

风险监测

2017年山东省部分地区玉米及其制品中白僵菌素和恩镰孢菌素污染调查

韩小敏,徐文静,刘明,张靖,王美美,李凤琴

(国家食品安全风险评估中心 国家卫生健康委员会食品安全风险评估重点实验室,北京 100021)

摘要:目的 调查山东省部分地区2017年产玉米及其制品中六酯肽类真菌毒素,包括白僵菌素(BEA)和恩镰孢菌素(ENNs)中恩镰孢菌素A(ENA)、恩镰孢菌素A₁(ENA₁)、恩镰孢菌素B(ENB)和恩镰孢菌素B₁(ENB₁)的污染情况。方法 从山东省东部、西部、南部和中部四个地区采集2017年产玉米及其制品158份,样品经乙腈-水(85:15,V/V)提取、固相萃取柱净化后高效液相色谱-串联质谱测定5种毒素的含量。结果 BEA是158份样品中的主要污染毒素,其阳性率和平均值分别为82.3%(130/158)和65.26 μg/kg,4种ENNs的阳性率和平均值分别为ENA:55.1%(87/158)和0.28 μg/kg,ENA₁:8.2%(13/158)和0.62 μg/kg,ENB:3.8%(6/158)和1.19 μg/kg,ENB₁:56.3%(89/158)和0.13 μg/kg。玉米粒、玉米粉和玉米碴中5种毒素的平均值分别为BEA:46.96、86.45和0.17 μg/kg,ENA:0.13、0.35和0.06 μg/kg,ENA₁:0.14、0.76和0.00 μg/kg,ENB:0.23、2.15和0.00 μg/kg,ENB₁:0.21、0.15和0.08 μg/kg。东部地区样品中BEA的污染最严重,其阳性率和平均值分别为87.0%(87/100)和95.75 μg/kg;除南部地区ENA和ENB₁的阳性率较高(均为91.3%,21/23)外,4种ENNs在其他3个地区阳性率均较低,且4种ENNs在4个地区的平均值均低于BEA。结论 山东省部分地区玉米及其制品可受5种六酯肽类真菌毒素的污染,BEA的污染水平高于4种ENNs的污染水平;毒素污染存在种类和地域差异,建议在山东省开展大范围监测的基础上,重点监测东部沿海地区玉米及其制品中BEA的含量。

关键词:玉米;玉米制品;白僵菌素;恩镰孢菌素;六酯肽类真菌毒素;食品污染物;风险监测

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2018)06-0622-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.06.014

Survey on natural occurrence of beauvericin and enniatins in corn and corn-based samples collected from Shandong Province of China in 2017

HAN Xiaomin, XU Wenjing, LIU Ming, ZHANG Jing, WANG Meimei, LI Fengqin

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

Abstract: Objective To investigate the natural occurrence of hexadepsipeptides mycotoxins, including beauvericin (BEA), enniatins (ENNs) of enniatin A (ENA), enniatin A₁ (ENA₁), enniatin B (ENB), and enniatin B₁ (ENB₁) in corn and corn-based samples collected from Shandong Province in 2017. **Methods** One hundred and fifty-eight corn and corn-based samples were collected from the east, west, south, and central district of Shandong in 2017. The samples were extracted with acetonitrile-water (85:15, V/V), cleaned up with solid phase extraction column, followed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) detection of the concentrations of 5 mycotoxins. **Results** BEA was the predominant mycotoxin in 158 samples, and the positive rate and the average level of BEA were 82.3% (130/158) and 65.26 μg/kg. The positive rates and the average levels of 4 ENNs were 55.1% (87/158) and 0.28 μg/kg for ENA, 8.2% (13/158) and 0.62 μg/kg for ENA₁, 3.8% (6/158) and 1.19 μg/kg for ENB, 56.3% (89/158) and 0.13 μg/kg for ENB₁. The average levels of the 5 mycotoxins in corn kernels, corn flour and corn flakes were 46.96, 86.45 and 0.17 μg/kg for BEA, 0.13, 0.35 and 0.06 μg/kg for ENA, 0.14, 0.76 and 0.00 μg/kg for ENA₁, 0.23, 2.15 and 0.00 μg/kg for ENB, 0.21, 0.15 and 0.08 μg/kg for ENB₁. BEA was the most predominant mycotoxin in samples collected from east district, and the positive rate and the average level for those samples were 87.0% (87/100) and 95.75 μg/kg. The positive rates of 4 ENNs in the east, west and central districts were lower than those of BEA, but not for the positive rates of ENA and ENB₁ in south (both of 91.3%, 21/23). The average levels

