

梨果实及其制品中真菌毒素的污染、检测及控制方法研究进展

张嘉坤, 张少军, 钱 训, 郑振山, 陈勇达, 关军锋*

(河北省农林科学院农产品质量安全研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(石家庄), 石家庄 050051)

摘 要: 梨果实营养丰富, 水分含量较高, 在生产、采收和贮运过程中易受病原菌侵染, 特别是在贮藏期间发生真菌性病害后腐烂霉变, 产生并积累各种真菌毒素。本文首先介绍了链格孢毒素、展青霉素、橘霉素和黄曲霉毒素的毒性和在梨果实及其制品中的污染状况, 其次, 对在梨和其制品中应用的薄层色谱法和液相色谱-质谱联用法的特点和应用实例进行了综述, 最后, 总结了果品中真菌毒素的降解方法, 并对有效防控真菌毒素的重点研究方向进行了展望。当前国内对于梨果实及其制品中真菌毒素的研究报道很少, 今后应加强这方面研究, 明确当前真菌毒素的种类以及污染水平, 并重点开展有效防控真菌毒素的研究, 提高我国梨果实及其制品的质量安全水平。

关键词: 梨; 真菌毒素; 污染; 检测; 防控

Research progress of contamination, detection and control of mycotoxins in pears and their products

ZHANG Jia-Kun, ZHANG Shao-Jun, QIAN Xun, ZHENG Zhen-Shan,
CHEN Yong-Da, GUAN Jun-Feng*

(Institute of Genetics and Physiology, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences,
Shijiazhuang 050051, China)

ABSTRACT: Pear fruits are rich in nutrients and high in moisture content. It is susceptible to be infected by pathogenic bacteria during production, harvesting, storage and transportation, especially after fungal diseases occur during storage, causing and accumulating various mycotoxins. This paper first introduced the toxicity of alternaria, patulin, citrinin and aflatoxin and the contamination status in pear fruits and their products. Secondly, the characteristics and application examples of thin-layer chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry in pear fruits and products were reviewed. Finally, the degradation methods of mycotoxins in fruit were summarized, and the key research directions of effective prevention and control of mycotoxins were prospected. At present, there are few studies on mycotoxin in pear fruits and their products in China, and this aspect should be strengthened in the future. The types of mycotoxins and the level of pollution should be clarified, and research on effective prevention

基金项目: 河北省农林科学院财政专项(F18R16)、河北省农林科学院博士基金(F18R)

Fund: Supported by the finance project (F18R16) and Ph. D. Fund (F18R) of Hebei Academy of agriculture and forestry sciences.

***通讯作者:** 关军锋, 博士, 研究员, 主要研究方向为果品采后生理与贮藏保鲜。E-mail: junfeng-guan@263.net

***Corresponding author:** GUAN Jun-Feng, Ph.D, Professor, Research Center of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang), Ministry of Agriculture, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: junfeng-guan@263.net.

and control of mycotoxins should be carried out to improve the quality and safety of pear fruits and their products.

KEY WORDS: pear; mycotoxin; contamination; determination; control

1 引言

梨是我国继苹果、柑橘之后的第三大果品,产量约占世界总产量的 2/3,出口量约占世界总出口量的 1/6,且产量呈现逐年增长的趋势,在世界梨产业发展中具有举足轻重的地位^[1]。我国梨树种植范围广泛,除海南省、港澳台地区外,其余各省市、区均有种植^[2]。据统计,2016 年全国梨产量 1870.4 万吨,其中京津冀地区产量 513.3 万吨,占全国梨总产量的 27.4%,是我国梨果产量最大的地区^[3]。梨果实富含糖、蛋白质、脂肪、碳水化合物及多种维生素,且水分含量较高,皮薄易腐,在生产、贮运过程中易发生真菌性病害,特别是在贮藏期间,由病原菌侵染后腐烂较重^[4,5],而且会在腐烂部位及其周围健康组织中产生并积累大量的真菌毒素,不仅造成巨大的经济损失,部分霉菌还可能产生真菌毒素对人体健康造成危害^[6,7]。真菌毒素低浓度下即可对人体和动物健康造成危害,使肝脏、肾脏和胃肠道发生病变,甚至致癌、致畸、致突变等^[8],是继农药残留、重金属污染后,影响果品质量安全的又一类关键风险因子,引起国际社会的广泛关注。

