

中国饲料霉菌毒素污染现状及研究进展

史海涛¹, 曹志军², 李 键¹, 郭春华¹, 王 永¹, 李胜利²

(1. 西南民族大学生命科学与技术学院, 四川 成都 610041;

2. 中国农业大学动物科学技术学院, 动物营养学国家重点实验室, 北京 100193)

摘要:霉菌毒素是由真菌产生的有毒代谢产物或次生代谢产物,广泛存在于各类食品和饲料原料中,已在国内外导致多起中毒事件,每年给畜禽养殖带来巨大的经济损失。当前,各类霉菌毒素污染率高、共存率高、检测成本高、防控技术研发滞后、中毒鉴别诊断困难,是饲料霉菌毒素防控领域面临的主要挑战。本文在广泛查阅近年来我国学者在国内外专业学术期刊上所发表的相关研究论文的基础上,从中筛选出一些比较具有代表性的研究成果,并根据其所提供的数据,归纳了我国不同饲料中霉菌毒素的污染现状和主要的检测技术。同时,根据国内外在饲料霉菌毒素研究方面的最新进展,探讨了我国饲料霉菌毒素污染监测方面所存在的问题,希望为该领域的科研工作者和生产者提供有用信息。

关键词:霉菌毒素; 饲料污染; 饲料

中图分类号: S816

文献标志码: A

文章编号: 2095-4271(2019)04-0354-13

Mycotoxin contamination of feed in China: current status and research advances

SHI Hai-tao¹, CAO Zhi-jun², LI Jian¹, GUO Chun-hua¹, WANG Yong¹, LI Sheng-li²

(1. School of Life Science and Technology, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, P. R. C. ;

2. State Key Laboratory of Animal Nutrition, School of Animal Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, P. R. C.)

Abstract: Mycotoxins are toxic metabolites or secondary metabolites of a number of fungi that can be found in numerous food and feedstuffs. They have caused many feed/food poisoning incidents and resulted in significant economic losses in the world. Currently, the high contamination and co-contamination rate, expensive detection cost, the lack of effective control strategies, and the absence of reliable diagnosis technology are the major challenges in mycotoxin hazard control. Based on the extensive collection and summary of the recently published mycotoxin contamination data focused on the feedstuffs in China, a number of representative studies were selected and presented in this review. The contamination status of mycotoxins in different feeds and the major detection techniques were summarized. To provide related information to researchers and farmers, some common problems related to the monitoring of mycotoxins in feeds were also discussed.

Key words: mycotoxin; feed contamination; feed

收稿日期: 2019-05-17

作者简介: 史海涛(1988-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 反刍动物营养与饲料科学

通信作者: 李胜利(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 国家奶牛产业技术体系首席科学家, 中国畜牧兽医学学会养牛学分会理事长, 研究方向: 奶牛营养与饲料科学。Email: lisheng0677@163.com

基金项目: 国家重点研发计划课题—四川盆地及丘区肉用山羊规模化养殖模式与标准化生产技术体系研究与示范(2018YFD0502002); 国家自然科学基金项目(31772628); 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2019NQ44)

霉菌毒素是一类由真菌产生的有毒代谢产物或次生代谢产物,能够广泛污染多种农作物、饲料及食品原料,并通过食物链进入人或动物体内引起多种中毒症状甚至死亡^[1]。粮食作物的发现和谷物存贮技术的建立使人类祖先从狩猎时代跨入农耕社会,此后谷物便成为人类和家畜主要的霉菌毒素来源^[2]。霉菌毒素可以出现在作物种植、收获、加工和存贮的各个过程,对人类和动物的健康造成严重威胁。受社会生产力和科技水平限制,霉菌毒素的检测技术直到近现代才逐步得以发展和完善。长期以来,人们对霉菌毒素在食品和饲料中的污染现状缺乏足够的认识,导致其在人类健康和动物生产中的危害也被严重低估。

我国是家畜养殖大国,畜牧业也是我国农业的重要支柱产业。当前,我国生猪存栏约4.35亿头,羊存栏量约3.01亿只,牛存栏量约1.07亿头,其中奶牛约1425.3万头^[3]。畜牧业的健康发展对改善我国人民生活水平、优化人们的膳食结构、提高农牧民收入有着至关重要的作用。然而饲料中潜在的有毒、有害物质却对畜牧业的可持续发展和人类的食品安全构成了重要挑战。

本文在广泛查阅近年来我国学者在国内外专业学术期刊上所发表的论文的基础上,从中筛选出部分比较具有代表性、测定信息比较完整的研究,总结了我国不同饲料中霉菌毒素的污染现状和主要的检测技术,并分析了其中所存在的问题,希望为该领域的科研工作者和生产者提供参考。

1 霉菌毒素的主要种类

目前的研究认为,能产生霉菌毒素的真菌主要来自曲霉属(*Aspergillus*),镰刀菌属(*Fusarium*),麦角菌属(*Claviceps*),链格孢属(*Alternaria*),以及青霉菌属(*Penicillium*)^[4]。目前已发现的霉菌毒素超过400种,但只有其中一部分危害较大的毒素引起了人们的广泛重视,如黄曲霉毒素(Aflatoxins, AFs)、镰刀菌素(*Fusarium* toxins)、赭曲霉毒素(Ochratoxin)、链格孢毒素(*Alternaria* toxins, ALT)和麦角毒素(Ergot alkaloids, EAs)等^[4-5]。

