

“守护粮食食品安全，全球携手在行动” 特约专栏文章之九

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.06.009

张大伟, 杨海麟, 华宇, 等. 玉米中隐蔽性毒素和新型毒素污染情况分析——基于2020年中国玉米主产区采样情况[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(6): 119-130.

ZHANG D W, YANG H L, HUA Y, et al. Analysis on the mask-mycotoxins and emerging-mycotoxins in maize—samples from the maize cultivated region in 2020, China[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(6): 119-130.

玉米中隐蔽性毒素和新型毒素污染 情况分析——基于2020年 中国玉米主产区采样情况

张大伟^{1,2}, 杨海麟¹✉, 华宇², 周旌², 李安平³,
关舒³, 安纲³, 宁霄⁴

- (1. 江南大学 生物工程学院/江南大学教育部工业微生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122;
2. 罗玛实验室检测服务(无锡)有限公司, 江苏 无锡 214101;
3. 百奥明饲料添加剂(无锡)有限公司, 江苏 无锡 214101;
4. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 研究2020年181个送检的玉米样品中的多种隐蔽性真菌毒素和新型毒素含量指标。通过数据分析得到送检样品中隐蔽性呕吐毒素-3-葡萄糖苷和呕吐毒素乙酰基化合物 15-乙酰基呕吐毒素及 3-乙酰基呕吐毒素的数据以及白僵菌素、恩镰孢素、串珠镰刀菌素、杂色曲霉毒素及链格孢毒素等新型毒素的分布情况; 大部分样品未检出, 有部分样品检出 3-葡萄糖苷-呕吐毒素和 15-乙酰基呕吐毒素为主的隐蔽性毒素, 检出率分别为 92.3%和 64.4%。新型毒素中应关注白僵菌素和串珠镰刀菌素, 少量样品检出率分别为 96.69%和 95.03%。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱; 玉米; 隐蔽型毒素; 新型毒素

中图分类号: TS207.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2021)06-0119-12

网络首发时间: 2021-11-02 16:29:59

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.ts.20211101.1938.016.html>

Analysis on the Mask-Mycotoxins and Emerging-Mycotoxins in Maize —Samples from the Maize Cultivated Region in 2020, China

ZHANG Da-wei^{1,2}, YANG Hai-lin¹✉, HUA Yu², ZHOU Jing²,
LI An-ping³, GUAN Shu³, AN GANG³, NING Xiao⁴

- (1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Romer Labs Analytical Service (Wuxi) Ltd., Wuxi, Jiangsu 214101, China; 3. Biomin Feed Additive (China) Co., Ltd., Wuxi, Jiangsu 214101, China;
4. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

收稿日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21776113)

Supported by: National Natural Science Foundation of China General Program (No. 21776113)

作者简介: 张大伟, 男, 1982 年出生, 在读博士生, 研究方向为真菌毒素检测。E-mail: Dawei.Zhang@dsm.com. 作者详细介绍见 PC29.

通讯作者: 杨海麟, 男, 1971 年出生, 教授, 研究方向为发酵工程。E-mail: bioprocessor@126.com.

Abstract: This study is to elucidate the prevalence of multi-component mycotoxins in maize from clients in 2020 by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The maize samples in this study were prevalence of masked mycotoxins and emerging toxins. For the masked-Mycotoxins, most of samples were failed to be tested out. The D3G & 15-ACDON in some samples are the most prevalence which are at the level of 92.3% and 64.4%, for the emerging Mycotoxins, the beauvericin and moniliform in a few of samples are the most prevalence that are at the level of 96.69% and 95.03%. Through the analysis of these data, this paper aims to provide reference and guidance for the control of masked mycotoxin and emerging toxin.

Key words: HPLC-MS; maize; masked-mycotoxin; emerging toxin

玉米是一种重要的粮食作物,无论是作为直接的产品,还是由玉米制作而成的加工品或生产的副产品都有较高的附加值,带来了很高的经济效益,我国是全球第二大玉米生产国,其中西南、华北和东北地区的种植面积占全国的 70%以上^[1]。然而玉米无论在种植环节还是在储藏环节非常容易受到真菌毒素的污染,据全球粮农组织预测,全球大于 25%的谷物都或多或少遭受真菌毒素侵害,从而带来了巨大的经济损失。

真菌毒素 (mycotoxins) 是特定霉菌在一定条件下产生的小分子次生代谢产物^[2-3],在谷物中十分普遍,不仅给人畜健康带来巨大威胁,也会造成严重的经济损失^[4]。真菌毒素种类繁多,目前监管和研究工作主要集中在黄曲霉毒素 (AFT),赭曲霉毒素 (OT),伏马毒素 (FUM),玉米赤霉烯酮 (ZEN) 以及脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 等。其中,黄曲霉毒素 B1 (AFB1) 分布最广且毒性最强,其致癌、致突变、致畸性均居首位,属于 1 类致癌物^[5]; FUM 种类繁多,其中伏马菌素 B1 (FB1) 和 B2 (FB2) 的污染最为广泛,属 2B 类致癌物^[6-7]; ZEN 又称 F-2 毒素,是人体的内分泌干扰物^[8]; DON 则是 B 族单端孢霉烯族毒素的一种,其靶标器官是胃肠道系统,单端孢霉烯族 B 毒素还包括 15-乙酰基呕吐毒素和 3-乙酰基呕吐毒素等。这些真菌毒素除 FUM 外均具有脂溶性,不仅广泛污染谷物,还可通过污染谷物制成的饲料传递给牲畜,因此也存在于肉、蛋、奶等动物产品中。

目前无论是企业还是政府监管部门更多的是关注食品或饲料法律法规中存在限量标准的真菌毒素,随着检测技术的不断发展,一些新型真菌毒素和隐蔽型真菌毒素逐渐引起人们的关注,因