由于人们的饮食习惯,会将水果上腐烂部位去除后再食用,水果中真菌毒素污染问题并未引起足够重视。但研究表明,未腐烂部位仍有不同程度的真菌毒素检出^[9]。企业通常把次果或者病果用于制作梨罐头、梨汁等加工制品,而真菌毒素性质十分稳定,加工技术并不能使真菌毒素完全降解,因此真菌毒素也广泛存在于梨制品中。目前,我国对真菌毒素检测识别的研究大多集中在谷物、粮食、粮油等农产品上,果品中对苹果及制品中展青霉素污染研究相对较多,近年来开始有对苹果汁中链格孢毒素和果酒中赭曲霉毒素 A 的少量报道^[10-14]。目前报道梨中真菌毒素的文献资料较少,本文主要综述了梨果实及其制品中真菌毒素的种类、污染现状、分析检测技术和污染防控技术,以期为该领域研究者提供参考。

2 梨果实及其制品中常见真菌毒素种类及污染现状

2.1 链格孢毒素

产生链格孢毒素(*alternaria* toxins)的主要病原菌是链格孢菌(*Alternaria*),病菌孢子可通过梨树皮孔、气孔侵入或直接穿透寄主表皮侵入,引起梨黑斑病造成腐烂霉变,在梨树整个生育期和储藏期可重复侵染^[15]。1933 年 Tanaka 首次在日本报道梨黑斑病,1999 年 Baudry 在法国发现该病,

中国 1935 年发现该病,现已为广泛发生的世界性病害,尤其在亚洲的日本、韩国和中国发病严重^[16,17]。

链格孢菌产生的次级代谢产物—链格孢毒素有 70 多种,具有明显毒性,污染较严重、毒性较强的主要包括 5 种,按结构可分为 3 类:四氨基酸衍生物—细交链格孢菌酮酸(*tenuazonic acid*, TeA),二苯并吡喃酮衍生物—交链孢酚(*alternariol*, AOH)、交链孢酚单甲醚(*alternariolmonomethyl ether*, AME)和链格孢烯(*altenuene*, ALT),二萜嵌苯类衍生物—细格菌毒素 I、II、III(*altertoxin* I、II、III, ATX-I、ATX-II、ATX-III)等^[18,19]。此外,研究较多的其他链格孢毒素还有菊池链格孢毒素(*alternariakichiana toxin*, AK-toxin)^[20]。

链格孢毒素具有致癌、致畸、致突变和细胞毒性,TeA 是链格孢属真菌毒素中急性毒性作用最强的一种,是其中唯一被列入美国食品药品监督管理局(U.S.Food and Drug Administration, FDA)有毒化学物质登记册中的毒素^[21]。Liu 等^[22]研究发现,AOH 能引起食道上皮细胞增殖,并且能引起胚胎食道鳞状细胞癌变,推测河南林县食管癌人群高发与当地粮食被链格孢毒素污染有关。Ostry^[23]综述了链格孢毒素的化学性质、毒性和分析测定等方面的报道,指出菊池链格孢菌(*Alternariakichiana Tanaka*)为链格孢属真菌,能引起日本梨黑斑病,产生的毒素包括 AOH、AME 和 TEA,在梨中均有检出,其中 AOH 的含量可达 100 g/kg。

2.2 展青霉素

展青霉素(*patulin*, PAT)又称棒曲霉素、珊瑚青霉毒素,主要由曲霉属和青霉属真菌产生,其中,扩展青霉(*Penicillium expansum*)最为常见,通过梨的果柄、萼筒、皮孔等入侵或伤口、害虫为害部位和病菌感染等部位入侵^[24-27],温度适宜时,很快呈圆锥形向心室腐烂,具有刺鼻的发霉气味。扩展青霉作为一种好寒性霉菌,冷藏保鲜时间较长、过熟的梨更容易感染扩展青霉而发生青霉病^[28]。此外,不同品种间感染青霉菌的状况也存在差异,苹果梨属于扩展青霉敏感品种。

PAT 是中等毒性物质,属于聚酮类代谢产物,酸性条件下较稳定,碱性条件下不稳定,很难代谢分解^[29]。可以引发一系列急性、慢性病症以及细胞水平的病变而对人类健康产生危害,国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将其列为第 3 类物质,即对人体致癌性尚未归类的物质^[28]。食品中 PAT 的主要由扩展青霉产生,而该病菌对水果(特别是苹果)的影响最大,科学家认为是目前 PAT 进入食物链的主要途径,因此, PAT 被认

为是全球果品中最重要的毒素种类^[30-32]。由于加工工艺的限制,被扩展青霉等病原菌侵染的果实作为原料用以制作加工品,导致 PAT 污染果汁产品,很难代谢分解^[33]。