1.1 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素是一类化学结构类似的二氢咪唑香豆素衍生物,主要由黄曲霉或寄生曲霉通过多聚乙酰

途径产生^[6]。该类真菌可以在土壤、腐烂植被、干草、谷物等多种基质中生长繁殖,尤其喜欢感染油脂含量较高的农作物,如玉米、花生、棉籽、稻谷、小麦等粮油产品^[4]。目前已分离出来的黄曲霉毒素至少有14种,较为常见的主要有黄曲霉毒素B₁(AFB₁)、B₂(AFB₂)、G₁(AFG₁)、G₂(AFG₂)四种。该类毒素毒性极大,化学结构稳定,是目前已知的最强致癌物之一,自1993年起便被世界卫生组织国际癌症研究机构列为一类致癌物^[7]。AFB₁是该类毒素中毒性最大(砒霜的68倍,氰化钾的10倍)、致癌性最强(诱发肝癌的能力比二甲基亚硝胺高75倍)的成员,已在多个国家和地区引起多起中毒事件^[8]。

1.2 镰刀菌毒素

镰刀菌毒素是对镰刀菌属所产生的多种毒素的总称。该类毒素常见的类型主要包括伏马菌素(Fumonisins)、玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)和单端孢霉烯族毒素(Trichothecenes)。伏马菌素主要由串珠镰刀菌(*Fusarium verticillioides*)和层出镰刀菌(*Fusarium proliferatum*)产生。常见的伏马菌素有12种,可分为多个类别,其中B类(Fumonisins B, FBs)是最常见的一类,主要包含B₁(FB₁)、B₂(FB₂)和B₃(FB₃)^[9]。FB₁被国际癌症研究机构(IARC)列为2B类致癌物,主要靶器官为肝脏和肾脏。除致癌性外,FB₁还具有细胞毒性、神经毒性、肝毒性、免疫毒性等多种毒性作用^[10]。

ZEN主要由禾谷镰刀菌(*F. graminearum*)、轮生镰孢菌(*F. verticillioides*)、黄色镰孢(*Fusarium culmorum*)和木贼镰孢菌(*F. equiseti*)等镰孢菌产生^[11]。ZEN具有较强的雌激素效应和合成代谢活性,还具有遗传毒性、肝毒性、免疫毒性,主要靶器官为生殖系统,可扰乱人和动物的性腺及内分泌系统,摄入ZEN可导致雌激素亢奋、神经系统亢奋、流产、死胎、畸形胎等中毒症状^[12]。ZEN的常见衍生物主要有 α -ZOL、 β -ZOL、ZAN、 α -ZAL和 β -ZAL。

单端孢霉烯类毒素是一类化学结构和生物活性类似的有毒代谢产物,其基本的化学结构是倍半萜烯。该类毒素分子量较低,不易挥发,非常稳定,通过常规的高温高压处理无法使之降解。基于其所含有的特征官能团,通常可将它们分为A、B、C、D四个类型,其中A型和B型较为常见。A型主要包括T-2毒素、

HT-2 毒素和蛇形毒素 (diacetoxyscirpenol, DAS), B 型常见的有雪腐镰刀菌烯醇 (Nivalenol, NIV)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (Deoxynivalenol, DON) 及其衍生物 (3-ADON 和 15-ADON)^[4,9]. 通常认为 T-2 是 A 型单端孢霉烯类毒素中毒性最强的, 可作用于氧化磷酸化的多个部位引起线粒体呼吸抑制和机体免疫抑制, 还具有细胞毒性等其他毒性作用^[13]. 猪、羊、牛、家禽均易受到 T-2 的危害, 且猪最为敏感^[14].

近年来, 一些新兴的镰刀菌素也逐渐受到了研究人员的关注, 比如恩镰孢菌素 (Enniatins, EN)、串珠镰刀菌毒素 (Moniliformin)、白僵菌素 (Beauvericin, BEA) 和层出镰刀菌素 (Fusaproliferin). 但相关的研究数据依然比较少.

1.3 赭曲霉毒素

赭曲霉毒素主要是一些曲霉属 (*Aspergillus*) 和青霉属 (*Penicillium*) 真菌的代谢产物^[9]. 是继黄曲霉毒素后又一个受到人们广泛关注的霉菌毒素. 该组毒素主要包括 7 种结构类似的化合物, 通常被划分为 A、B、C 三种类型, 其中 A 类 (Ochratoxin A, OTA) 毒性最大、污染最广, 广泛存在于多种粮食、咖啡干果、红酒和畜产品中. OTA 是由二氢异香豆素以酰胺键结合 1 个苯丙氨酸形成的苯丙氨酸衍生物, 主要由纯绿青霉 (*Penicillium verrucosum*) 和赭曲霉 (*Aspergillus ochraceus*) 等真菌产生. OTA 被国际癌症研究机构 (IARC) 列为 2B 类致癌物, 同时也是一种肾毒素, 主要靶器官是肾脏^[15]. OTA 主要引起肾脏损伤, 大量摄入也会导致肠粘膜炎症及坏死.

