## 2014~2018 年黑龙江省小麦和小麦粉中脱氧 雪腐镰刀菌烯醇污染水平调查与分析

任淑艳 <sup>1#</sup>, 赵 薇 <sup>2#</sup>, 赵 岚 <sup>1\*</sup>, 栾 田 <sup>1</sup>, 王 缘 <sup>1</sup>, 陈彦凤 <sup>1</sup>, 马可佳 <sup>1</sup> (1. 黑龙江省疾病预防控制中心, 哈尔滨 150036; 2. 哈尔滨工业大学化学与化工学院, 哈尔滨 150001)

摘 要:目的 调查分析黑龙江省小麦和小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)污染状况。方法 收集黑龙江省 90 份收购环节小麦和 127 份市售小麦粉,样品经乙腈-水(84:16, V/V)溶液浸泡提取,净化柱净化后,用液相色谱-串联质谱法对样品中的 DON 含量进行检测,并对污染情况进行分析。结果 小麦及小麦粉样品 DON平均含量分别为 133 和 417 μg/kg,检出率均为 100%。在检测的 217 份样品中,最大检出值为 970 μg/kg,DON 含量均低于我国限量标准 1000 μg/kg。结论 检测数据表明,小麦和小麦粉易受 DON 污染;我国东北部产区小麦粉中 DON 的含量较中部地区低,这可能与中部地区的温湿度条件较东北部地区更有利于真菌生长、产毒有关;小麦粉中 DON 的含量大于小麦中 DON 的含量,提示小麦粉的运输及储存过程可能导致其 DON 含量增加;因此,对市售小麦粉的管理应重点关注其出厂后的运输储存条件。

关键词: 黑龙江; 小麦; 小麦粉; 脱氧雪腐镰刀菌烯醇

# Investigation and analysis of deoxynivalenol contamination levels in wheat and wheat flour in Heilongjiang province from 2014 to 2018

REN Shu-Yan<sup>1#</sup>, ZHAO Wei<sup>2#</sup>, ZHAO Lan<sup>1\*</sup>, LUAN Tian<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>, CHEN Yan-Feng<sup>1</sup>, MA Ke-Jia<sup>1</sup>

(1. Heilongjiang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Harbin 150036, China; 2. School of chemistry and chemical engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Objective To investigate and analyze the pollution of deoxynivalenol (Don) in wheat and wheat flour in Heilongjiang province. Methods Totally 90 wheat samples in acquisition period and 127 wheat flour samples from market were collected from Heilongjiang province. Samples were extracted by acetonitrile and water (84:16, V/V) solution, and purified through a solid-phase extraction column. The content of Don was detected by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Results The average contents of DON in wheat and wheat flour were 133 and 417 μg/kg, and the detection rate was 100%. Among the 217 samples, the maximum contamination value was 970 μg/kg, and the Don contents of all samples were below the national limit standards 1000 μg/kg. Conclution According to the test data, DON contamination in wheat and wheat flour is common. The content of DON in wheat flour in northeast China is lower than that in central China, which may be related to the temperature

基金项目: 黑龙江省卫生计生委科研课题 (2017-529)

Fund: Supported by Heilongjiang Scientific Research Project (2017-529)

<sup>#</sup>任淑艳与赵薇为共同第一作者。

<sup>\*</sup>REN Shu-Yan and ZHAO Wei are first author.

<sup>\*</sup>通讯作者: 赵岚, 博士, 主任医师, 主要研究方向为食品安全检验与评估。E-mail: zhaolan75@163.com

<sup>\*</sup>Corresponding author: ZHAO Lan, Ph.D., Chief Physician, Heilongjiang Center for Disease Control and Prevention, No.40, Youfang Road, Xiangfang District, Harbin 150036, China. E-mail: zhaolan75@163.com

and humidity conditions in central China are more conducive to fungal growth and toxin production. The content of DON in wheat flour is higher than that in wheat, which is mainly due to the increase of DON content in wheat flour samples during transportation and storage. The management of wheat flour sold on market should focus on the transportation and storage conditions after leaving the factory.