收稿日期:2018-11-12

基金项目:生物安全重点研发计划(2017YFC1200901);国家重点研发计划食品安全关键技术研发(2017YFC1601103)

作者简介:韩小敏 女 副研究员 研究方向为食品卫生 E-mail:hanxiaomin@cfsa.net.cn

通信作者:李凤琴 女 研究员 研究方向为食品微生物 E-mail:lifengqin@cfsa.net.cn

of 4 ENNs in the 4 districts were lower than BEA. **Conclusion** Corn and corn-based products collected from Shandong were contaminated by 5 hexadepsipeptides mycotoxins, especially for BEA, and there were mycotoxin kinds and geographic distribution differences for mycotoxin contamination. It was necessary to conduct a wide range of monitoring especially for BEA in corn and corn-based samples collected from eastern seaboard of Shandong.

Key words: Corn; corn-based samples; beauvercin; enniatins; hexadepsipeptides mycotoxin; food contaminants; risk monitoring

白僵菌素 (beauvericin, BEA) 和恩镰孢菌素 (enniains, ENNs) 是由镰刀菌属的多种菌种侵染玉米、小麦等谷物后, 在潮湿和低温条件下产生的六酯肽类真菌毒素^[1-2]。研究^[3-6]发现, BEA 和 ENNs 具有基因毒性和细胞毒性, 可诱导染色体畸变、姊妹染色单体交换和微核形成等。欧盟食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 2014 年发布的食品和饲料中 BEA 和 ENNs 的风险评估报告中指出, BEA、恩镰孢菌素 A (enniain A, ENA)、恩镰孢菌素 A₁ (enniain A₁, ENA₁)、恩镰孢菌素 B (enniain B, ENB) 和恩镰孢菌素 B₁ (enniain B₁, ENB₁) 是目前最常见的污染食品和饲料的六酯肽类真菌毒素^[3]。

SØRENSEN 等^[7]对丹麦 2005—2006 年收获的 73 份玉米和 20 份玉米青贮饲料中 BEA 和 4 种 ENNs 的污染调查表明, 两类样品中 ENA、ENA₁、ENB 和 ENB₁ 的检出率由高到低均为 ENB > ENB₁ > ENA₁ > ENA。此外, 在巴西^[8]、西班牙^[9]、摩洛哥^[10]、突尼斯^[11]、葡萄牙^[12]、波兰^[13]、芬兰^[14]、挪威^[15]和瑞典^[16]等国家的谷物及其制品中也检测到该类毒素。目前, 我国尚无谷物中该类毒素污染调查的报道, 本课题组前期在综述了国际上食品中 BEA 和 ENNs 的污染与分析方法最新研究进展的基础上^[17], 建立了高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 同时测定玉米及其制品中 BEA、ENA、ENA₁、ENB 和 ENB₁ 的方法^[18]。为了解两类毒素在谷物中的污染情况, 选择我国人口大省和玉米及其制品消费大省的山东省进行调查。从山东省的东部、西部、南部和中部四个地区采集 2017 年产玉米粒、玉米粉和玉米碴样品, 共计 158 份, 并对样品中 BEA、ENA、ENA₁、ENB 和 ENB₁ 的污染情况进行分析, 为谷物中该类毒素的防治和控制提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品信息

根据山东省的地理位置、气候条件等情况, 选择山东省的东部、西部、南部和中部 4 个地区为本研究的采样点。为保证所采样品的代表性, 从每个地区分别选择 3 或 4 个地级市作为本研究的分采样