1.4 链格孢毒素

除了曲霉、青霉和镰刀菌之外, 链格孢霉也是一种重要的产毒菌. 该类霉菌在自然界分布很广, 其孢子能够污染多种植物、农产品, 甚至在土壤和大气中也能检测到^[16]. 它们能够产生多种有毒代谢物, 较为常见的主要有 6 种, 分别是细交链孢菌酮酸 (Tenuazonic acid, TeA), 细格菌毒素 I 和 II (Altoxin I, II, ATX-I, ATX-II), 链格孢毒素 (Altoxin, ALT), 链格孢酚甲基乙醚 (Alternariol methyl ether, AME), 以及链格孢酚 (Alternariol, AOH)^[4,9]. 目前, 国内关于链格孢毒素的研究还比较少, 其在农副产品中的污染情况尚不明确. 国际上关于链格孢毒素的毒理研究也很有限. 目前的研究认为, TeA 可引起狗、鸡、鼠等动物

出现急性中毒反应, 还会对体外培养细胞系展现出细胞毒性, 降低总蛋白浓度并抑制体外培养哺乳动物细胞系的增值^[17].

1.5 麦角毒素和棒曲霉毒素

麦角是农作物或牧草在开花期被麦角菌 (*Claviceps*) 感染后形成的黑色菌核^[18]. 麦角菌的孢子通常在植物开花时进入子房与柱头接触 (感染的过程类似于植物花粉在繁殖期进入子房), 然后通过菌丝体增殖损坏植物子房并与原本用于为种子提供营养的维管束结合, 最终在花内形成干硬的菌核. 麦角内通常含有高浓度的麦角毒素, 主要是麦角环肽 (Ergocryptine), 麦角克碱 (Ergocristine), 麦角胺 (Ergotamine), 麦角生碱 (Ergosine), 麦角新碱 (Ergometrine), 麦角柯宁碱 (Ergocornine) 及它们的差向异构体 (-inine epimers)^[9,19]. 麦角毒素也叫麦角碱, 因为他们能使子宫强烈收缩、促进分娩, 在我国长期作为药用. 在世界上, 麦角中毒也是最早记录的霉菌毒素中毒案例. 公元前 600 年, 麦角被描述为“谷穗上有毒的脓包”^[20]. 西方所熟知的“圣东安尼之火”病, 其实就是现在所说的麦角毒素中毒. 欧洲和北美的多个国家和地区都在饲料和农产品中检测到了麦角毒素, 包括加拿大在内的多个国家都对麦角及麦角毒素的污染情况进行了长期监测^[19,20]. 但麦角毒素在我国饲料中的污染情况并不明确.

棒曲霉毒素 (Patulin) 可由多种霉菌产生, 其中最主要的是曲霉菌和青霉菌^[9]. 腐烂的苹果中经常能够检测到它. 此外, 包括梨、桃子、葡萄、杏甚至一些谷物和以它们为原料生产的商品里都出现过棒曲霉毒素污染. 当水果的副产品被用作畜禽饲料时, 应对其开展棒曲霉毒素含量监测. Patulin 可引起动物出现急性或慢性中毒反应, 急性中毒症状通常包括肠道炎症、肠道出血、肺淤血、呼吸困难、抽搐等, 慢性中毒效应主要表现为致癌性、致畸性、遗传毒性、免疫抑制、神经毒性等^[21].

2 霉菌毒素的主要检测技术

要开展有效的霉菌毒素防控, 首先需要对一些传统观点重新进行思考. 比如, 霉菌毒素的产生离不开霉菌, 但存在霉菌并不意味着一定会有毒素. 因为霉菌不一定都能产生毒素, 而且能产生毒素的霉菌通常

只在特定条件下才会合成毒素^[22-23]。肉眼检查无霉变的饲料,也经常会含有霉菌毒素。因此,通过肉眼或实验室检测霉菌来评估饲料霉菌毒素污染程度并不准确,通过已验证的检测技术直接测定各种毒素的含量才是衡量污染程度的可靠依据。

我国已经建立了多种方法用于霉菌毒素的定量分析,比如高效液相色谱法(HPLC)、液质联用技术(LC-MS/MS)、气相色谱法(GC)、气质联用技术(GC-MS)、薄层层析法(TLC)等。此外,还有一些快速检测技术,可用于霉菌毒素的现场定性或半定量初检,包括酶联免疫吸附(ELISA)、胶体金免疫层析、免疫亲和柱-荧光检测等技术。目前,国内科研和生产中应用较为广泛的是HPLC、LC-MS/MS和ELISA这三种技术。