缺乏合适的分析方法和系统充足的风险评估数据,鲜见相关法规与限量标准。谷物中主要的新型真菌毒素包括白僵菌素 (BEA)、恩镰孢素 (ENN)、Fusaproliferin (FUS)、串珠镰刀菌素 (MON)、桔霉素 (CIT)、杂色曲霉毒素 (STG) 及链格孢毒素等。其中 MON 的毒性很强,与 T-2 相当,主要靶标器官是心脏^[9]; CIT 常与 OTA 共存增强其致癌性^[10]; STG 是 AFB1 合成的前体化合物,被归为 2B 类致癌物^[11]。隐蔽型真菌毒素则是动植物体在受到外源毒素侵害时,将母体毒素与糖、氨基酸及硫酸盐等结合生成的衍生物^[12];此外一些食品加工过程如发酵及热处理也可以提高隐蔽型毒素的含量^[13]。目前,谷物中检测到的隐蔽型真菌毒素主要有 DON 的葡萄糖苷衍生物 (DON-3G, DON-15G), ZEN 的葡糖苷衍生物 (ZEN-4G) 以及硫酸盐衍生物 (ZEN-14S) 等^[14]。隐蔽型毒素通常具有与其母体相似或较低的毒性作用,但当其生物利用率更高时则会表现出比母体更强的毒性作用^[15]。

Romer labs 是全球真菌毒素检测的领导者,于 1982 年建立了全球第一家真菌毒素检测实验室,通过近四十年的积累发展成为世界上诊断技术及检测服务领域专业的实验室之一,奥地利总部一直致力于多毒素检测方法的开发,研究利用 Romer Labs 总部开发的 40+真菌毒素液相色谱质谱联用方法检测了 2020 年的 181 份饲用玉米样品,重点对于呕吐毒素和玉米赤霉烯酮的隐蔽性毒素以及一些新型毒素进行了研究分析,为科研工作提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米样品,每份样品 500~1 000 g,来源于田

间采样和养殖户或饲料生产企业用作饲料原料：百奥明公司抽检的 9 个地区总共 181 个样本（见表 1）；真菌毒素标准物质：奥地利 ROMER 公司；甲醇、乙腈、乙酸、（色谱级）、纯水、乙酸铵（质谱级）：德国默克公司。

表 1 样品来源分布
Table 1 Distribution of samples

样品来源地区	样品个数/个	样品来源地区	样品个数/个
A	12	L	22
S	37	G+X	9
B	37	H+J	8
N	54		

1.2 仪器与设备

RAS Mill 研磨机：奥地利 ROMER 公司；Agilent 1290-Sciex QTRAP 5500 高效液相色谱-串联质谱仪：美国安捷伦公司和美国 SCIEX 公司；Milli-Q 超纯水仪：德国默克密理博公司；BSA2202S-CW 分析天平：德国赛多利斯公司；Pico-17 离心机：美国赛默飞公司；RO500 震荡器：德国格哈特公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理方法

将玉米样品研磨过 20 目筛混合均匀。称取 10 g（精确至 0.01 g）于 250 mL 三角烧瓶中，准确加入 30 mL 提取液，V(乙腈)：V(水)：V(甲酸)=

79：20：1，以 180 r/min 振摇 2 h，然后以 4 000 r/min 离心 6 min 后取 100 μ L 上清液，加入 600 μ L 稀释液混匀后用高效液相色谱-串联质谱仪进行检测分析。

1.3.2 色谱条件

飞诺美 Gemini C18 column(150 x 4.6 mm i.d. 5 μ m)，柱温 40 $^{\circ}$ C，流速 0.5 mL/min；进样量 20 μ L；流动相 A 为含 5 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸水溶液，流动相 B 为含 5 mmol 乙酸铵的 0.5% 乙酸的甲醇溶液。梯度洗脱条件如表 2 所示。

表 2 梯度洗脱程序
Table 2 Gradient elution program %

时间/min	0	2	8	10	11	13	13.1	17
流动相 A	80	80	35	20	5	5	80	80
流动相 B	20	20	65	80	95	95	20	20

1.3.3 质谱条件

扫描模式：多反应监测（multiple reaction monitoring, MRM）模式；离子源：电喷雾电离 ESI；正离子模式电喷雾电压：5 000 V，离子源温度：650 $^{\circ}$ C；负离子模式电喷雾电压：-4 500 V，离子源温度：600 $^{\circ}$ C；碰撞气：中等；Gas1：55 psi，Gas 2：65 psi；气帘气：30.0 psi；其他质谱条件见表 3。

1.4 数据分析

利用 office2019 软件中 Excel 进行统计分析。

表 3 质谱条件
Table 3 Mass spectrometry conditions

分析物	离子模式	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞电压/V	碰撞池出口电压/V
15-乙酰基呕吐毒素	正离子	339.0	137.1/321.1	71	15/13	10/14
15-乙酰基蛇形毒素	正离子	342.1	107.0/265.2	36	21/13	8/8
3-乙酰基呕吐毒素	负离子	397.1	307.2/337.1	-55	-22/-14	-9/-9
田麦角碱	正离子	239.0	208.2/183.2	71	25/25	8/8
α -玉米赤霉烯醇	负离子	319.2	274.9/159.9	-110	-28/-40	-11/-7
链格孢酚	负离子	257.0	215.0/213.0	-105	-36/-32	-7/-9
白僵菌素	正离子	801.3	784.4/134.1	101	29/93	16/8
β -玉米赤霉烯醇	负离子	319.2	274.9/159.9	-110	-28/-40	-11/-7
呕吐毒素-3-葡萄糖苷	负离子	517.1	427.1/457.1	-15	-28/-20	-11/-13
蛇形毒素	正离子	384.2	307.1/104.9	36	17/55	10/8
二氢麦角醇	正离子	257.1	208.1/167.0	86	33/53	6/12
野麦角碱	正离子	255.1	224.1/180.1	76	21/53	8/12
恩镰孢素 A	正离子	699.2	210.3/555.4	110	39/41	16/6
恩镰孢素 A1	正离子	685.0	668.2/210.2	76	25/45	20/8
恩镰孢素 B	正离子	657.2	640.2/196.2	96	25/37	16/10