KEY WORDS: Heilongjiang; wheat; wheat flour; deoxynivalenol

## 1 引言

脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON),是由禾谷镰孢菌、黄色镰孢菌等镰孢菌属真菌产生的单端孢霉烯族毒素,广泛存在于小麦、大麦和玉米等禾谷类作物之中,是污染粮食的主要真菌性毒素之一[1]。DON与位于脑干后区的呕吐中枢5-羟色胺受体及多巴胺受体相互作用而产生催吐作用,因此又被称为呕吐毒素,由Yoshizawa等于20世纪70年代在被镰刀菌污染的小麦等禾谷类食物中发现并鉴定<sup>[2]</sup>。DON不仅可以污染农作物,也可以污染粮食制品,对人和动物可以产生广泛的毒性效应。研究表明,DON具有很强的毒性,在引起呕吐的同时,还会引起各种急性和慢性中毒症状,甚至有致畸、致癌的可能<sup>[3,4]</sup>。DON已被世界卫生组织(World Health Organization,WHO)和联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations,FAO)定为最危险的自然发生的食品污染物,也已被国际癌症研究机构公布为3类致癌物<sup>[5]</sup>。

DON 对小麦及其制品的污染非常广泛,世界各地许多国家都有报道<sup>[6-9]</sup>,我国也需要重视小麦粉及其制品DON 污染问题。由于 DON 稳定的化学性质和抗高温能力,污染的食品原料在加工后仍会大量残留<sup>[10]</sup>,因此开展小麦和小麦粉中DON含量监测对于DON的风险评估具有重要意义。为了解黑龙江省小麦及小麦粉中DON的污染状况及影响因素,本文对90份小麦和127份小麦粉样品的DON含量进行检测,并对检测结果进行分析,为小麦及小麦制品中DON的安全监管提供参考依据。

## 2 材料与方法

## 2.1 实验材料

## 2.1.1 样品采集

为保证所采集样品的代表性,根据黑龙江省居民的消费情况和地域特征,采用简单随机抽样方法采集流通环节(商店、农贸市场)的小麦粉和收购环节的小麦样品。本次监测工作共采集小麦样品 90 份,小麦粉样品 127 份。对于定型包装的产品,同一批次样品采集 2 份。对于散装样品,每份样品采集不少于 1000 g,样品采集后置于塑料密封袋内,编号并详细记录采样信息,于-20 ℃冰箱内冷冻保存,并尽快检测。

#### 2.1.2 主要仪器与试剂

Waters ACQUITY UPLC-Xevo TQD 超高效液相色谱 串联质谱联用仪(美国 waters 公司); BSA124S 电子天平(德国 Sartorius 公司); HWS28 型恒温水浴锅(上海一恒公司); Beckman Avanti J-25i 高效冷冻离心机(美国 Beckman Coulter 公司); KQ-500VDE 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司); HS501D 振荡混匀器(德国 IKA 公司); Myco Sep® 227 净化柱(美国 ROMER 公司), FW100 粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司)。

脱氧雪腐镰刀菌烯醇(100.0 μg/mL)、同位素内标 <sup>13</sup>C-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(25 μg/mL, ROMER 国际贸易(北京) 有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 北京迪玛克医药科技有限公司)。

## 2.2 实验方法

#### 2.2.1 检测方法

小麦和小麦粉样品 DON 检测方法均参考 GB 5009.111-2016《食品安全国家标准 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定》[11]相关检测方法进行。简要过程如下: 称取 2 g(准确至 0.01 g)粉碎试样于 50 mL 离心管中,加入 400 μL 混合同位素内标工作液,振荡混合后静置 30 min。加入 20.0 mL 乙腈-水溶液(体积比为 84:16),置于涡旋振荡器中振荡 20 min, 10000 r/min 离心 5 min,收集上清液于干净的容器中备用。取 8 mL 上清液至 DON净化柱内净化,移取 5 mL 净化液在 45 ℃下氮气吹干。加入 1.0 mL 初始流动相溶解残留物,涡旋混匀 10 s,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤于进样瓶中。液相色谱质谱法检测。

液相条件: 色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>柱(2.1 mm× 100 mm, 1.7 μm); 柱温: 38 °C; 进样体积: 10 μL; 流速: 0.45 mL/min; 流动相 A: 0.1%甲酸溶液; 流动相 B: 乙腈。

质谱条件:正离子源电喷雾电离(positive electrospray ionization, ESI<sup>+</sup>); 毛细管电压: 2.9 kV; 离子源温度: 150 ℃; 脱溶剂气温度: 460 ℃; 脱溶剂气流量: 800 L/h。

## 2.2.2 评价方法

按照 GB 2761-2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》<sup>[12]</sup>中谷物及其制品(包括玉米、玉米面、大麦、小麦、麦片和小麦粉)的要求, DON 的限量标准不得超过1000 μg/kg 进行评价判定。