2.1 HPLC

HPLC是色谱法的一个重要分支,也是目前在科研、疾病诊断和生产中应用最广泛的色谱技术^[24]。它采用高压输液系统,将具有不同极性的溶剂以及缓冲液组成的流动相泵入装有固定相的色谱柱,使溶剂内的成分在色谱柱内分离,然后进入荧光或紫外检测器检测,实现对样品成分的分析。HPLC在霉菌毒素检测领域也取得了广泛的应用。例如,Zhao等(2018)采用HPLC测定了中国西北地区小麦DON的污染率^[25]。Xing等(2017)采用HPLC测定了玉米中四种霉菌毒素的含量^[26]。

2.2 LC-MS/MS

大量研究表明,饲料和食品可以同时被多种霉菌毒素污染,而且多种毒素共存的概率非常高^[27-28]。这给霉菌毒素的快速、准确检测带来了巨大挑战。LC-MS/MS系统以HPLC作为分离系统,以质谱仪为检测系统,实现了色谱和质谱技术的优势互补,将HPLC对复杂样品的优秀分离能力和质谱技术在检测上的高选择性、高灵敏度相结合^[29]。LC-MS/MS可以分析GC-MS所不能分析的强极性、难挥发、热不稳定化合物,具有分析范围广、分离能力强、定性分析可靠、检测限低等众多优点。通过LC-MS/MS平台可以实现多种霉菌毒素的同时分离和准确检测。例如,Qian等(2017)基于液质联用平台建立了可以同时检测饲料中AFB1、AFB2、AFG1、AFG2、橘霉素(Citrinin, CIT)、T-2、HT-2、FB1、FB2、OTA、DON、ZEN、ZAN

的方法^[30]。Shao等(2018)通过该技术分析了宠物饲料中9种霉菌毒素的污染情况^[31]。张养东等(2016)通过LC-MS/MS测定了全株玉米青贮中10种霉菌毒素的含量^[32]。

然而,LC-MS/MS系统价格昂贵,技术难度较高,这在一定程度上限制了该技术在生产领域的广泛应用。

2.3 ELISA

ELISA的基本原理是:(1)将已知的抗原(抗体)吸附在固相载体表面并保持其免疫活性;(2)将抗体(抗原)与特定的酶连接形成酶标抗体或抗原;(3)把受检抗体(抗原)和酶标抗原(抗体)按不同的顺序与固相载体表面的抗原(抗体)反应;(4)通过洗涤除去未结合的酶标抗原(抗体),最终结合在固相载体上的酶量与待测样品中受检物质的量成一定的比例;(5)加入酶反应的底物后,底物被酶催化变为有色物质,根据颜色的深浅来确定受检物质的含量^[33]。ELISA把抗原与抗体的免疫反应和酶的高效催化作用相结合,比胶体金免疫层析等其他快速检测技术灵敏度更高,但是前处理和操作过程依旧很繁琐。国内市场上已经存在多款商品化的ELISA霉菌毒素检测试剂盒,广泛应用在食品和饲料安全防控领域。李卫娟等(2017)通过ELISA检测了牧草、秸秆、青贮饲料、果树叶等反刍动物饲料中AFB1、DON、ZEA、FBs的含量^[34]。李思齐等(2018)通过ELISA测定了青贮饲料中DON、T-2、AFB1、ZEN、OTA的含量^[35]。

需要注意的是,ELISA等快速检测方法灵敏度相对较低,重复性差,通常只能进行定性或半定量检测。在生产中,ELISA获取的结果通常需要经过HPLC或者LC-MS/MS等精度更高的检测方法进行确认。

霉菌毒素测定结果的可靠性和准确性直接受检测方法的制约。样品采集、保存、粉碎、提取、过滤、净化和检测的各个步骤都会影响到最终结果的正确性和准确性。例如,霉菌毒素在饲料中的分布具有不平衡性,哪怕样品中多一粒污染严重的籽实,都会直接改变检测结果,因此采样方法是否合理直接影响结果的准确性;由于基质效应的存在,所建立的每一种检测方法在应用前,都应该对比、分析该方法在检测不同饲料时的基质效应,以便进一步优化仪器参数或者前处理方法。

3 中国饲料原料霉菌毒素污染现状

3.1 玉米

玉米通常是用量最大的能量饲料,无论单胃动物还是反刍动物,玉米都在其日粮中扮演着不可或缺的角色.玉米也是多种霉菌生长繁殖的理想基质,我国围绕玉米中的霉菌毒素已开展了很多工作,其中最受关注的就是 AFB₁、DON 和 ZEN.表 1 列出了我国玉米中常见的霉菌毒素及污染状况.

Xing 等(2017)从河南、山东、河北采集了 44 个玉米样品,研究了 AFB₁、ZEN、DON 和 FB₁ 在这些样品中的污染情况^[26].结果表明 DON 和 FB₁ 的污染率最高,其次是 ZEN 和 AFB₁.所有的样品均检出 FB₁ (16.5 ~ 315.9 μg/kg),所有自然晾晒后的玉米样品均含有 DON (5.8 ~ 9 843.3 μg/kg).DON 在晾晒前的玉米里的污染率明显低于晾晒后,说明 DON 在收获、和晾晒过程中也会产生.还研究显示,2016 年从国内多个地区采集的玉米样品中,AFB₁、ZEN、DON 的阳性检出率分别是 94.9%、93.4% 和 98.4%,其中

有 92.4% 的样品同时检出了这三种毒素^[36].该研究表明多霉菌毒素共存情况在玉米中非常普遍.