续表 3

分析物	离子模式	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞电压/V	碰撞池出口电压/V
恩镰孢素 B1	正离子	671.2	654.3/196.1	71	25/39	14/10
麦角酰胺	正离子	268.1	223.2/208.1	11	27/31	8/8
麦角柯宁碱	正离子	562.1	223.2/268.1	36	43/33	6/8
麦角异柯宁碱	正离子	562.1	223.2/268.1	36	43/33	6/8
麦角克碱	正离子	610.2	223.1/268.1	96	43/37	8/10
麦角异克碱	正离子	610.2	223.1/268.1	96	43/37	8/10
麦角卡里碱	正离子	576.1	223.0/267.9	88	43/35	12/8
麦角异卡里碱	正离子	576.1	223.0/267.9	88	43/35	12/8
麦角新碱	正离子	325.8	223.1/208.0	51	31/37	10/8
麦角异新碱	正离子	325.8	208.0/223.1	51	37/31	8/10
麦角生碱	正离子	548.1	223.2/208.0	46	41/45	8/6
麦角胺	正离子	582.1	223.0/268.2	91	39/35	8/10
镰刀菌酸	正离子	179.9	134.1/91.9	26	21/33	10/14
镰刀菌烯酮	负离子	413.3	59.1/262.9	-40	-44/-22	-13/-13
胶霉毒素	正离子	327.0	263.1/245.1	41	13/23	10/10
HT-2 毒素	正离子	442.1	263.2/215.2	26	17/17	10/6
串珠镰刀菌素	负离子	96.9	41.0	-10	-18	-11
霉酚酸	正离子	321.0	206.9/159.0	111	33/45	12/8
新茄病镰刀菌烯醇	正离子	400.2	305.1/185.2	36	17/29	8/10
雪腐镰刀菌烯醇	负离子	371.1	281.1/59.0	-35	-22/-46	-7/-5
赭曲霉毒素 B	正离子	370.1	205.0/103.2	56	33/77	12/6
展青霉素	负离子	153.0	80.9/108.8	-45	-14/-10	-21/-9
青霉酸	正离子	171.0	125.0/97.1	56	17/21	10/8
异烟棒曲霉素 C	正离子	390.0	193.1/321.9	51	37/29	18/10
杂色曲霉菌素	正离子	324.9	310.1/280.9	86	35/51	10/10
T-2 毒素	正离子	484.2	215.0/305.1	51	29/19	14/6
T-2 四醇	正离子	316.1	215.1/281.1	31	12/11	10/11
T-2 三醇	正离子	400.1	215.2/105.1	21	19/61	8/8
玉米赤霉酮	负离子	319.1	275.2/161.0	-110	-30/-38	-7/-5
¹³ C-3-乙酰基呕吐毒素	负离子	414.1	332.2/354.1	-50	-22/-14	-9/-9
¹³ C-15-乙酰基呕吐毒素	正离子	356.1	145.2/338.2	71	15/13	6/10
¹³ C-呕吐毒素-3-葡萄糖苷	负离子	538.2	478.1/447.3	-20	-20/-30	-13/-7
¹³ C-蛇形毒素	正离子	403.2	324.2/244.1	41	17/23	10/6
¹³ C-HT-2 毒素	正离子	464.3	278.0/113.0	46	19/65	6/8
¹³ C-霉酚酸	正离子	338.1	169.2/218.1	106	49/31	12/12
¹³ C-雪腐镰刀菌烯醇	负离子	386.1	58.9/295.1	-40	-52/-22	-5/-9
¹³ C-展青霉素	负离子	159.9	115.0/86.0	-50	-12/-16	-9/-7
¹³ C-异烟棒曲霉素 C	正离子	412.1	201.1/339.2	21	39/29	8/10
¹³ C-杂色曲霉菌素	正离子	343.0	297.0/327.0	81	55/37	12/10
¹³ C-T-2 毒素	正离子	508.2	229.1/198.1	41	29/31	12/12