点, 随后从每个分采样点所辖的超市、农家和农贸市场进行样品采集, 共采集 2017 年产玉米粒 71 份、玉米粉 68 份和玉米碴 19 份, 共计 158 份。样品信息见表 1。样品采集后置塑料自封袋内, 编号并记录, 于阴凉干燥处保存。

表 1 本研究采集的玉米及其制品 (份)

Table 1 Corn and corn-based samples collected in this study

地区	玉米粒	玉米粉	玉米碴	合计
东部 (青岛、烟台、威海)	51	45	4	100
西部 (聊城、德州、菏泽)	7	7	2	16
南部 (枣庄、临沂、济宁、日照)	2	12	9	23
中部 (济南、淄博、莱芜、泰安)	11	4	4	19
合计	71	68	19	158

1.1.2 主要仪器与试剂

QTRAPTM 5500 HPLC-MS/MS (配备 ExionLC 系统和 QTRAPTM 5500 质谱仪, 美国 AB Sciex)、涡旋混合器、圆周式震荡器 (德国 IKA)、低温离心机、Sep-Pak Vac C₁₈ 固相萃取柱 (SPE, 200 mg, 3 ml, 美国 Waters)。

BEA (BIA-B1238, CAS: 26048-05-5)、ENA (BIA-E1165, CAS: 2503-13-1)、ENA₁ (BIA-E1166, CAS: 4530-21-6)、ENB (BIA-E1167, CAS: 917-13-5) 和 ENB₁ (BIA-E1168, CAS: 19914-20-6) 均为固体粉末标准品 (纯度均 ≥ 97%), 购自澳大利亚 Bioaustralis; 甲醇、乙腈、醋酸、乙酸铵均为质谱纯, 超纯水由本实验室的超纯水仪制备 (美国 Millipore)。

1.2 方法

1.2.1 样品的前处理、提取和净化

样品粉碎、提取和净化过程, 按文献 [18] 方法进行。

1.2.2 基质匹配标准曲线的制作

取取自山东地区的 5 种不同的空白玉米样品混合均匀后按照 1.2.1 的方法提取后获得提取溶液, 用该溶液配制不同浓度的毒素标准品溶液并制作基质匹配标准曲线, 用于毒素含量的测定; 并将 5 种空白玉米样品混合均匀后添加低水平的毒素标准品溶液, 按 1.2.1 的方法提取测定后确定样品的检出限。

1.2.3 仪器条件

高效液相色谱、质谱条件均按文献 [18] 描述的条件进行毒素含量的测定。样品测定过程中待测

定毒素色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间比较,变化范围应在 $\pm 2.5\%$ 之内,且待测定毒素的定性离子必须出现,每种毒素应包括一个母离子和两个子离子。目标化合物的两个子离子的相对丰度比与浓度相当的标准溶液比较,其允许偏差不应超过下述范围,即相对离子丰度 $\geq 50\%$,允许相对离子偏差为 $\pm 20\%$;相对离子丰度为 $\geq 20\% \sim 50\%$,允许相对离子偏差为 $\pm 25\%$;相对离子丰度为 $10\% \sim 20\%$,允许相对离子偏差为 $\pm 30\%$;相对离子丰度 $\leq 10\%$,允许相对离子偏差为 $\pm 50\%$ 。5种毒素的母离子、定量离子和定性离子分别如下, BEA为801.4、244.1和262.1; ENA为699.5、210.1和228.2; ENA₁为685.5、210.2和228.2; ENB为657.5、196.2和214.1; ENB₁为657.5、196.1和210.2。

1.2.4 数据处理

采用 MultiQuant™ 3.0.2 软件(美国 AB Sciex)对每份样品中各种毒素色谱峰的峰面积、线性关

系、校正曲线等进行计算。数据处理包括各种毒素污染水平的最大值、最小值、平均值、中位数等参数和各种毒素的协同污染情况和相关性等,采用 SPSS 19.0 软件进行计算。