在另一个研究中,Han 等(2017)研究了 ZEN 及其四种衍生物在 50 个玉米样品中的污染情况.ZEN、α-ZOL、β-ZOL、ZAN、α-ZAL、和 β-ZAL 的阳性率分别为 94%、38%、44%、20%、2% 和 2%,含量为 0.10 ~ 3 613.03 μg/kg,有 5 个样品中的 ZEN 含量超过了 60 μg/kg^[37].白僵菌毒素(Beauvericin, BEA)和恩镰孢菌素(Enniatin, EN)等新兴霉菌毒素在玉米中的污染状况也逐渐引起了国内学者的重视.Han 等(2019)调查了 BEA 和四种 EN(ENA、ENA1、ENB、ENB1)在玉米中的污染率,发现 BEA 在玉米粒和玉米粉中的检出率分别为 85.9% 和 95.6%,EN 的检出率相对较低^[38].

综上所述,玉米中的 AFB₁、ZEN、DON、FB₁ 和 BEA 污染非常普遍,多种霉菌毒素共存的比例也很高.而 T-2、HT-2、链格孢毒素等其他多种毒素的研究资料还比较少,有待进一步研究.及时收获、快速干燥和科学存贮是减轻玉米霉菌毒素污染的关键措施.

表 1 玉米中常见霉菌毒素及污染状况

Table 1 Occurrence of major mycotoxins in maize

样品 Sample type	来源 Source	发表时间 Date	检测方法 Detection method	毒素种类 Mycotoxin	样品数量 No. of samples	污染率 Incidence	平均含量 Mean (μg/kg)	浓度范围 Range (μg/kg)	参考文献 Reference
玉米	国内多地区	2018	HPLC	AFB ₁	175	94.9%	5.8	<0.5 - 67.6	[36]
				ZEN	183	93.4%	104.1	<10 - 624.3	
				DON	187	98.4%	857.4	<100 - 4590.8	
玉米	山东,河北, 河南	2017	HPLC	AFB ₁	44	2.3%	148.4	—	[26]
				ZEN	44	13.6%	50.8	40.7 - 1056.8	
				DON	44	65.9%	831.0	5.8 - 9843.3	
				FB ₁	44	100%	116.5	16.5 - 315.9	
玉米粒	山东	2019	LC-MS/MS	BEA	71	85.9%	46.96	0.06 - 1006.6	[38]
				ENA	71	2.8%	0.13	0.09 - 0.17	
				ENA1	71	4.2%	0.14	0.09 - 0.16	
				ENB	71	0	—	—	
				ENB1	71	4.2%	0.21	0.10 - 0.32	
玉米	上海	2017	LC-MS/MS	ZEN	50	94%	109.1	0.2 - 3613.0	[37]
				α-ZOL	50	38%	3.1	0.1 - 13.5	
				β-ZOL	50	44%	3.0	0.1 - 16.1	
				ZAN	50	20%	6.4	0.1 - 37.6	
				α-ZAL	50	2%	0.7	—	
				β-ZAL	50	2%	0.5	—	

3.2 小麦和大麦

小麦是世界上总产量仅次于玉米的粮食作物,也是我国的主要农作物.大麦在我国用作饲料的比例相对较低,但是在北美和欧洲被大量用作家畜的饲料.表2列出了我国小麦中常见的霉菌毒素及污染状况.

Ma等(2018)研究了小麦和大麦中 AFB₁、ZEN 和 DON 的污染情况.所采集的小麦和大麦样品中均检测到了 ZEN (10 ~ 393.8 μg/kg) 和 DON (100 ~ 11 028.9 μg/kg). AFB₁ 在所有小麦样品中均为阳性,在大麦中的污染率为 83.3%^[36].虽然该研究所采集的样本量较小,但反映出了我国大麦和小麦样品中霉菌毒素共存的普遍情况. Liu 等(2015)从河北省采集了 348 个小麦样品,分析了 11 种霉菌毒素的污染情况^[39]. DON 在小麦中的阳性率最高,为 91.4%; NIV、ZEN 和 AFB₁ 的阳性率分别为 16.4%、13.2% 和 0.28%;没有样品被镰刀菌烯酮 X (Fusarenon - X, FX)、AFG₁ 或 AFG₂ 所污染.