2 结果与分析

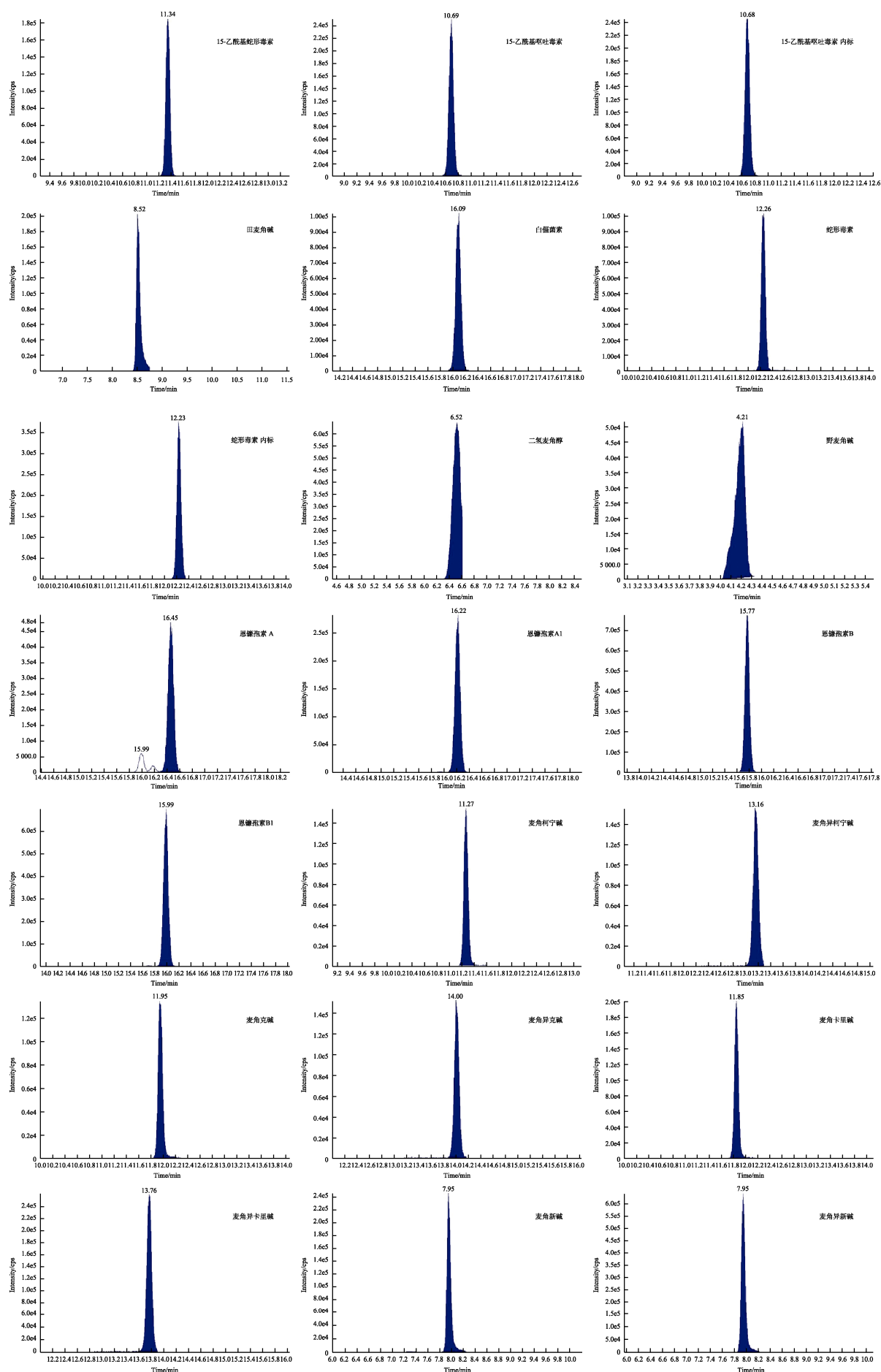
2.1 质谱图情况

将 44 种毒素混合标准溶液通过自动进样器进样,经色谱柱分离后注入 ESI 离子源,在上述条件下得到相应毒素的多反应监测色谱图,如图

1-2。色谱峰形对称尖锐,表明该方法稳定可靠,有利于玉米中真菌毒素的检测。

2.2 呕吐毒素相关隐蔽性真菌毒素发生情况

随着对真菌毒素研究的深入,近年的研究发现某些真菌毒素可与一些极性较强的物质结合,



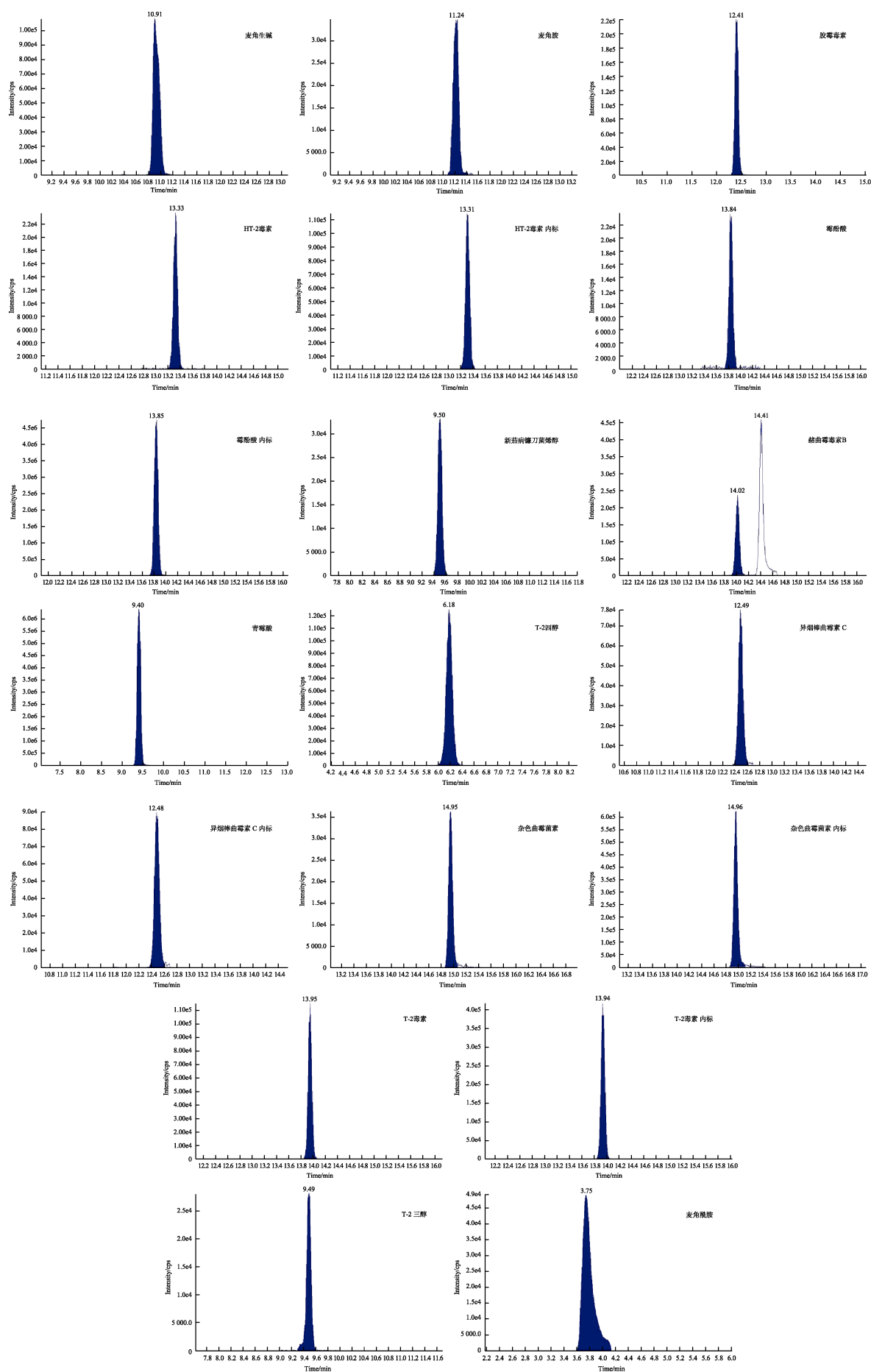


图 1 真菌毒素混合标准溶液在 ESI+模式下的多反应监测色谱图

Fig.1 Multiple-reaction monitoring chromatograms of mixes solution of mycotoxin standards in ESI+