PAT 不仅存在于梨果品中,还存在于梨汁、梨酱和梨泥等制品中,对人体健康和经济造成严重影响^[28]。1991 年,谢芳超^[34]在我国 5 个省市采集 136 份霉烂苹果、6 份烂梨、25 份水果汁、5 份果酒作检查, PAT 平均含量分别为 656、1275、40 和 40 g/L。Vaclavikova 等^[35]采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联四级杆质谱法(QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry, QuEChERS-UPLC-MS/MS)检测分析了果品中 PAT 的污染状况,其中梨果品和梨汁的检出率分别为 33%和 67%, PAT 的含量分别为 41.6 和 11.7~38.9 g/kg。Zouaoui 等^[36]研究了突尼斯当地市场果品中 PAT 的污染状况, 22%样品的 PAT 污染值超过了欧盟建议的限量值, 214 份样品中包括 42 个梨汁样品和 16 个梨酱样品,梨汁和梨酱中展青霉素的污染值分别为 5~231 g/L 和 17~325 g/L。Sulyok 等^[37]在霉变的梨果实样品中检测到了异烟棒曲霉素 C (roquefortine C, RFC)、橘霉素、展青霉素和球毛壳毒素, RFC 是由青霉菌(*Penicillium* sp. 32)代谢产生的一类毒素,国内尚没有相关文献报道。

2.3 橘霉素

橘霉素(citrinin)亦称桔青霉素,是真菌的一种次级代谢产物,抗菌素的一种,主要由青霉属和曲霉属的真菌产生^[38],例如棒曲霉、扩展青霉、展开青霉等,因此,腐烂的水果如苹果、梨、草莓中有青霉属真菌的存在,有可能导致橘霉素的产生^[39]。橘霉素不仅是一种对人畜均有害的真菌毒素,对植物及草也有毒害作用。有报道称,就毒性而言,橘霉素可与黄曲霉毒素可相提并论。郝常明等人指出橘霉素的主要作用靶器官是肾脏,具有肾毒性。研究还发现,橘霉素能够损害肝的代谢功能,不仅可以致畸、导致肿瘤,而且可以诱发突变^[40]。

橘霉素主要是由曲霉属和青霉属真菌产生, Aziz 等^[41]采用液相色谱-质谱联用(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定食品中的 19 种真菌毒素,在霉变的梨果品中检测到了展青霉素、橘霉素、球毛壳毒素等的存在。

2.4 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素(aflatoxins, AF)是由黄曲霉(*Aspergillus flavus*)、特曲霉(*Aspergillus nomius*)、寄生曲霉(*Aspergillus parasiticus*)等产生的一类含有二氢呋喃环结构的次生代谢产物, AF 主要有 B₁、B₂、G₁和 G₂共 4 种,其中 AFB₁研究最多,污染最为严重^[42]。AFB₁毒性极强,是氰化钾的 10 倍、砒霜的 68 倍。世界卫生组织下属的 IARC 研究表明,有足够人体流行病学和动物试验证据证明黄曲

霉毒素具有强毒性和强致癌性,对人及动物肝脏组织有破坏作用,严重时可导致肝癌甚至死亡。1993 年 AFB₁ 被 IARC 划定为 I 类致癌物,是目前已知最强致癌物之一^[11]。

凡产生黄曲霉毒素的真菌污染食品以后,都有可能存在黄曲霉毒素,我国发霉的粮油制品污染比较严重,近年来,坚果、新鲜水果及其干制品中也陆续有 AF 检出^[43]。Gimeno 等^[44]采用薄层色谱法检测发现苹果、梨及其制品中含有展青霉素、桔霉素和黄曲霉毒素。Hussain 等^[45]对当地市场上进行调查,发现西洋梨存在感染黄曲霉的风险,且检测结果显示,梨中黄曲霉毒素 B₁的含量为 734-1280 g/kg。

此外,霉菌毒素侵染造成梨果实及其制品造成腐烂变质,给其他霉菌创造了寄生的机会,往往存在几种霉菌共同寄生的状况。例如,有报道称,展青霉素能与橘霉素和黄曲霉毒素共生^[39,41,46]。根据当前文献查阅情况,广泛存在梨果实及其制品中的真菌毒素主要是 PAT, 桔霉素和 AF 只有零星检出,科学家对链格孢霉毒素的大量研究报道主要集中在菊池链格孢霉毒素的致病机制、分子生物学特性以及在抗病品种的鉴定和应用等方面^[47]。

3 真菌毒素检测方法

果品中真菌毒素的检测方法有薄层色谱法(thin layer chromatography, TLC)、高效液相色谱法(含液质联用技术)、气相色谱法(含气质联用技术)、毛细管电泳技术等,近些年又出现了利用酶联免疫吸附(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)快速检测方法,其中以高效液相色谱-串联质谱联用技术的应用前景最广阔。在梨真菌毒素检测中普遍应用的方法主要有薄层色谱法和高效液相色谱-串联质谱联用法。