Xu 等(2016)从安徽采集了 370 个刚收获的小麦样品,研究了四种链格孢毒素的污染情况^[40].结果表明 TeA 在所有样品中均为阳性,含量介于 6.0 ~ 3 330.7 μg/kg; AME、AOH 和 TEN 的污染率分别为 15%、47% 和 77%.小麦授粉季节,安徽省湿热多雨的气候可能是造成链格孢毒素高发的主要原因.在另一篇论文中,他们研究了这些样品中 7 种镰刀菌素的污染情况,发现 DON、脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-葡萄糖苷(Deoxynivalenol-3-glucoside, D-3-G)、NIV、3-ADON、ZEN、15-ADON、FX 的阳性率分别为 100%、99.5%、87.8%、80.0%、68.7%、67.3%、35.2%^[41].有 368 个样品同时检测出 2 种以上的镰刀菌素,且 DON 和其它 6 种毒素的浓度呈正相关关系.从陕西、宁夏、甘肃和新疆四省采集的 181 个小麦样品中, DON 的检出率为 82.9%,平均含量为 500 μg/kg,有 10% 的阳性样品超过我国限量标准(1 000 μg/kg)^[25].从山东省采集的小麦样品中, BEA、ENA、ENA1、ENB、ENB1 的检出率分别为 48.0%、12.0%、12.0%、16.0%、13.3%^[38].

基于已发表的数据, DON 是小麦中污染最严重的霉菌毒素.而链格孢毒素、D-3-G、NIV、ZEN、3-ADON、15-ADON、BEA 等毒素在小麦中的污染也非常普遍.多种霉菌毒素的高共存率增加了小麦霉菌毒

素的毒害作用.关于 T-2、HT-2 和其他常见霉菌毒素在小麦中的调查资料非常有限.

3.3 粗饲料

国内关于粗饲料霉菌毒素污染状况的研究相对较少,且已有研究主要通过 ELISA 方法进行检测.表3列出了国内常用粗饲料中的霉菌毒素及污染状况.

范占炼(2012)从上海地区的奶牛场采集了 1 098 个样品,通过 ELISA 方法检测了 AFB₁ 的含量^[42].结果表明, AFB₁ 在全棉籽、鲜啤酒糟、麦糟、苜蓿干草、银杏叶渣、花生秧、青贮玉米、青贮稻草中的检出率分别为 33.0%、50%、66.7%、93.1%、66.7%、87.5%、81.8%、25%.所采集到的橙皮、燕麦干草、羊草、野干草、苔草、红薯秧、象草、麦秆、针茅、青贮大麦、青贮小麦样品数量较少,但 AFB₁ 检测结果均为阳性.郑会超等(2014)从浙江省采集了 22 份青粗饲料,检测了 AFs、OTA、ZEN、DON 和 FB₁ 的含量,发现鄱阳湖草、野生谷壳、青贮玉米、压块玉米秸、青饲玉米、青贮笋壳、羊草、稻草、苜蓿草、发酵大叶构、毛豆杆、啤酒糟、稻草样品均检出 ZEN、DON 和 FB₁.此外,鄱阳湖草、野生谷壳、青贮笋壳、啤酒糟中还检测出 OTA^[43].

李卫娟等(2017)从云南省收集了 72 个反刍动物饲草料样品,发现所有的牧草和树叶样品均检出 FBs (>500 μg/kg), 秸秆和青贮饲料中 FBs 的检出率分别为 77.8% 和 85.7%^[34].

李思齐等(2018)采集了鲁北地区 18 家养殖场的青贮样品,通过 ELISA 方法检测发现,所有样品均检出 2 种以上的霉菌毒素, DON、T-2 的检出率为 100%, AFB₁、ZEN、OTA 的检出率分别为 55.6%、27.8%、5.56%, 其中 5.6% 的样品 AFB₁ 超标^[35].张养东等(2016)检测了从河北、山东、河南、黑龙江四省采集的 14 个全株玉米青贮样品, DON 和 ZEN 的检出率为 100%, AFB₂ 检出率为 93%, 麦角醇的检出率为 28.6%, 未检测到 AFB₁、AFG₁、AFG₂、T-2、HT-2 等毒素^[32].

综合已有结果, DON、ZEN、AFB₁、AFB₂、FBs、T-2 在粗饲料中的污染较为普遍,多种毒素共存率高,而采用 HPLC、LC-MS/MS 等准确定量手段的研究还很少. OTA 和麦角醇等其他霉菌毒素的污染情况有待进一步研究.