2 结果与分析

2.1 山东省玉米及其制品中 BEA 和 ENNs 的污染情况

由表2可知,部分玉米及其制品中检出 BEA 和 ENNs,所有玉米碴样品中均未检出 ENA₁ 和 ENB。此外,所有样品中 BEA 的平均值明显高于4种 ENNs 的平均值。5种毒素的阳性率由高到低依次为 BEA (82.3%, 130/158)、ENB₁ (56.3%, 89/158)、ENA (55.1%, 87/158)、ENA₁ (8.2%, 13/158)、ENB (3.8%, 6/158),阳性样品中5种毒素的平均值由高到低依次为 BEA (65.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENB (1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENA₁ (0.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENA (0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENB₁ (0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

表2 2017年山东省玉米及其制品中 BEA 和 ENNs 污染情况($n=158$)

Table 2 Natural occurrence of BEA and ENNs in corn and corn-based samples from Shandong Province in 2017

玉米及其制品	毒素	阳性率/%	范围/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	中位数/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
玉米粒	BEA	85.9(61/71)	0.06~1 006.56	46.96	3.22
	ENA	2.8(2/71)	0.09~0.17	0.13	0.13
	ENA ₁	4.2(3/71)	0.09~0.16	0.14	0.16
	ENB	4.2(3/71)	0.05~0.37	0.23	0.27
	ENB ₁	4.2(3/71)	0.10~0.32	0.21	0.21
玉米粉	BEA	95.6(65/68)	0.04~860.16	86.45	7.32
	ENA	97.1(66/68)	0.06~16.61	0.35	0.06
	ENA ₁	14.7(10/68)	0.02~6.29	0.76	0.15
	ENB	4.4(3/68)	0.86~3.21	2.15	2.37
	ENB ₁	98.5(67/68)	0.08~3.33	0.15	0.10
玉米碴	BEA	21.1(4/19)	0.10~0.20	0.17	0.17
	ENA	100.0(19/19)	0.06~0.07	0.06	0.06
	ENA ₁	0.0(0/19)	0.00	0.00	0.00
	ENB	0.0(0/19)	0.00	0.00	0.00
	ENB ₁	100.0(19/19)	0.07~0.13	0.08	0.09

71份玉米粒样品中, BEA 的阳性率、平均值和中位数均高于4种 ENNs,且玉米粒样品中 BEA 的最大值远大于4种 ENNs 的最大值,可达1 006.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。68份玉米粉样品中, ENB₁、ENA 和 BEA 的阳性率均较高,分别为98.5% (67/68)、97.1% (66/68) 和95.6% (65/68);其次为 ENA₁ (14.7%, 10/68),最低为 ENB (4.4%, 3/68);玉米粉阳性样品中5种毒素的平均值由高到低依次为 BEA (86.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENB (2.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENA₁ (0.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENA (0.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、ENB₁ (0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。19份玉米碴样品中, ENA 和 ENB₁ 的阳性率最高均为100.0% (19/19),其次为 BEA (21.1%, 4/19),均未检出 ENA₁ 和 ENB。玉米碴阳性样品中 BEA、ENA 和 ENB₁ 的污染范围、平均

值均低于玉米粒和玉米粉阳性样品。

2.2 不同地区来源的玉米及其制品中 BEA 和 ENNs 的污染

由表3可知,山东省东部和中部地区玉米及其制品中检出 BEA 和 ENNs,西部和南部地区的玉米及其制品中均未检出 ENB。东部地区所有玉米及其制品中 BEA 的阳性率、平均值和中位数均高于西部、南部和中部地区。从地区分布看, BEA 的阳性率、平均值和中位数由高到低依次为东部、西部、中部和南部地区。东部地区威海市的1份玉米粒样品中 BEA 的含量最高,达1 006.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$;另有20份来自威海市和2份来自青岛市的玉米及其制品中 BEA 的含量超过100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中17份为玉米粉样

品、5份为玉米粒样品。西部、南部和中部地区所有玉米及其制品中 BEA 的最大污染水平分别为 20.58、28.63 和 9.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且远低于东部地区 (1006.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