3.1 薄层色谱法

TLC 是检测真菌毒素的一种传统方法,可同时分离多个样品,对样品前处理要求低,分析成本低,但实验操作繁琐、费时,有机试剂用量大,检测灵敏度低,因此实际应用受到一定限制^[18]。但随着前处理自动化技术的不断进步,与超临界流体萃取技术和免疫亲和层析净化技术等前处理手段的联用,使得 TLC 法在真菌毒素检测方面仍有一定的应用前景^[43]。Hussain 等^[45]采用 TLC 法检测梨和苹果中的黄曲霉毒素,甲苯:异戊醇:甲醇(90:32:2, V:V:V)作为溶剂体系,检测波长为 365 nm。Laidou 等^[48]采用反相液相色谱和 TLC 相结合的方法测定梨中的展青霉素,在色谱中展青霉素的保留时间处收集液体,采用 TLC 法进一步测定含量,展开试剂为甲苯:乙酸乙酯:90%甲酸(6:3:1, V:V:V),最低检测限为 0.5 g/g。

3.2 高效液相色谱-串联质谱法

HPLC-MS/MS 是将分离和鉴定优势结合的最具发展和应用前景的分析方法之一。高效液相色谱检测器种类多,

几乎可以分析果品中所有的非挥发性有害残留物质, 尤其是与质谱联用后大幅提高了液相色谱分析的分析测定能力, 可分离极性的、离子化的、不易挥发的高分子量和热不稳定的化合物, 并且在最低检出限、定量能力、线性关系、重现性等方面均令人满意^[49]。液相色谱与三重四级杆串联质谱联用, 可以做二级质谱扫描, 在多反应监测模式下, 即使存在一些与目标物共洗脱的杂质分子也能实现目标分子准确的定性和定量, 有较高的灵敏度和选择性, 被广泛应用于果品中多种真菌毒素的分离与测定^[50]。冬梅等采用扩展青霉(*expansum*)人工接种鸭梨(*Pyrus bretschneideri* Rehd. cv. Yali), 培养至病斑直径分别为 5、10、20 和 30 mm 时, 取病斑以及在病斑周围的特定部位取样, 采用 HPLC-MS/MS 测定展青毒素的含量, 定量限为 1.89g/kg, 检出限为 0.57 g/kg, 回收率为 71.80%~85.38%, 相对标准偏差为 2.7%~8.1%^[51]。Sulyok 等^[37]从研究所员工家里收集了 87 个腐败发霉果蔬样品, 按照分样方法进一步分割成 247 个待测样品, 采用 HPLC-MS/MS 法测定其中的 19 种真菌毒素含量, 检出限为 0.04~160 g/kg。

4 真菌毒素污染控制技术

梨果实营养丰富、水分含量等较高, 易被各种真菌感染而发生霉变、腐烂而产生真菌毒素, 如何有效地削减和控制真菌毒素的污染, 是研究梨果实及其制品中真菌毒素的重要目的。目前常用的脱毒方法大致分为化学方法、生物方法及物理方法等, 但是在梨果实及其制品中应用的研究和实例很少。

化学方法是通过添加化学试剂如杀菌剂、防腐剂等以降低或控制真菌毒素的危害, 常用的主要有次氯酸钠、亚硫酸盐和双氧水等, 其主要作用是防止病原微生物入侵果实, 对果实表面的微生物有杀灭作用, 但对果实内部的病原微生物杀死效果不大^[52,53]。其他化学物质如芳香物质、精油等也被用于霉菌和真菌毒素的防控中, Neri 等^[54]用反式-2-己烯醛处理接种青霉菌(*P. expansum*)的梨果实, 发现霉菌生长受到显著抑制。化学试剂以及化学降解产物可能会给农产品带来新的污染, 但由于真菌毒素的毒性往往比这些化学物质高得多, 且实际生产中真菌病害感染食品对人体健康产生危害和造成较大的经济损失, 因此, 目前化学处理仍为果品中普遍用于控制真菌毒素的方法。

生物方法主要指使用微生物拮抗剂来控制水果病害发生, 被认为是最有前途的杀菌剂替代方案, 目前, 不少国家均有生防菌产品用于果品生产或贮藏环节的真菌病害防治, 例如美国的 Biosave、以色列的 Shemer、加拿大的 Candifruit 等^[55]。研究证明, 中国的枯草芽孢杆菌 sf-628 对梨树黑斑病、轮纹病和炭疽病均具有良好防治效果^[56], Liu 等利用枯草芽孢杆菌和 NaHCO₃ 混配在防治采后梨轮纹病上效果显著^[57], 但是目前市场上没有在梨上登记使用的商

品化产品。有研究者认为, 生物防治可能是未来果品中真菌毒素控制的最具竞争力的技术之一。

物理方法包括剔除病果、高温高压法、辐照法吸附法、微波处理、放电等离子体作用等, 最为常用的为热处理法, 包括热水浸洗、干热处理、蒸汽加热、热水喷淋处理或日光晾晒等, 且研究证明热处理方法可使部分果品中的真菌毒素污染水平降低 20%~70%, 但不能完全脱除^[58]。Aziz 等^[41]研究表明, 采用 3.5 kGy 的 γ 射线进行辐照处理后, 梨样品中的 PAT 明显降低, 但同样不能全部脱除。