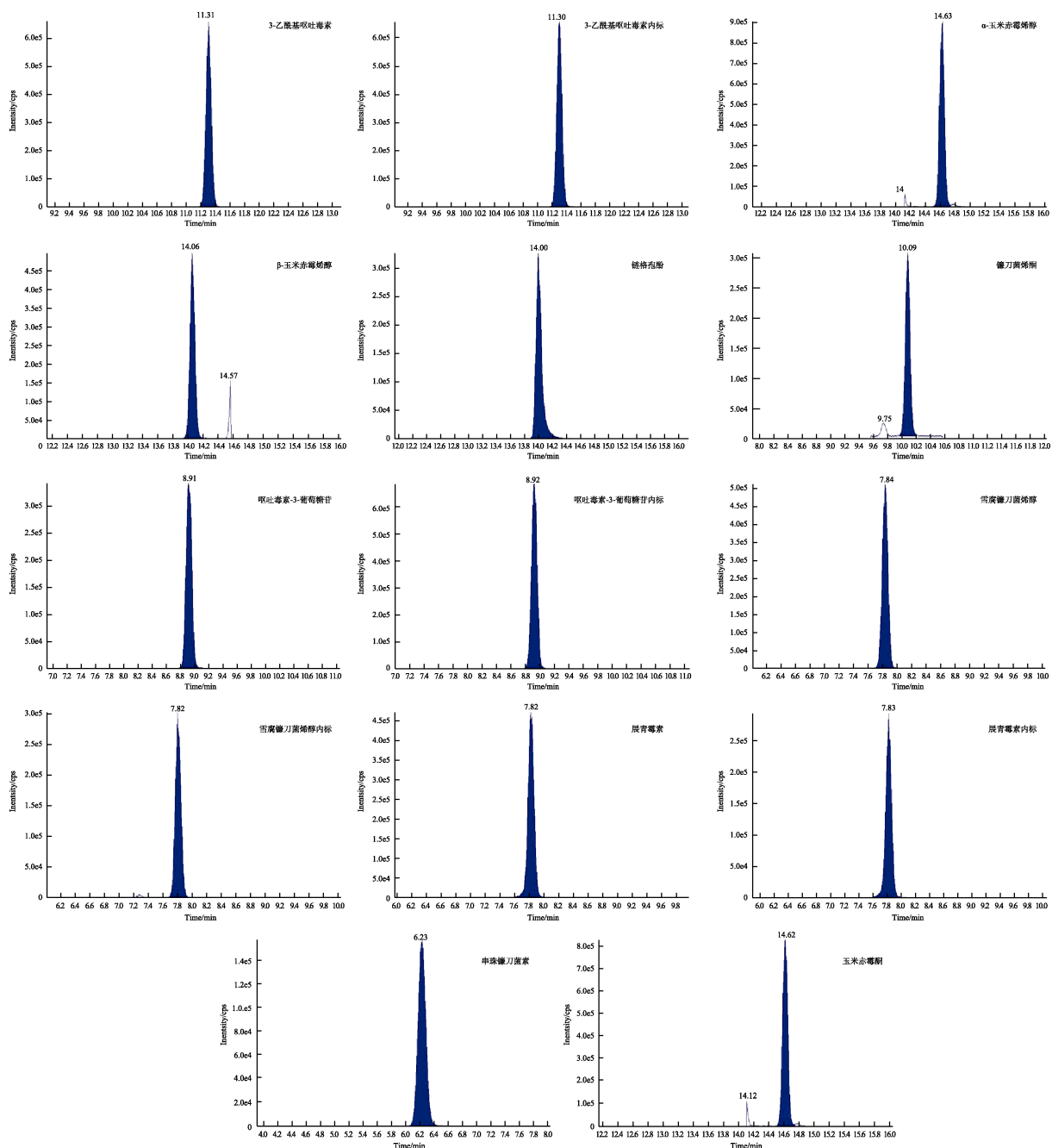


图 2 真菌毒素混合标准溶液在 ESI-模式下的多反应监测色谱图

Fig.2 Multiple-reaction monitoring chromatograms of mixes solution of mycotoxin standards in ESI-

这类结合态的真菌毒素是常规手段很难检测到的，但是在遇到消化酶或肠道微生物时会部分或全部释放，进入动物体内，当其生物利用率高时，会表现出比母体更强的毒性作用，严重危害畜禽健康。本次研究主要关注含量较高的呕吐毒素-3-葡萄糖苷（D3G）及呕吐毒素的两种乙酰基化合物：15-乙酰基呕吐毒素（15 AcDON）和 3-乙酰基呕吐毒素（3 AcDON）。这些被检样品中，呕吐毒素-3-葡萄糖苷检出率最高，其中阳性最高值为 412 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而阳性均值最高为 152 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。3-乙酰

基呕吐毒素检出率最高检出率较低，最高地区仅为 17%；阳性最高值和阳性均值最高分别为 21、18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；有 3 个地区未检出 3-乙酰基呕吐毒素。详细情况如图 3、表 4 所示。

2.3 新型毒素和其他类毒素发生情况

随着检测技术的不断发展，一些新型的真菌毒素逐渐引起人们的关注。谷物中主要的新型真菌毒素包括白僵菌素（BEA）、恩镰孢素（ENN）、串珠镰刀菌素（MON）、杂色曲霉毒素（STC）、霉酚酸（MPA）越来越多的引起科研工作者的关

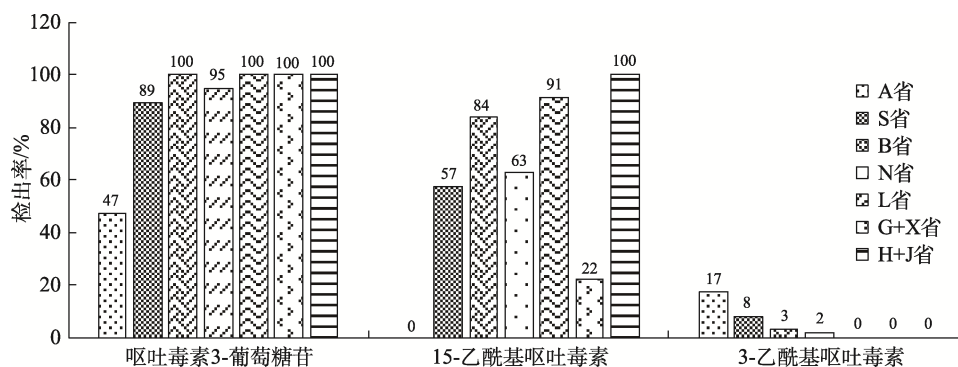


图 3 隐蔽型毒素检出率

Fig.3 Occurrence data of masked-mycotoxin

表 4 隐蔽性毒素数据

Table 4 Masked-mycotoxin in corn $\mu\text{g/kg}$

地区	呕吐毒素-3-葡萄糖苷		15-乙酰基呕吐毒素		3-乙酰基呕吐毒素	
	阳性最高值	阳性均值	阳性最高值	阳性均值	阳性最高值	阳性均值
A	11	7	未检出	未检出	14	14
S	154	35	175	55	21	18
B	208	86	457	146	14	14
N	130	27	86	33	14	15
L	412	90	368	137	未检出	未检出
G+X	317	62	425	253	未检出	未检出
H+J	319	152	318	165	未检出	未检出