表3 2017年山东省不同地区来源的玉米及其制品中 BEA 和 ENNs 污染差异 ($n=158$)

Table 3 Geographic distribution difference on natural occurrence of BEA and ENNs in corn and corn-based samples from Shandong in 2017

地区	毒素	阳性率/%	范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中位数/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
东部	BEA	87.0(87/100)	0.09~1006.56	95.75	9.05
	ENA	47.0(47/100)	0.06~16.61	0.45	0.06
	ENA ₁	7.0(7/100)	0.02~6.29	1.06	0.16
	ENB	3.0(3/100)	0.86~3.21	2.15	2.37
	ENB ₁	48.0(48/100)	0.07~3.33	0.18	0.21
西部	BEA	81.3(13/16)	0.04~20.58	4.35	1.03
	ENA	62.5(10/16)	0.06~0.21	0.09	0.06
	ENA ₁	12.5(2/16)	0.08~0.09	0.09	0.09
	ENB	0.0(0/16)	0.00	0.00	0.00
	ENB ₁	56.3(9/16)	0.07~0.09	0.07	0.07
南部	BEA	65.2(15/23)	0.10~28.63	3.34	0.64
	ENA	91.3(21/23)	0.06~0.17	0.07	0.06
	ENA ₁	8.7(2/23)	0.06~0.08	0.07	0.07
	ENB	0.0(0/23)	0.00	0.00	0.00
	ENB ₁	91.3(21/23)	0.07~0.13	0.09	0.08
中部	BEA	78.9(15/19)	0.16~9.46	3.15	2.34
	ENA	47.4(9/19)	0.06~0.12	0.08	0.06
	ENA ₁	10.5(2/19)	0.16~0.16	0.16	0.16
	ENB	15.8(3/19)	0.05~0.37	0.23	0.27
	ENB ₁	57.9(11/19)	0.07~0.33	0.10	0.12

不同地区玉米及其制品中 ENA 的阳性率从高到低依次为南部 (91.3%, 21/23)、西部 (62.5%, 10/16)、中部 (47.4%, 9/19)、东部 (47.0%, 47/100) 地区。所有阳性玉米及其制品中 ENA 的平均值和最大污染水平从高到低依次为东部 (0.45 和 16.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、西部 (0.09 和 0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中部 (0.08 和 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、南部 (0.07 和 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 地区。东部、西部、南部和中部地区的玉米及其制品中 ENA₁ 的阳性率、平均值和中位数差别不大 (表 3)。西部和南部地区的玉米及其制品中均未检出 ENB, 南部地区玉米及其制品中 ENB₁ 的阳性率 (91.3%, 21/23) 高于中部 (57.9%, 11/19)、西部 (56.3%, 9/16) 和东部 (48.0%, 48/100) 地区。4 个地区的阳性玉米及其制品中 ENB₁ 的平均值和中位数差异不大, 两者的范围分别为 0.07~0.18 和 0.07~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3 山东省玉米及其制品中 BEA 和 ENNs 的协同污染情况

研究^[1-3]证实, BEA 和 ENNs 是由镰刀菌属的尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)、燕麦镰刀菌 (*F. avenaceum*) 等多种镰刀菌在特定条件下产生的六酯肽类真菌毒素。JESTOI 等^[19]发现 BEA 和 ENNs 在合成过程中具有某些相同的前体化合物, 如 D-2-羟基异戊酸、腺苷三磷酸 (ATP)/Mg²⁺、S-腺苷甲硫氨酸 (adenosyl methionine, AdoMet) 和类似的

生物合成酶等, 因此有必要对 5 种毒素的协同污染情况进行分析。由表 4 可知, 在不同的毒素污染组合中, 同时被 3 种毒素污染的样品最常见, 占有所有样品的 38.0% (60/158); 其次为被 1 种和 2 种毒素污染的样品, 分别为 34.2% (54/158) 和 15.2% (24/158); 只有 6.3% (10/158) 和 1.9% (3/158) 的样品没有被 5 种毒素中的任何一种污染和同时被 5 种毒素污染。