除了上述 3 种常用的控制真菌毒素的方法, 臭氧也被用于防治果蔬中的真菌污染, 臭氧在一定程度上抑制孢子萌发和菌丝生长, 进而抑制毒素的产生和积累, 同时通过其强氧化作用破坏毒素的结构, 从而起到降解毒素的效果^[9]。李培武等^[59]认为真菌毒素的控制应包括控制霉菌生长、控制菌株产毒和消减毒素 3 个层面, 但无论哪种方法都无法将污染后果品中的真菌毒素完全脱除, 果品中真菌毒素的污染重在“防”而非“除”, 因此, 从植物保护的角度出发, 做好果树病虫害防治对于提高梨的果品质量安全尤为重要。此外, 为了降低梨果采收后发生霉菌污染的可能性和最大程度地抑制携带霉菌生长, 应该规范管理梨的整个农业种植生产过程, 包括种植、采收、采后处理、贮藏、加工等操作过程。国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)制定了标准 CAC/RCP 51-2003《预防与降低谷物中真菌毒素污染操作规范》^[60], 规范包括良好农业规范(good agricultural practice, GAP)、良好操作规范(good manufacturing practices, GMP)、贮藏前的干燥与清洁、贮藏、运输与加工等, 使得所有的农事操作有据可循, 从源头到餐桌保证了食品质量安全。GB/T 23585-2009^[61]中指出了预防和降低苹果汁及其他饮料的苹果汁配料中展青霉素污染的操作规范, 但是目前还没有关于梨及其他果品如何预防与降低真菌毒素污染的操作规范, 今后应加强这方面的研究。

5 展 望

梨果营养丰富, 水分含量高, 皮薄易腐, 在生产、贮存过程中易发生真菌性病害, 部分病害如黑斑病、青霉病等还可能产生真菌毒素对人体健康造成潜在危害, 已在梨果中检出的有链格孢毒素、展青霉素和橘霉素。根据文献报道, 广泛存在梨果实及其制品中的真菌毒素主要是 PAT, 因此, 需要重点加强梨中展青霉素的污染状况、污染规律等的相关研究。当前, 梨及其制品中真菌毒素的室内检测方法中, 应用最普遍的是高效液相色谱-串联质谱联用法, 且主要集中在实验室内的真菌毒素提取及检测条件优化, 而对于快速检测技术的研究比较欠缺。真菌毒素的脱毒方法大致分为化学方法、生物方法及物理方法等, 但是在梨果实及其制品中应用的研究和实例还很少, 今后应结