注,除此以外像 α -玉米赤霉烯醇 (α -zearalenol, α -ZOL)、 β -玉米赤霉烯醇 (β -zearalenol, β -ZOL)、玉米赤霉酮 (Zearalanone, ZAN) 这些玉米赤霉烯酮代谢产物以及以链格孢酚 (AOH) 为代表的链格孢毒素也时有报道。虽然这些真菌毒素暂时没有进行常规的分析检测,更没有受到法规的管制,但是有证据表明,这些新型的真菌毒素不仅种类多,而且很可能产生协同作用,从而对食品和饲料安全产生更大影响。

在这些毒素中,白僵菌素检出率为 67%~100%。恩镰孢素 A 检出率最高为 23%;恩镰孢素 A₁ 检出率最高为 13%;恩镰孢素 B 检出率最高为 23%,有 2 个地区均未检出;恩镰孢素 B₁ 检出率最高为 14%,有 2 个地区未检出。串珠镰刀菌素检出率为 78%~100%;霉酚酸检出率最高为 33%,2 个地区未检出;杂色曲霉菌素检出率最高为 100%,2 个地区均未检出; α -玉米赤霉烯醇检出率最高为 41%,2 个地区未检出;玉米赤霉酮检出最高为 32%,2 个地区未检出;格列孢酚均有检出,但检出率较低,为 8%~22%。详细情况如图 4 所示。

2.3.1 白僵菌素发生情况

白僵菌素能够提高阳离子穿过细胞膜的能力,由此干扰正常生理水平下的阳离子浓度,影响细胞膜的电化学浓度,从而产生毒性反应。此外,白僵菌素还可以诱导染色体畸变,姐妹染色单体交换和微核形成,最终引起细胞凋亡,线粒体功能异常和红细胞膜变形等现象。本次研究白僵菌素的均值最大为 70.2 $\mu\text{g/kg}$,最低为 1.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

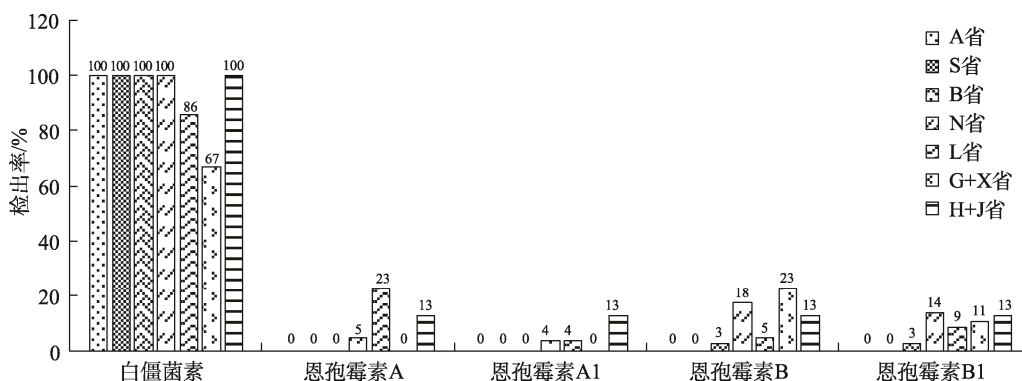


图 4-1 白僵菌素和恩链孢霉检出率

Fig.4-1 Occurrence data of emerging-toxins such as BEA & ENN

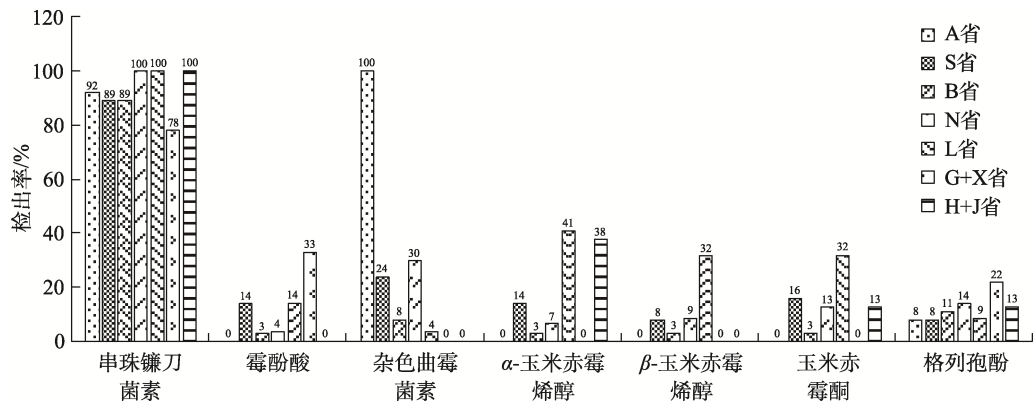


图 4-2 其他毒素以及部分毒素代谢物检出率

Fig.4-2 Occurrence data of other toxins and its metabolite in maize

详细情况见表 5。

表 5 白僵菌素数据

Table 5 Beauverin data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	白僵菌素	
	最高值	阳性均值
A	8.0	1.3
S	699.0	70.2
B	351.0	26.9
N	223.0	23.9
L	87.2	8.6
G+X	0.7	3.7
H+J	27.3	6.6

2.3.2 恩镰孢素发生情况

恩镰孢素目前发现的有 20 多种,研究较多的主要有恩镰孢素 A、恩镰孢素 A1、恩镰孢素 B 和恩镰孢素 B1 这四种,对人和动物有致癌、致畸、致突变等毒性。本次研究涉及的样品中,恩镰孢 A 最高值为 $361.0 \mu\text{g/kg}$,阳性均值为 $128.0 \mu\text{g/kg}$;恩镰孢 A1 最高值为 $13.9 \mu\text{g/kg}$,阳性均值为 $8.4 \mu\text{g/kg}$;恩镰孢 B 最高值为 $9.8 \mu\text{g/kg}$,阳性均值为 $1.8 \mu\text{g/kg}$;恩镰孢 B1 最高值为 $7.8 \mu\text{g/kg}$,阳性均值为 $2.1 \mu\text{g/kg}$ 。有 2 个地区未检出恩镰孢

素。详细情况见表 6。

2.3.3 串珠镰刀菌素发生情况

串珠镰刀菌素的毒性很强,主要的靶标器官是心脏。本研究涉及的样品中,最高值和阳性均值最大分别为 953 、 $140 \mu\text{g/kg}$ 。最高值和阳性均值最小值分别为 113 、 $31.3 \mu\text{g/kg}$ 。详细情况见表 7。