从样品类型看, 本研究采集的玉米粉和玉米碴样品至少能被 2 种及以上毒素污染。玉米粉样品中, 同时被 3 种毒素污染的样品最多 (76.5%, 52/68), 组合均为 BEA-ENA-ENA₁; 同时被 4 种毒素污染的样品为 10.3% (7/68), 组合为 BEA-ENA-ENA₁-ENB; 同时被 2 种毒素污染的样品为 8.8% (6/68), 组合包括 BEA-ENA₁ (2.9%, 2/68)、BEA-ENA (1.5%, 1/68) 和 ENA-ENA₁ (4.4%, 3/68); 仅有 4.4% (3/68) 的玉米粉样品同时被 5 种毒素污染。玉米碴样品中, 同时被 2 种毒素污染的样品最多 (78.9%, 15/19), 组合均为 ENA-ENA₁; 同时被 3 种毒素污染的样品为 21.1% (4/19); 未检出同时被 4 种或 5 种毒素污染的玉米碴样品。玉米粒样品中, 仅被 BEA 污染的最多 (76.1%, 54/71); 14.1% (10/71) 的样品未被任何毒素污染; 同时被 2 种和 3 种毒素污染的样品分别为 4.2% (3/71) 和 5.6% (4/71), 组合包括 BEA-ENB₁ (4.2%, 3/71)、

表4 2017年山东省玉米及其制品中BEA和ENNs协同污染情况分析($n=158$)

Table 4 Co-contamination of BEA and 4 ENNs in corn and corn-based samples from Shandong Province in 2017

毒素	玉米粒		玉米粉		玉米碴		合计
	阳性率/%	毒素组合(%)	阳性率/%	毒素组合(%)	阳性率/%	毒素组合(%)	
0种毒素	14.1(10/71)	—	0.0(0/68)	—	0.0(0/19)	—	6.3(10/158)
1种毒素	76.1(54/71)	BEA(76.1%,54/71)	0.0(0/68)	—	0.0(0/19)	—	34.2(54/158)
2种毒素	4.2(3/71)	BEA-ENB ₁ (4.2%,3/71)	8.8(6/68)	BEA-ENA ₁ (2.9%,2/68) BEA-ENA(1.5%,1/68) ENA-ENA ₁ (4.4%,3/68)	78.9(15/19)	ENA-ENA ₁ (78.9%,15/19)	15.2(24/158)
3种毒素	5.6(4/71)	BEA-ENA-ENA ₁ (1.4%,1/71) BEA-ENA ₁ -ENB(2.8%,2/71) BEA-ENA-ENB(1.4%,1/71)	76.5(52/68)	BEA-ENA-ENA ₁ (76.5%,52/68)	21.1(4/19)	BEA-ENA-ENA ₁ (21.1%,4/19)	38.0(60/158)
4种毒素	0.0(0/71)	—	10.3(7/68)	BEA-ENA-ENA ₁ -ENB(10.3%,7/68)	0.0(0/19)	—	4.4(7/158)
5种毒素	0.0(0/71)	—	4.4(3/68)	BEA-ENA-ENA ₁ -ENB-ENB ₁ (4.4%,3/68)	0.0(0/19)	—	1.9(3/158)

注:—表示无该类毒素组合

BEA-ENA-ENA₁(1.4%,1/71)、BEA-ENA₁-ENB(2.8%,2/71)和BEA-ENA-ENB(1.4%,1/71)。

3 讨论

BEA、ENA、ENA₁、ENB和ENB₁作为食品和饲料中最常见的六酯肽类真菌毒素,已在西班牙^[9]、摩洛哥^[10]、突尼斯^[11]、芬兰^[14]、挪威^[15]等多个国家的谷物及其制品中检出。EFSA对两类毒素的风险评估报告中指出谷物和谷物制品是人类膳食暴露两类毒素的重要途径,但由于污染调查数据和毒性数据均十分有限,制约了对两类毒素的系统评估^[3]。