#### 2.2.3 统计学分析

采用 SPSS 统计软件对数据进行统计学分析。

## 3 结果与分析

## 3.1 小麦粉中 DON 污染情况分析

## 3.1.1 小麦粉中 DON 含量分布情况

比较 DON 在不同区间内的含量,有助于了解 DON 在不同区间中的分布规律。本次采集的 127 份小麦粉样品检出率为 100%,平均含量为 417 μg/kg,最大值为 970 μg/kg,各含量区间的样品分布详见表 1。 DON 含量在 301~600 μg/kg 范围内的样品数量最多,占比 59.8%;含量在小于 300 μg/kg 范围内的样品占比 26.8%;含量在 601~900 μg/kg 范围内的样品占比 11.8%;含量大于 900 μg/kg 的样品占比 1.6%。低含量的样品占比高,高含量的样品占比低,所有样品 DON 含量均低于我国小麦粉中 DON 的限量标准<sup>[12]</sup>,说明市售小麦粉中普遍存在 DON 污染。

表 1 小麦粉中 DON 含量情况 Table 1 Content of DON in wheat flour

DON 含量/(µg/kg)	数量/份	区间占比/%
≤300	34	26.8
301~600	76	59.8
601~900	15	11.8
> 900	2	1.6
合计	127	100.0

#### 3.1.2 不同产区小麦粉中 DON 检测结果

采集的小麦粉样品按产地不同可分为中部地区(包括山东,北京,河北,河南)和东北部地区(包括黑龙江,辽宁,内蒙古)。从表 2 的检测结果可以看出 2 者之间 DON 含量的差异不显著(*t=-*1.884, *P>0.05*),但中部地区小麦粉中DON的平均值、最大值和中位数均高于东北部地区。

## 3.1.3 不同包装类型小麦粉中 DON 检测结果

采集的小麦粉样品按包装类型不同可分为散装样品和定型包装样品。从表 3 的检测结果可以看出散装样品的平均值和中位数均大于定型包装样品,污染情况较定型包装严重,差异显著,具有统计学意义(t=-2.121, P<0.05)。

#### 3.1.4 不同采样地点类型小麦粉中 DON 检测结果

如表 4 所示, 农贸市场和商店中 DON 含量平均值相同, 均为 417  $\mu$ g/kg。农贸市场和商店中小麦粉 DON 污染情况无差异(t=-0.067, P>0.05)。

## 3.2 小麦中 DON 污染情况分析

从东北小麦主产区的大兴安岭、内蒙古(黑龙江小麦粉供应产区)和黑河地区采集收购环节的小麦样品 90 份。 从表 5 可以看出,3 个产区的小麦样品 DON 检出率均为 100.0%。检测平均值为 133 μg/kg,最大值 357 μg/kg,样品检测值均小于我国小麦中 DON 的限量标准 1000 μg/kg<sup>[12]</sup>,说明 DON 在小麦中存在,但含量较低。

表 2 不同产区小麦粉中 DON 含量

Table 2 DON content in wheat flour obtained from different areas

地区	样品数/份	平均含量/( $\mu$ g/kg, $\bar{x} \pm s$ )	最大值/(µg/kg)	中位数/(µg/kg)
中部	72	437±191	970	404
东北部	55	$380 \pm 146$	809	390

表 3 不同包装类型小麦粉中 DON 含量

Table 3 DON content in wheat flour obtained from different packaging types

包装类型	样品数/份	平均含量/( $\mu$ g/kg, $\bar{x} \pm s$ )	最大值/(µg/kg)	中位数/(μg/kg)
散装	49	461±200	940	430
定型	78	390±151	970	375

表 4 不同采样地点类型小麦粉中 DON 含量

Table 4 DON content in wheat flour obtained from different sampling position

包装类型	样品数/份	平均含量/( $\mu$ g/kg, $\bar{x} \pm s$ )	最大值/(μg/kg)	中位数/(μg/kg)
农贸市场	35	417±133	780	430
商店	92	417±188	970	390

表 5 不同样品产区小麦中 DON 含量

Table 5 The DON content in wheat obtained from different sample areas

样品产地	样品数/份	平均含量/( $\mu$ g/kg, $\bar{x} \pm s$ )	最大值/(µg/kg)	检出率/%
大兴安岭	20	135±69	244	100.0
内蒙古	15	124±53	197	100.0
黑河	55	130±66	357	100.0
合计	90	133±64	357	100.0

## 3.3 东北产区小麦和小麦粉中 DON 整体污染情况 比较

由表 6 可以看出, 东北产区的小麦和小麦粉样品的平均值分别为 133 和 380  $\mu$ g/kg, 最大值分别为 357 和 809  $\mu$ g/kg, 中位数分别为 114 和 390  $\mu$ g/kg, 说明小麦粉样品 DON 污染情况显著高于小麦样品(t=-14.316, t=-0.01)。