合植物保护、贮藏、加工等操作过程加强这方面的研究。

参考文献

- [1] 耿献辉, 张晓恒, 周应恒. 中国梨出口影响因素及贸易潜力[J]. 华南农业大学学报(社会科学版), 2013, (1): 100–104.
- Geng XH, Zhang XH, Zhou YH. The affecting factors and potentialities of Chinese pear export [J]. J South Chin Agric Univ (Soc Sci Ed, 2013, 12(1): 100–104.
- [2] 王新卫, 刘金义, 孙兴民, 等. 中国梨生产、贸易与国际竞争力分析[J]. 中国农学通报, 2010, 26(21): 202–206.
- Wang XW, Liu JY, Sun XM, *et al.* Analysis of production, trade and international competitiveness of pear in China [J]. Chin Agric Sci Bull, 2010, 26(21): 202–206.
- [3] 孙平平, 王文辉. 2017/2018 年世界苹果、梨、葡萄、桃及樱桃产量、市场与贸易情况[J]. 中国果树, 2018, (2): 99–108.
- Sun PP, Wang WH. World production market and trade of apples, pears, grapes, peaches and cherries, market and trade in 2017/2018 [J]. Chin Fruit, 2018, (2): 99–108.
- [4] Wang M, Jiang N, Xian H, *et al.* A single-step solid phase extraction for the simultaneous determination of 8 mycotoxins in fruits by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2016, (1429): 22–29.
- [5] Xue HL, Yang B, Tang YM, *et al.* Effect of cultivars, *Fusarium* strains and storage temperature on trichothecenes production in inoculated potato tubers [J]. Food Chem, 2014, 151(10): 236–242.
- [6] 沙守峰. 梨有机酸组分及含量变化与遗传鉴定[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- Sha SF. Organic acid components, content changes of pear and its genetic identification [D]. Nanjing: Nanjing Agriculture University, 2012.
- [7] 庄晓虹, 刘声远, 马岩松, 等. 常温条件下南果梨主要营养成分及其变化规律的研究[J]. 保鲜与加工, 2008, 8(2): 34–37.
- Zhuang XH, Liu SY, Ma YS, *et al.* Study on nutritional composition and regulation of change of nanguo pear at normal temperature [J]. Storage Process, 2008, 8(2): 34–37.
- [8] 薛华丽, 毕阳, 宗元元, 等. 果蔬及其制品中真菌毒素的污染与检测研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(23): 285–290.
- Xue LH, Bi Y, Zong YY, *et al.* Progress in mycotoxins contamination and detection in fruits and vegetables and their processed products [J]. Food Sci, 2016, 37(23): 285–290.
- [9] 姜楠, 王蒙, 韦迪哲, 等. 果蔬中真菌毒素污染及臭氧防治研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4415–4420.
- Jiang N, Wang M, Wei DZ, *et al.* Progress on mycotoxins contamination and ozone degradation in fruits and vegetables [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(11): 4415–4420.
- [10] Shanakhath H, Sorrentino A, Raiola A, *et al.* Current methods for mycotoxins analysis and innovative strategies for their reduction in cereals: an overview [J]. J Sci Food Agric, 2018, 98(11): 4003–4013.
- [11] 李培武, 马良, 杨金娥, 等. 粮油产品黄曲霉毒素 B₁ 检测技术研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2005, 27(2): 77–81.
- Li PW, Ma L, Yang JE, *et al.* A review on analytical methods for aflatoxin B₁ in grains and oilseeds products [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2005, 27(2): 77–81.
- [12] Sanzani SM, Reverberi M, Geisen R. Mycotoxins in harvested fruits and vegetables: Insights in producing fungi, biological role, conducive conditions, and tools to manage postharvest contamination [J]. Postharv Biol Technol, 2016, (122): 95–105.
- [13] Ye M, Nie J, Li Z, *et al.* Health risks of consuming apples with carbendazim, imidacloprid, and thiophanate-methyl in the Chinese population: Risk assessment based on a nonparametric probabilistic evaluation model [J]. Hum Ecol Risk Assess, 2016, 22(4): 1106–1121.
- [14] 唐亚梅. 苹果果实中真菌毒素的检测、分布及控制[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2015.
- Tang YM. Detection. distribution and control on mycotoxin in apple fruits [D]. Lanzhou: Gansu Agriculture University, 2015.
- [15] 何汉祚, 李桂卿, 乔志宏, 等. 梨黑斑病的发生规律与防治技术[J]. 山西果树, 1995, (4): 28–29.
- He ZH, Li HQ, Qiao ZH, *et al.* Occurrence and control techniques of pear black spot [J]. Shanxi Fruit, 1995, (4): 28–29.
- [16] 王宏. 梨黑斑病菌(*Alternaria alternata*)生物学特性及其生物—化学协同控制技术的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- Wang H. Biological characteristics of *Alternaria alternata* and its bio-chemical synergistic control technology [D]. Nanjing: Nanjing Agriculture University, 2012.
- [17] 杨晓平, 胡红菊, 王友平, 等. 梨黑斑病原菌的生物学特性及其致病性观察[J]. 华中农业大学学报, 2009, 28(6): 680–684.
- Yang XP, Hu HJ, Wang YP, *et al.* Observation on biological characteristics and pathogenicity of pear black spot [J]. J Huazhong Agric Univ, 2009, 28(6): 680–684.
- [18] 满燕, 梁刚, 李安, 等. 链格孢霉毒素检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 453–458.
- Man Y, Liang G, Li A, *et al.* Research progress of detecting methods for alternaria toxins [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(2): 453–458.
- [19] 姜冬梅, 王瑶, 姜楠, 等. 农产品及其制品中交链孢酮和交链孢酮单甲醚研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 287–293.
- Jiang DM, Wang Y, Jiang N, *et al.* Review on alternariol and alternariol monomethyl ether in agro-products [J]. Food Sci, 2017, 38(21): 287–293.
- [20] Tsuge T, Harimoto Y, Akimitsu K, *et al.* Host-selective toxins produced by the plant pathogenic fungus *alternaria alternata* [J]. Fems Microbiol Rev, 2013, 37(1): 44–50.
- [21] Fernández-Cruz ML, Mansilla ML, Tadeo JL. Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications [J]. J Adv Res, 2010, 1(2): 113–122.
- [22] Liu GT, Qian YZ, Zhang P, *et al.* Etiological role of *alternaria alternata* in human esophageal cancer [J]. Chin Med J, 1992, 105(5): 394–400.
- [23] Ostry V. *Alternaria* mycotoxins: an overview of chemical characterization, producers, toxicity, analysis and occurrence in foodstuffs [J]. World Mycotoxin J, 2008, 1(2): 175–188.
- [24] Ades SA, Rosenthal A, Prde M. The fate of patulin in apple juice