目前,我国尚无BEA和ENNs污染谷物及其制品的报道,仅有某些中药材和出口到日本的小麦粉中两类毒素的污染调查。HU等^[20]对60种中药材中BEA和ENNs的调查发现,25%的中药材中至少含有两类毒素中的1种;BEA检出率最高为20%,含量可达124.8 μg/kg;ENNs的检出率较低,单独1种ENNs的检出率范围为6.7%~11.7%,但含量较高,ENA、ENA₁、ENB和ENB₁的最高含量分别可达354.6、252.5、290.5和40.2 μg/kg。2016年YOSHINARI等^[21]从进口到日本的中国产小麦粉中检出BEA和ENNs,但文中未提供详细数据。SØRENSEN等^[7]调查2005—2006年丹麦收获的73份玉米和20份玉米青贮饲料中BEA和4种ENNs的污染发现,2006年收获的玉米样品中BEA的最大污染水平(73 μg/kg)低于2006年收获的玉米样品中ENB的最大污染水平(2 598 μg/kg);与本研究发现的玉米粒、玉米粉和玉米碴样品中BEA和4种ENNs的最大污染水平不同;此外,本次调查玉米粒、玉米粉和玉米碴中BEA的阳性率

(85.9%、95.6%和21.1%)明显高于SERRANO等^[22]对地中海地区14份玉米和22份玉米制品中BEA的阳性率(14%和4.5%),但本次调查中所测的3种ENNs在所有玉米及其制品中的阳性率(ENA₁:8.2%,ENB:3.8%和ENB₁:56.3%)低于UHLIG等^[15]报道的2000—2002年挪威产228份麦类中3种ENNs的阳性率(ENA₁:67%,ENB:100%和ENB₁:94%)。

从地区分布看,来自山东省东部沿海地区威海、青岛等气温相对偏低的玉米及其制品中BEA和4种ENNs的平均值明显高于来自西部、南部和中部地区的样品。已有研究^[23]发现,当环境温度低于25℃时,“传统真菌毒素”产生菌,如禾谷镰刀菌和串珠镰刀菌等菌种的生长繁殖能力和产毒能力减弱,而产生“新兴镰刀菌毒素”BEA和ENNs的优势菌,如燕麦镰刀菌、梨孢镰刀菌等菌种的生长速度和产毒水平大幅上升,本研究的结果与文献报道的结果相吻合。

综上所述,2017年山东省部分地区玉米及其制品易受BEA和4种ENNs的污染,且污染水平存在样品种类、来源等差异。为了进一步了解山东省居民通过玉米及其制品膳食暴露BEA和ENNs的水平,应加强大范围污染监测,尤其需要关注来自山东省东部沿海地区的玉米及其制品中BEA的污染情况。

参考文献

- [1] LOGRIECO A, RIZZO A, FERRACANE R, et al. Occurrence of beauvericin and enniatins in wheat affected by *Fusarium avenaceum* head blight [J]. Appl Environ Microbiol, 2002, 68 (1):82-85.

