菌毒素的测定 液相色谱-串联质谱法: LS/T 6133—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Inspection of grain and oils-Determination of 16 mycotoxins in cereals-HPLC-MS/MS method: LS/T 6133—2018 [S]. Beijing, National Food and Strategic Reserves Administration, 2018: 7-1.
- [25] ZHOU H Y, LIU N, YAN Z, et al. Development and validation of the one-step purification method coupled to LC-MS/MS for simultaneous determination of four aflatoxins in fermented tea [J]. *Food Chemistry*, 2021, 354: 129497.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Laboratory quality control standards for physical and chemical testing of food: GB/T 27404-2008 [S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [27] SOLEIMANY F, JINAP S, ABAS F. Determination of mycotoxins in cereals by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(4): 1055-1060.
- [28] 闫兆凤,黄常刚,杨欣. 中国主粮中真菌毒素污染现状[J]. *卫生研究*, 2022, 51(4): 685-691.
YAN Z F, HUANG C G, YANG X. Mycotoxin contamination in staple grains in China [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2022, 51(4): 685-691.
- [29] BRODAL G, HOFGAARD I S, ERIKSEN G S, et al. Mycotoxins in organically versus conventionally produced cereal grains and some other crops in temperate regions [J]. *World Mycotoxin Journal*, 2016, 9(5): 755-770.
- [30] POLIŠENSKÁ I, JIRSA O, SALAVA J, et al. *Fusarium* mycotoxin content and *Fusarium* species presence in Czech organic and conventional wheat [J]. *World Mycotoxin Journal*, 2021, 14(2): 201-211.
- [31] JUAN C, RITIENI A, MANES J. Occurrence of *Fusarium* mycotoxins in Italian cereal and cereal products from organic farming [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 1747-1755.
- [32] 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状况调查[J]. *预防医学情报杂志*, 2020, 36(11): 1433-1437.
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): 1433-1437.
- [33] AGRIOPOULOU S, STAMATELOPOULOU E, VARZAKAS T. Advances in occurrence, importance, and mycotoxin control strategies: Prevention and detoxification in foods [J]. *Foods*, 2020, 9(2): 137.
- [34] WANG J. Effect of organic and conventional agronomic practices and variety of choice on nutritional quality, the contents of undesirable compounds and yield of cereals [D]. Newcastle: Newcastle University., 2019.
- [35] HAN Z, NIE D, EDIAGE E N, et al. Cumulative health risk assessment of co-occurring mycotoxins of deoxynivalenol and its acetyl derivatives in wheat and maize: Case study, Shanghai, China [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, 74: 334-342.
- [36] ZHAO J Y, CHEN T X, XU W Y. Natural co-occurrence of multi-mycotoxins in unprocessed wheat grains from China [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108321.