2.3.4 杂色曲霉菌素和霉酚酸发生情况

杂色曲霉菌素是 AFB1 合成的前体化合物,也是 2B 类致癌物。霉酚酸是免疫抑制剂,能阻断 T 和 B 淋巴细胞的增殖,抑制抗体形成和产生毒性 T 细胞^[19]。本次研究涉及的样品中,杂色曲霉菌素最高值和阳性均值最高分别为 8.4 、 $2.9 \mu\text{g/kg}$,有 2 个地区未检出。霉酚酸最高值和阳性均值最高分别为 57.3 、 $18.1 \mu\text{g/kg}$,有 2 个地区未检出。详细情况见表 8。

2.3.5 α -玉米赤霉烯醇、 β -玉米赤霉烯醇和玉米赤霉酮发生情况

α -玉米赤霉烯醇、 β -玉米赤霉烯醇和玉米赤霉酮为玉米赤霉烯酮的代谢产物,与动物内源性雌激素 β -雌二醇有类似的化学结构,故可以与动

表 6 恩镰孢素数据

Table 6 Enniatin data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	恩镰孢素 A		恩镰孢素 A1		恩镰孢素 B		恩镰孢素 B1	
	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值
A	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
S	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
B	未检出	未检出	未检出	未检出	0.7	0.7	0.5	0.5
N	361.0	128.0	13.9	8.4	9.8	1.8	7.8	2.1
L	17.1	11.9	0.7	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4
G+X	未检出	未检出	未检出	未检出	0.7	0.5	0.3	0.3
H+J	20.6	20.6	0.6	0.6	1.2	1.2	0.6	0.6

表 7 串珠镰刀菌素数据
Table 7 Moniliformin data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	串珠镰刀菌素	
	最高值	阳性均值
A	182	43
S	953	140
B	193	47
N	498	86
L	169	31
G+X	113	46
H+J	277	74

表 8 杂色曲霉菌素和霉酚酸数据
Table 8 Sterigmatocystin & Mycophenolic acid data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	杂色曲霉菌素		霉酚酸	
	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值
A	8.4	2.9	未检出	未检出
S	1.8	0.9	57.3	18.1
B	0.7	0.5	3.9	3.9
N	4.0	1.2	5.9	4.9
L	未检出	未检出	12.1	8.0
G+X	未检出	未检出	11.0	4.9
H+J	未检出	未检出	未检出	未检出

物细胞内 β -雌二醇的受体结合而引起牲畜雌激素综合症状, 导致牲畜体内雌激素过多, 引起不孕不育、流产和死胎现象, 并有很强的致癌性。 α -玉米赤霉烯醇最高值和阳性均值最高分别为 13.2、13.2 $\mu\text{g/kg}$, 有 1 个地区未检出; β -玉米赤霉烯醇最高值和阳性均值最高分别为 8.0、5.3 $\mu\text{g/kg}$, 有 3 个地区未检出; 玉米赤霉酮最高值和阳性均值最高分别为 12.5、12.5 $\mu\text{g/kg}$, 有 2 个地区未检出。详细情况见表 9。

表 9 α -玉米赤霉烯醇、 β -玉米赤霉烯醇和玉米赤霉酮数据
Table 9 α -zearalenol, β -zearalen & Zearalanone occurrence data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	α -玉米赤霉烯醇		β -玉米赤霉烯醇		玉米赤霉酮	
	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值	最高值	阳性均值
A	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
S	5.2	3.0	8.0	5.3	5.3	2.6
B	13.2	13.2	3.1	3.1	12.5	12.5
N	1.4	1.1	4.7	3.3	1.3	1.0
L	2.8	1.5	3.0	2.4	2.6	1.7
G+X	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
H+J	1.0	0.9	未检出	未检出	0.9	0.9

2.3.6 链格孢酚发生情况

链格孢酚是链格孢毒素的一种, 对人和动物有致癌, 致畸, 致突变等毒性。链格孢酚是玉米中另一种常见的真菌毒素, 绝对值不高, 但本次研究涉及的样品, 均有微量检出率。最高值和阳性均值最高分别为 25.2、10.8 $\mu\text{g/kg}$ 。详细情况见表 10。

表 10 链格孢酚数据
Table 10 AOH Occurrence data in maize $\mu\text{g/kg}$

地区	链格孢酚	
	最高值	阳性均值
A	1.70	1.70
S	25.20	10.80
B	10.40	4.67
N	4.79	2.34
L	5.54	3.30
G+X	1.52	1.50
H+J	1.13	1.13

3 讨论与结论

玉米是我国重要的粮食作物, 同时也是重要的饲料和工业原料, 因此明确玉米中的真菌毒素分布情况和风险隐患, 对于促进其精准监管和科学防治, 推动粮食产业结构调整与绿色发展, 保障我国农产品质量安全与农业产业高质量发展具有重要意义。本研究利用同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法检测了 2020 年用于饲料原料的 181 份盲样, 数据表明隐蔽性毒素和新型毒素应该引起更为广泛的关注。

呕吐毒素的隐蔽性毒素由于其含有的糖苷基团或者乙酰基基团在进入人体和动物体内会在酶切作用下, 还原为原型, 因此其毒性也不能忽视, 文献中多有报道关于国内外玉米的呕吐毒素隐蔽性毒素的暴露, 例如 Yan 等 2017 年研究选取 606 个样品中 3-ACDON 和 15-ACDON 检出率分别为 13.53% 和 76.40%, 阳性均值为 115、5 $\mu\text{g/kg}$ ^[20]。欧盟食品安全评估委员会 (EFSA) 总结了欧洲各国关于隐蔽性毒素 3-ACDON 和 15-ACDON 以及 DON-3G 的数据, 在谷物类原料中均有不同程度的检出^[21]。

白僵菌素和恩镰孢霉作为重要的新型毒素主要由镰刀菌的某些菌种侵染小麦、大麦、黑麦

和燕麦等谷物后,在潮湿和温度较低条件下产生^[22],是最具有代表性的六酯肽类化合物。这类毒素具有基因和细胞毒性,可以诱导染色体畸变、姐妹染色体单体交换和微核形成^[23]。Han 等 2017 年检测某省 71 个玉米,其中白僵菌素检出率为 85.9%,阳性均值为 46.96 $\mu\text{g/kg}$ 。恩镰孢霉 A、A1、B、B 的检出率依次为 2.8%、4.2%、0%和 4.2%,阳性均值分别为 0.13、0.14、0.21 $\mu\text{g/kg}$ ^[24]。C, Luz 等综述了白僵菌素在玉米、小麦、大麦等谷物中的检出率情况,发现全球各国的白僵菌素均有不同程度的检出^[25],因此白僵菌素的污染也应引起重视。