- [2] JESTOI M. Emerging mycotoxins fusaproliferin, beauvericin, enniatins and moniliformin—a review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2008, 48(1) : 21-49.
- [3] EFSA Panel on Contaminants in Food Chain. Scientific opinion on the risks to human and animal health related to the presence of beauvericin and enniatins in food and feed [J]. EFSA Journal, 2014, 12(8) : 3802.
- [4] CELIK M, AKSOY H, YILMAZ S. Evaluation of beauvericin genotoxicity with the chromosomal aberrations, sister-chromatid exchanges and micronucleus assays [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(7) : 1553-1557.
- [5] TAN D C, FLEMATTI G R, GHISALBERTI E L, et al. Toxicogenicity of enniatins from Western Australian *Fusarium* species to brine shrimp (*Artemia franciscana*) [J]. Toxicon, 2011, 57(5) : 817-825.
- [6] HAMILL R L, HIGGINS C E, BOAZ H E, et al. The structure of beauvericin, a new desipeptide antibiotic toxic to artemia salina [J]. Tetrahedron Letters, 1969, 10(49) : 4255-4258.
- [7] SØRENSEN J L, NIELSEN K F, RASMUSSEN P H, et al. Development of a LC-MS/MS method for the analysis of enniatins and beauvericin in whole fresh and ensiled maize [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21) : 10439-10443.
- [8] DE LOURDES MENDES DE SOUZA M, SULLYOK M, FREITAS-SILVA O, et al. Cooccurrence of mycotoxins in maize and poultry feeds from Brazil by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Scientific World Journal, 2013(1) : 77-87.
- [9] MECA G, ZINEDINE A, BLESA J, et al. Further data on the presence of *Fusarium* emerging mycotoxins enniatins, fusaproliferin and beauvericin in cereals available on the Spanish markets [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(5) : 1412-1416.
- [10] MAHNINE N, MECA G, ELABIDI A, et al. Further data on the levels of emerging *Fusarium*, mycotoxins enniatins (A, A₁, B, B₁), beauvericin and fusaproliferin in breakfast and infant cereals from Morocco [J]. Food Chemistry, 2011, 124(2) : 481-485.
- [11] OUESLATI S, MECA G, MLIKI A, et al. Determination of *Fusarium* mycotoxins enniatins, beauvericin and fusaproliferin in cereals and derived products from Tunisia [J]. Food Control, 2011, 22(8) : 1373-1377.
- [12] BLESA J, MARIN R, LINO C M, et al. Evaluation of enniatins A, A₁, B, B₁ and beauvericin in Portuguese cereal-based foods [J]. Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2012, 29(11) : 1727-1735.
- [13] STEPIEN L, JESTOI M N, CHEŁKOWSKI J. Cyclic hexadepsipeptides in wheat field samples and *esn1* gene divergence among enniatin producing *Fusarium avenaceum* strains [J]. World Mycotoxin Journal, 2013, 6(4) : 399-409.
- [14] JESTOI M N, PAAVANEN-HUHTALA S, PARIKKA P, et al. In vitro and in vivo mycotoxin production of *Fusarium* species isolated from Finnish grains [J]. Archiv Phytopathol, 2008, 41(8) : 545-558.
- [15] UHLIG S, TORP M, HEIER B T. Beauvericin and enniatins A, A₁, B and B₁ in Norwegian grain: a survey [J]. Food Chemistry, 2006, 94(2) : 193-201.
- [16] LINDBLAD M, GIDLUND A, SULLYOK M, et al. Deoxynivalenol and other selected *Fusarium* toxins in Swedish wheat—occurrence and correlation to specific *Fusarium* species [J]. International Journal of Food Microbiology, 2013, 167(7) : 276.
- [17] 韩小敏, 李凤琴, 徐文静. 食品中白僵菌素和恩镰孢菌素的污染情况及分析方法研究进展 [J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4) : 508-513.
- [18] 韩小敏, 徐文静, 赵熙, 等. 玉米及其制品和小麦及其制品中白僵菌素和恩镰孢菌素的高效液相色谱-串联质谱检测方法的建立 [J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(6) : 633-640.
- [19] JESTOI M. Emerging *Fusarium* mycotoxins fusaproliferin, beauvericin, enniatins, and moniliformin: a review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2008, 48(1) : 21-49.
- [20] HU L, RYCHLIK M. Occurrence of enniatins and beauvericin in 60 Chinese medicinal herbs [J]. Food Additives and Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure and Risk Assessment, 2014, 31(7) : 1240-1245.
- [21] YOSHINARI T, SUZUKI Y, SUGITA-KONISHI Y, et al. Occurrence of beauvericin and enniatins in wheat flour and corn grits on the Japanese market and their co-contamination with type B trichothecene mycotoxins [J]. Food Additives and Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure and Risk Assessment, 2016, 33(10) : 1620-1626.
- [22] SERRANO A B, FONT G, RUIZ M J, et al. Co-occurrence and risk assessment of mycotoxins in food and diet from Mediterranean area [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2) : 423-429.
- [23] XU X M, NICHOLSON P. Community ecology of fungal pathogens causing wheat head blight [J]. Annual Review of Phytopathology, 2009, 47(47) : 83-103.