表 2 小麦中常见霉菌毒素及污染状况
Table 2 Occurrence of major mycotoxins in wheat

样品 Sample type	来源 Source	发表时间 Date	检测方法 Detection method	毒素种类 Mycotoxin	样品数量 No. of samples	污染率 Incidence	平均含量 Mean ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	浓度范围 Range ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献 Reference
小麦	河北	2015	LC-MS/MS	DON	348	91.4%	240.0	<0.1-1129	[39]
				3-ADON	348	3.2%	2.1	<0.1-2.6	
				15-ADON	348	34.2%	1.9	<0.1-6.0	
				NIV	348	16.4%	3.2	<0.2-19.1	
				ZEN	348	13.2%	8.4	<0.25-98.8	
				FX	348	0	—	—	
				DON-3-G	348	5.5%	2.1	<0.25-3.9	
				AFB1	348	0.28%	7.3	<0.10-7.3	
				AFB2	348	0.28%	1.2	<0.10-1.2	
				AFG1	348	0	—	—	
				AFG2	348	0	—	—	
小麦	安徽	2016	LC-MS/MS	TeA	370	100%	289.0	6.0-3330.7	[40]
				TEN	370	77%	43.8	0.4-258.6	
				AOH	370	47%	12.9	1.3-74.4	
小麦	安徽	2019	LC-MS/MS	DON	370	100%	17753.8	109.6-86255.1	[41]
				D-3-G	370	99.5%	414.4	28.3-2957.2	
				NIV	370	87.8%	250.2	0.6-2399.7	
				3-ADON	370	80.0%	39.6	0.6-284.1	
				ZEN	370	68.7%	25.7	0.3-1091.4	
				15-ADON	370	67.3%	13.2	3.0-184.7	
小麦	山东	2019	LC-MS/MS	BEA	75	48.0%	0.68	0.08-3.5	[38]
				ENA	75	12.0%	0.87	0.19-3.3	
				ENA1	75	12.0%	5.33	0.25-20.9	
				ENB	75	16.0%	12.55	0.38-56.3	
				ENB1	75	13.3%	15.61	0.50-61.8	

3.4 农副产品及其他饲料原料

从国内外已发表的资料来看,农业、工业副产品、边角料通常是霉菌毒素污染的重灾区.表 4 列出了常用农副产品类饲料中的霉菌毒素及污染状况.

在 Ma 等(2018)的研究中,AFB1 在所有的 DDGS、玉米皮、玉米胚芽粕、玉米蛋白粉、麦麸、米糠

中均被检出^[36],小麦次粉、碎米和豆粕中 AFB1 检出率分别超过 86.4%、76.9% 和 87.5%;ZEN 在 DDGS、玉米皮、玉米胚芽粕、碎米和玉米蛋白粉中的阳性率为 100%,小麦次粉和豆粕中 ZEA 的检出率分别在 96.9% 和 96.3% 以上.

表3 粗饲料中常见霉菌毒素及污染状况
Table 3 Occurrence of major mycotoxins in forages

样品 Sample type	来源 Source	发表时间 Date	检测方法 Detection method	毒素种类 Mycotoxin	样品数量 No. of samples	污染率 Incidence	平均含量 Mean ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	范围/最大值 Range/Maximum ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献 Reference
全棉籽	上海	2012	ELISA	AFB1	97	33.0%	2.35	130.0	[42]
橙皮	上海	2012	ELISA	AFB1	7	100%	6.8	14.8	[42]
鲜啤酒糟	上海	2012	ELISA	AFB1	14	50%	0.77	2.6	[42]
苜蓿草	上海	2012	ELISA	AFB1	29	93.1%	3.9	11.7	[42]
羊草	上海	2012	ELISA	AFB1	21	100%	2.4	4.7	[42]
银杏叶渣	上海	2012	ELISA	AFB1	6	66.7%	3.9	6.0	[42]
花生秧	上海	2012	ELISA	AFB1	8	87.5%	3.4	13.9	[42]
青贮玉米	上海	2012	ELISA	AFB1	44	81.8%	1.9	2.6	[42]
青贮小麦	上海	2012	ELISA	AFB1	9	100%	1.3	1.6	[42]
青贮稻草	上海	2012	ELISA	AFB1	4	25%	3.54	3.5	[42]
全株玉米青贮	山东北部	2018	ELISA	DON	18	100%	128.8	678.4	[35]
				AFB1	18	55.6%	1.86	20.8	
				ZEN	18	27.8%	0.96	9.8	
				T-2	18	100%	2.0	4.0	
				OTA	18	5.6%	0.05	0.9	
玉米青贮	河北、山东、 河南、黑龙江	2016	LC-MS/MS	DON	14	100%	275.6	24.4-823.9	[32]
				ZEN	14	100%	128.6	41.6-355.2	

张瑞星(2016)调查了山东省饲料原料霉菌毒素污染情况,发现 AFB1 在花生粕、棉粕和豆粕中的检出率为 100%,超标率分别为 35%、25% 和 10%,中位数分别为 22.9、9.2 和 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;ZEN 在花生粕、棉粕、豆粕中的检出率分别为 90%、100%、90%,超标率分别为 11.1%、8.3%、8.3%;DON 在花生粕、棉粕中的超标率分别为 15.4%、11.1%;FB1 虽然有检出,但浓度均未超标^[44]。上海地区采集的膨化大豆、棉籽、白酒糟、大麦麸、大豆皮、甜菜粕、复合糖蜜中的 AFB1 的检出率分别为 53.9%、59.1%、100%、100%、75%、76.2%、100%