随着检测技术的发展以及人们对于越来越多真菌毒素的关注,使得我们把研究重点更多的聚集在国内隐蔽性毒素和新型毒素的阳性检出率和检出均值,以期对相关研究部门和监管单位提供更多的数据参考。本研究中所检测样品来自若干不同地区,仅用于科研分析,样品未覆盖国内所有玉米产地,且部分地区样品数量相对较少,代表性弱,并不能全面反映这些地区 2020 年用于饲料原料的新玉米中真实的真菌毒素污染水平。本次分析的隐蔽性毒素和新型毒素的检测数据仅供研究同行参考。

参考文献:

- [1] 王娟,王改琴,李俊,等. 2020 年底各地新玉米真菌毒素风险分析[J]. 中国饲料, 2021(9): 93-97.
WANG J, WANG G Q, LI J, et al. Mycotoxin risk analysis of new corn at the end of 2020[J]. China feed, 2021, (9): 93-97
- [2] STOEVS D. Foodborne mycotoxicoses, risk assessment and underestimated hazard of masked mycotoxins and joint mycotoxin effects or interaction[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2015, 39(2): 794-809.
- [3] FAN K, XU J J, JIANG K Q, et al. Determination of multiple mycotoxins in paired plasma and urine samples to assess human exposure in Nanjing, China[J]. Environ Pollut, 2019, (248): 865-873.
- [4] HIDALGO-RUIZ J L, ROMERO-GONZ LEZ R, VIDALJ L M, et al. A rapid method for the determination of mycotoxins in edible vegetable oils by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2019, 288: 22-28.
- [5] ESKOLA M, KOS G, ELLIOTT C T, et al. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25%[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2019. DOI: 10.1080/10408398.2019.1658570.
- [6] XENIA P, JORDI O S, SONIA M, et al. Survey of mycotoxins in beer and exposure assessment through the consumption of commercially available beer in Lleida, Spain[J]. Food Sci Technol, 2018, (92): 87-91.
- [7] IARC. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene[M]. Lyon, France: World Health Organization, 2002.
- [8] 赵志辉, 农产品和饲料中常见真菌毒素的种类和危害[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30 (4): 8-11.
ZHAO Z H. Advances of research on mycotoxins in agricultural products and feed[J]. Journal of Beijing Technology and Business University(Natural Science Edition), 2012, 30(4): 8-11.
- [9] WANG X, WU Q, WAN D, et al. Fumonisin: oxidative stress-mediated toxicity and metabolism in vivo and in vitro[J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(1): 81-101.
- [10] KOWALSKA K, HABROWSKA-GORCZYNSKA D P L, ASTOWSKA-CIESIELSKA A W. Zearalenone as an endocrine disruptor in humans[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016(48): 141-149.
- [11] GAO W, JIANG L, GE L, et al. Sterigmatocystin induced oxidative DNA damage in human liver-derived cell line through lysosomal damage[J]. Toxicology in Vitro 2015, 29(1): 1-7.
- [12] 崔莉, 刘阳, 邢福国. 小麦籽粒中结合态脱氧雪腐镰刀菌烯醇毒素产生规律研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 56-60.
CUI L, LIU Y, XING F G. Production of bound deoxynivalenol by *Fusarium graminearum* in wheat grain[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27(1): 56-60.
- [13] KARLOVSKY P, SUMAN M, BERTHILLER F, et al. Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination[J]. Mycotoxin Res, 2016, 32(4).
- [14] BERTHILLER F, CREWS C, DALL 'ASTA C, et al. Masked mycotoxins: a review[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2013, 57(1): 165-186.
- [15] WANG Y, XIAO C, GUO J, et al. Development and application of a method for the analysis of 9 mycotoxins in maize by HPLC-MS/MS[J]. J Food Sci, 2013, 78(11): 1752-1756.
- [16] MANAFY M, UMAKANTHA B, MOHAN K, et al. Synergistic effects of two commonly contaminating mycotoxins (aflatoxin and T-2 Toxin) on biochemical parameters and immune status of broiler chickens[J]. World Applied Sciences Journal, 2012, 17(3): 364-367.
- [17] RUIZ M J, FRANZOVA P, JUAN-GARCIA A. Font G. Toxicological interactions between the mycotoxins beauvericin, deoxynivalenol and T-2 toxin in CHO•K1 cells in vitro[J]. Toxicon, 2011, 58: 315-326.
- [18] BIOMIN World Mycotoxin Survey 2020, Annual Report No. 17.
- [19] RANK C, NIELSEN K F, LARSEN T O, et al. Distribution of sterigmatocystin in filamentous fungi[J]. Fungal Biol, 2011, 115(4/5): 406-420.

- [20] YAN P P, LIU Z Z, GONG Z Y. Natural occurrence of deoxynivalenol and its acetylated derivatives in Chinese maize and wheat collected in 2017[J]. *Toxins*, 2020, 12: 200.
- [21] HELLE K K, JAN A. Risks to human and animal health related to the presence of deoxynivalenol and its acetylated and modified forms in food and feed[J]. *Scientific opinion*, 26, January 2017.
- [22] JESTOI M. Emerging mycotoxins fusaroliferin, beauvericin, enniatins, and moniliformin- a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2008, 48(1): 21-49.
- [23] TAN D C, FLEMATTI G R, GHISALBERTI E L, et al. Toxigenicity of enniatins from Western Australian *Fusarium* species to brine shrimp(*Artemia franciscana*)[J]. *Toxincon*, 2011, 57(5): 817-825.
- [24] HAN X M, XU W J, LI F Q, et al. Natural occurrence of beauvericin and enniatins in corn-and wheat-based samples harvested in 2017 collected from Shandong province, China[J]. *Toxins*, 2019, 11: 9.
- [25] C LUZ, F SALADINO, G MECA. Occurrence, toxicity, bioaccessibility and mitigation strategies of beauvericin, a minor *Fusarium* mycotoxin [J], *Food and Chemical Toxicology*. 107(2017)430-439. 
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。