- processing: A review [J]. Food Res Int, 2008, 41(5): 441–453.
- [25] Elhariry H, Bahobial AA, Gherbawy Y. Genotypic identification of *Penicillium expansum* and the role of processing on patulin presence in juice [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(4): 941–946.
- [26] Mari M, Neri F, Bertolini P. Management of important diseases in mediterranean high value crops [J]. Stewart Postharv Rev, 2009, (10): 49–60.
- [27] Moake MM, Padilla-Zakour OI, Worobo RW. Comprehensive review of patulin control methods in foods [J]. Compr Rev Food Sci, 2010, 4(1): 8–21.
- [28] 聂继云. 果品及其制品展青霉素污染的发生、防控与检测[J]. 中国农业科学, 2017, 50(18): 3591–3607.
- Nie JY. Occurrence, control and determination of patulin contamination in fruits and fruit products [J]. Sci Agric Sin, 2017, 50(18): 3591–3607.
- [29] Salas MP, Reynoso CM, Céliz G, *et al.* Efficacy of flavanones obtained from citrus residues to prevent patulin contamination [J]. Food Res Int, 2012, 48(2): 930–934.
- [30] Morales H, Sanchis V, Coromines J, *et al.* Inoculum size and intraspecific interactions affects *Penicillium expansum* growth and patulin accumulation in apples [J]. Food Microbiol, 2008, 25(2): 378–385.
- [31] Chen L, Ingham BH, Ingham SC. Survival of *Penicillium expansum* and patulin production on stored apples after wash treatments [J]. Food Sci, 2015, 69(8): C669–C675.
- [32] Baert K, Devlieghere F, Amiri A, *et al.* Evaluation of strategies for reducing patulin contamination of apple juice using a farm to fork risk assessment model [J]. Int J Food Microbiol, 2012, 154(3): 119–125.
- [33] 宗元元, 李博强, 秦国政, 等. 棒曲霉素对果品质量安全的危害及其研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2013, 15(4): 36–41.
- Zong YY, Li BQ, Qin GZ, *et al.* Toxicity of patulinon fruit quality and its research progress [J]. J Agric Sci Technol Chin, 2013, 15(4): 36–41.
- [34] 谢芳超. 梨果棒曲霉毒素产生菌的分离鉴定及其生长规律的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
- Xie XC. Isolation, identification and growth rule of patulin producing bacteria on pear [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2012.
- [35] Vaclavikova M, Dzuman Z, Lacina O, *et al.* Monitoring survey of patulin in a variety of fruit-based products using a sensitive UHPLC–MS/MS analytical procedure [J]. Food Contr, 2015, (47): 577–5584.
- [36] Zouaoui N, Sbahi N, Bacha H, *et al.* Occurrence of patulin in various fruit juice marketed in Tunisia [J]. Food Control, 2015, 51(51): 356–360.
- [37] Sulyok M, Krska R, Schuhmacher R. Application of an LC-MS/MS based multi-mycotoxin method for the semi-quantitative determination of mycotoxins occurring in different types of food infected by moulds [J]. Food Chem, 2010, 119(1): 408–416.
- [38] 许艳丽, 吴振兴, 何晓霞, 等. 免疫亲和柱净化-高效液相色谱法测定红曲制品中桔霉素的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4649–4652.
- Xu YL, Wu ZX, He XX, *et al.* Determination of citrinomycin in hongqu products based on the immunoaffinity column purification-HPLC method [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(11): 4649–4652.
- [39] Martins HM. Co-occurrence of patulin and citrinin in portuguese apples with rotten spots [J]. Food Add Contam, 2002, 19(6): 568–574.
- [40] 郝常明, 罗祎. 红曲制品的桔霉素(citrinin)问题及应对措施[J]. 中国食品添加剂, 2002, (1): 30–33.
- Hao CM, Luo Y. Solution to the problem of oitrinin in red rice [J]. Chin Food Addit, 2002, (1): 30–33.
- [41] Aziz NH, Moussa LAA. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits [J]. Food Contr, 2002, 13(4): 281–288.
- [42] 李培武, 张道宏, 杨扬, 等. 粮油制品中黄曲霉毒素脱毒研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(2): 315–319.
- Li PW, Zhang DH, Yang Y, *et al.* A review of the detoxification of aflatoxins in cereal and oilseeds products [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2010, 32(2): 315–319.
- [43] 李志霞, 聂继云, 闫震, 等. 果品主要真菌毒素污染检测、风险评估与控制研究进展[J]. 中国农业科学, 2017, 50(2): 332–347.
- Li ZX, Nie JY, Yan Z, *et al.* Progress in research of detection, risk assessment and control of the mycotoxins in fruits and fruit products [J]. Sci Agric Sin, 2017, 50(2): 332–347.
- [44] Gimeno A, Martins ML. Rapid thin layer chromatographic determination of patulin, citrinin, and aflatoxin in apples and pears, and their juices and jams [J]. JAOAC, 1983, 66(1): 85–91.
- [45] Hussain A, Lutfullah G. Reduction of aflatoxin B₁ contamination in Pakistani wheat varieties by physical methods [J]. Pakistan J Sci Ind Res, 2011, 54(1): 23–28.
- [46] Abramson D, Lombaert G, Clear RM, *et al.* Production of patulin and citrinin by *Penicillium expansum* from British Columbia (Canada) apples [J]. Mycotoxin Res, 2009, 25(2): 85–88.
- [47] Ishii H, Kimura Y. A new interspecific pear cultivar Yutaka: Highly resistant to the two major diseases scab and black spot on Asian pears [J]. Eur J Plant Pathol, 2018, (11): 1–8.
- [48] Laidou IA, Thanassouloupoulos CC, Liakopoulou-Kyriakides M. Diffusion of patulin in the flesh of pears inoculated with four post-harvest pathogens [J]. J Phytopathol, 2010, 149(7–8): 457–461.
- [49] 马帅, 王蒙, 韩平, 等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法在食品真菌毒素检测中应用的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3020–3024.
- Ma S, Wang M, Han P, *et al.* Research advances on application of QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in mycotoxin analysis in foods [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3020–3024.
- [50] 李志霞, 聂继云, 闫震, 等. 液相色谱-质谱联用技术在果品质量安全风险研究中的应用进展[J]. 中国果树, 2017, (4): 57–62.
- Li ZX, Nie JY, Yan Z, *et al.* Progress in research of liquid chromatography-tandem mass spectrometry method used in risk assessment [J]. Chin Fruit, 2017, (4): 57–62.
- [51] Wei DM, Jun XU, Dong FS, *et al.* *Penicillium* and patulin distribution in pears contaminated with *Penicillium expansum*. Determination of patulin in pears by UHPLC-MS/MS [J]. J Agric Sci, 2017, 16(7): 1645–1651.