## 4 结论与讨论

本次研究发现,调查分析的小麦和小麦粉样品中DON 污染情况普遍存在,检出率均为 100%,最大值分别为 357 和 970 μg/kg,但均未超过我国小麦和小麦粉 DON的限量标准 1000 μg/kg<sup>[12]</sup>。

从不同的样品产地来看,虽然中部地区和东北部地区之间 DON 含量的差异不显著(t=-1.884, P>0.05),但中部地区小麦粉中 DON 的平均值、最大值和中位数均高于东北部地区。这可能与东北部地区的气候条件有关。无论是在小麦的生长环节,还是后期的加工储藏过程,DON 的产生不仅与产毒菌株有关,还与温度、湿度等环境条件息息相关<sup>[13]</sup>。Martins 等<sup>[14]</sup>研究发现,DON 的最适产生温度是22~28 °C,湿度为 40%~50%。东北地区相对中部地区来说,空气干燥,温度也较低,这些自然因素不利于 DON 的生产繁殖,因此 DON 的污染水平也会相对较低。这也与国内其他省市的报道相一致<sup>[15,16]</sup>。

通过对东北产区小麦和小麦粉中 DON 整体污染情况比较发现,小麦粉样品 DON 的平均值、最大值和中位数均高于小麦样品,小麦粉样品 DON 污染情况显著高于小麦样品(*t=-*14.316, *P<*0.01),提示小麦粉在储存、运输等环节易受污染或环境条件适于真菌毒素生长、导致 DON 含量

的增加。

本研究同时分析了不同包装类型和不同采样地点类型对小麦粉中 DON 检出结果的影响。结果显示,散装样品的平均值和中位数均大于定型包装样品,污染情况较定型包装严重(t=-2.121, P<0.05)。白艳艳等[17]调查研究表明厦门市售小麦粉和玉米面中 DON 的污染状况散装样品高于定型包装样品,斯兰兰[18]研究发现拉萨市市售小麦粉和玉米粉真菌毒素污染情况均为定型包装食品低于散装食品。文献报道结论均与本研究分析结果一致,说明散装样品在储存、运输等环节更易受潮发霉,受到真菌污染,增加产毒机会。同时本研究也发现,不同采样地点类型(商店、农贸市场)小麦粉中 DON 的检测结果无显著性差异(t=-0.067, P>0.05),提示销售环节对小麦粉中 DON 的含量影响相对较小。

综上所述,本研究调查分析了黑龙江省小麦和小麦粉中 DON 的污染状况,2 者检出率均为100%,可见 DON 的污染是普遍存在的,且小麦粉样品 DON 污染情况高于小麦样品。小麦粉中 DON 的污染主要来自于小麦原料的本底值,以及小麦粉样品在后期的储存、运输等环节,遇到适合 DON 增长繁殖的环境条件,从而导致 DON 含量的增加。南方地区由于比较潮湿,温度也较高,DON 等真菌毒素增殖相对较快。而北方地区空气干燥、温度也较低,DON等真菌毒素的增殖几率相对较低,气候条件更利于小麦和小麦粉等各种粮食作物的存储。因此,改善存储条件,控制温度湿度,防止粮食作物吸潮长霉,可降低小麦粉 DON 的污染风险,从而使 DON 等真菌毒素污染问题得到良好的控制。因此,建议应加强对成品小麦粉存储运输过程中温湿度条件的控制,降低真毒生长繁殖和毒素的产生。

表 6 小麦和小麦粉中 DON 污染情况比较 Table 6 Comparision of DON pollution in wheat and wheat flour

食品类别	样品数/份	平均含量/( $\mu$ g/kg, $\bar{x} \pm s$ )	最大值/(µg/kg)	中位数/(μg/kg)
小麦	90	133±64	357	114
小麦粉	55	$380 \pm 146$	809	390

## 参考文献

- Pestka JJ. Deoxynivalenol: toxicity, mechanisms and animal health risks
   Anim Feed Sci Technol, 2007, 137(3-4): 283-298.
- [2] Tardivel C, Airault C, Djelloul M, et al. The food born mycotoxin deoxynivalenol induces low-grade inflammation in mice in the absence of observed-adverse effects [J]. Toxicol Lett, 2015, 232(3): 601–611.
- [3] Maresca M. From the gut to the brain: Journey and pathophysiological effects of the food-associated trichothecene mycotoxin deoxynivalenol [J]. Toxins, 2013, 5(4): 784–820.
- [4] Payros D, Alassane KI, Pierron A, et al. Toxicology of deoxynivalenol and its acetylated and modified forms [J]. Arch Toxicol, 2016, 90(12):

2931-2957.