- [52] Errampalli D, Northover J, Skog L, *et al.* Control of blue mold (*Penicillium expansum*) by fludioxonil in apples (cv *Empire*) under controlled atmosphere and cold storage conditions [J]. *Pest Manag Sci*, 2005, 61(6): 591–596.
- [53] Hah H. Patulin and aflatoxin in brown rot lesion of apple fruits and their regulation [J]. *World J Microb Biot*, 2000, 16(7): 607–612.
- [54] Neri F, Mari M, Menniti AM, *et al.* Activity of trans-2-hexenal against *Penicillium expansum* in ‘Conference’ pears [J]. *J Appl Microbiol*, 2006, 100(6): 1186–1193.
- [55] 韦莹莹, 毛淑波, 屠康. 果蔬采后病害生物防治的研究进展[J]. *南京农业大学学报*, 2012, 35(5): 183–189.
- Wei YY, Mao SB, Tu K. Research progress on biological control of harvest disease in fruit and vegetable [J]. *J Nanjing Agric Univ*, 2012, 35(5): 183–189.
- [56] 张磊. 梨树主要病害的分子检测及其生物化学协同控制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- Zhang L. Molecular detection and biochemistry coordinated control of major diseases [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [57] Liu Y, Chen Z, Liu Y, *et al.* Enhancing bioefficacy of *Bacillus subtilis* with sodium bicarbonate for the control of ring rot in pear during storage [J]. *Biol Control*, 2011, 57(2): 110–117.
- [58] Barkai-Golan R, Paster N. Mycotoxins in fruits and vegetables [M]. New York: Gale ECCO, Print Editions, 2008.
- [59] 李培武, 张奇, 丁小霞, 等. 食用植物性农产品质量安全研究进展[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(18): 3618–3632.
- Li PW, Zhang Q, Ding XX, *et al.* Research progress on quality and safety of agricultural products [J]. *Chin Agric Sci*, 2014, 47(18): 3618–3632.
- [60] CAC/RCP 51-2003 预防与降低谷物中真菌毒素污染操作规范[S].
- CAC/RCP 51-2003 Code of practice for the prevention and reduction of mycotoxin contamination in cereals [S].
- [61] GB/T 23585-2009 预防和降低苹果汁及其他饮料的苹果汁配料中展青霉素污染的操作规范[S].
- GB/T 23585-2009 Code of practice for the prevention and reduction of patulin contamination in apple juice and apple juice ingredients in other beverages [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



张嘉坤, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全风险评估。
E-mail: zhenshanzheng@126.com



关军锋, 博士, 研究员, 主要研究方向为果品采后生理与贮藏保鲜。
E-mail: junfeng-guan@263.net