- [5] 邵慧丽. 臭氧处理对呕吐毒素污染小麦品质及安全性的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
  - Shao HL. Effect of ozone treatment on the quality and safety of deoxynivalenol-contaminated wheat [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [6] Brera C, Bertazzoni V, Debegnach F, et al. Exposure assessment for Italian population groups to deoxynivalenol deriving from pasta consumption [J]. Toxins, 2013, 5(12): 2293–2309.
- [7] Bryła M, Ksieniewicz WE, Waśkiewicz A, et al. Natural occurrence of nivalenol, deoxynivalenol, and deoxynivalenol-3-glucoside in Polish winter wheat [J]. Toxins, 2018, 10(2), 81.

- [8] Tima H, Berkics A, Hannig Z, et al. Deoxynivalenol in wheat, maize, wheat flour and pasta: surveys in Hungary in 2008-2015 [J]. Food Addit Contam: Part B, 2018, 11(1): 37–42.
- [9] Malachova A, Dzuman Z, Veprikova Z, et al. Deoxynivalenol, deoxynivalenol-3-glucoside, and enniatins: the major mycotoxins found in cereal-based products on the Czech market [J]. J. Agric. Food Chem., 2011, 59(24): 12990–12997.
- [10] Papoušková L, Capouchová I, Kostelanská M, et al. Changes in baking quality of winter wheat with different intensity of Fusarium spp. contamination detected by means of new rheological system [J]. Czech J. Food Sci, 2011, 29(4): 420–429.
- [11] GB 5009.111-2016 食品安全国家标准 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及 其乙酰化衍生物的测定[S].
  - GB 5009.111-2016 National food safety standard-Determination of deoxynivalenol and its derivatives in food [S].
- [12] GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量[S].

  GB 2761-2017 National food safety standard-Limit of zearalenone mycotoxins in food [S].
- [13] 姜冬梅, 王荷, 武琳霞, 等. 小麦中呕吐毒素研究进展[J]. 食品安全质量检测学报. 2020, 11(2): 423–432.

  Jiang DM, Wang H, Wu LX, *et al.* Research progress of deoxynivalenol in wheat [J]. J Food Saf Qual. 2020, 11(2): 423–432.
- [14] Martins ML, Martins HM. Influence of water activity, temperature and incubation time on the simultaneous production of deoxynivalenol and zearalenone in corn (*Zea mays*) by *Fusarium graminearum* [J]. Food Chem, 2002, 79(3): 315–318.
- [15] 杨雪丽,张格祥,杨勤德. 新疆市售小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的污染水平调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(4): 578-581.
  Yang XL, Zhang GX, Yang QD. Contamination survey of the deoxynivalenols in wheat flour from in the market of Xinjiang [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(4): 578-581.
- [16] 陆晶晶, 杨大进. 2013 年中国小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇污染调查 [J]. 卫生研究, 2015, 44(4): 658–660.

- Lu JJ, Yang DJ. Pollution investigation of deoxynivalenol in wheat flour of China in 2013 [J]. J Hyg Res, 2015, 44(4): 658–660.
- [17] 白艳艳, 陈丽惠, 贾玉珠. 2013 年夏门市售小麦粉和玉米面中 3 种真 菌毒素监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(14): 2068–2069. Analysis of the monitoring results of three categories of mycotoxins in wheat flour and commeal from Xiamen markets in 2013 [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(14): 2068–2069.
- [18] 斯兰兰. 拉萨市售面粉、玉米粉中呕吐毒素和玉米赤霉烯酮监测结果分析[J]. 西藏科技, 2014, (12): 25–28.
  - Si LL. Analysis of the monitoring results of deoxynivalenols and zearalenone in wheat flour and corn flour from Lhasa markets [J]. Tibet Sci Technol, 2014, (12): 25–28.

(责任编辑: 李磅礴)

## 作者简介



任淑艳,硕士,主管技师,主要研究方 向为食品、水质分析研究。

E-mail: renshuyan2020@163.com



赵 薇,硕士,主要研究方向为食品 安全数据采集分析与评估。

E-mail: zhaowei78@hit.edu.cn



赵 岚,博士,主任技师,主要研究方 向为食品安全检验与评估。

E-mail: zhaolan75@163.com