各类农副产品中 ZEN、AFB1、DON 的检出率和超标率比较高,需要格外关注。T-2 等其他常见霉菌毒素的研究资料还很少。

3.5 商品饲料

配合饲料中的霉菌毒素,一部分来源于被污染的

饲料原料,另一部分是在加工或贮存过程中产生的。表 5 列出了一些商品饲料中的霉菌毒素及污染状况

Wang 等(2013)从山东省采集了 300 个精料混合料、60 个浓缩料和 60 个预混料样品,研究了 T-2、ZEN 和 FB1 的污染情况^[45]。结果显示 FB1 在这些饲料中的污染率最高,FB1、ZEN 和 T-2 的阳性检出率分别为 96.1%、85.2% 和 79.5%。Li 等(2014)研究了 AFB1、DON、ZEN 和 OTA 在 76 种混合料中的污染率,发现 97% 的饲料样品被 DON 污染,AFB1、DON 和 OTA 的超标率分别为 7%、14% 和 3%^[46]。Han 等(2013)从国内 10 个省份采集了 200 份奶牛精饲料,研究黄曲霉毒素的污染情况^[47]。结果显示 AFB1 和 AFB2 在这些饲料中的检出率分别为 42% 和 36%,含量介于 0.01~3.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.01~0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表4 农副产品类饲料常见霉菌毒素及污染状况

Table 4 Occurrence of major mycotoxins in agricultural by-products

样品种类 Sample type	来源 Source	发表时间 Date	检测方法 Detection method	毒素种类 Mycotoxin	样品数量 No. of samples	污染率 Incidence	平均含量 Mean ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	浓度范围 Range ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献 Reference
DDGS	国产和进口	2018	HPLC	AFB1	65	100%	8.8	0.5-19.7	[36]
				ZEN	79	100%	289.1	10-1169.2	
				DON	82	100%	2291.1	100-6044.7	
玉米皮	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	5	100%	10.0	0.5-13.5	[36]
				ZEN	6	100%	432.1	10-1268.6	
				DON	6	100%	2943.2	100-4710.7	
玉米胚芽粕	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	9	100%	8.1	0.5-13.5	[36]
				ZEN	10	100%	316.5	10-1363.2	
				DON	10	100%	1426.5	100-2900.6	
玉米蛋白粉	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	4	100%	8.0	0.5-10.3	[36]
				ZEN	5	100%	494.9	10-1095.1	
				DON	4	100%	1688.1	1000-2229.1	
麦麸	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	45	100%	2.5	0.5-6.4	[36]
				ZEN	50	88%	94.0	<10-439.3	
				DON	53	100%	2304.2	100-6054.4	
小麦次粉	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	22	86.4%	2.7	<0.5-4.5	[36]
				ZEN	32	96.9%	179.5	<10-1195.9	
				DON	34	100%	2961.2	100-12633.3	
碎米	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	13	76.9%	3.6	<0.5-16.7	[36]
				ZEN	13	100%	68.7	10-257.3	
				DON	13	100%	1607.3	100-4075.4	
米糠	国内多地区	2018	HPLC	AFB1	11	100%	3.4	0.5-6.6	[36]
				ZEN	13	100%	282.3	10-879.8	
				DON	16	100%	1532.7	100-3148.5	
豆粕	山东	2016	LC-MS/MS	AFB1	40	100%	69.0	0.3-872.0	[44]
				FB1	40	27.5%	27.2	1.6-69.6	
				ZEN	40	90%	33481.6	0.1-744371	
				DON	40	47.5%	104.9	4.1-407.3	
花生粕	山东	2016	LC-MS/MS	AFB1	20	100%	62.7	0.39-179.8	[44]
				ZEN	20	90%	305.5	0.2-3695.9	
				DON	20	65%	358.4	4.8-2195	
				FB1	20	35%	625.7	1.2-2215	
棉籽粕	山东	2016	LC-MS/MS	AFB1	12	100%	55.9	0.7-425.3	[44]
				FB1	12	75%	231.9	10.3-1203	
				ZEN	12	100%	91.6	0.4-603.3	
				DON	12	75%	395.1	16.7-2301	

表5 商品饲料中常见霉菌毒素及污染状况

Table 5 Occurrence of major mycotoxins in commercial feed products

样品种类 Sample type	来源 Source	发表时间 Date	检测方法 Detection method	毒素种类 Mycotoxin	样品数量 No. of samples	污染率 Incidence	平均含量 Mean ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	浓度范围 Range ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献 Reference
配合饲料 (猪禽)	山东	2013	HPLC	T-2	300	79.3%	83	10-735	[45]
				ZEN	300	87.3%	438	35-1478	
				FB1	300	94.7%	2878	20-6568	
浓缩料(猪禽)	山东	2013	HPLC	T-2	60	80.0%	83	16-201	[45]
				ZEN	60	76.7%	364	62-943	
				FB1	60	100%	1603	23-6239	
预混料(猪禽)	山东	2013	HPLC	T-2	60	80.0%	59	15-97	[45]
猪全价 颗粒料	国内多 个地区	2018	HPLC	AFB1	111	96.4%	3.5	<0.5-26.6	[36]
				ZEN	123	100%	210.7	<10-916.5	
				DON	128	99.2%	1194.0	<100-4279.3	
猪全价 配合料	国内多 个地区	2018	HPLC	AFB1	155	100%	4.0	<0.5-36.4	[36]
				ZEN	187	99.5	129.3	<10-1109.7	
				DON	195	100%	1018.1	100-3400.9	
肉鸡配 合饲料	山东	2016	LC-MS/MS	AFB1	76	98.7%	127.6	0.1-8779.5	[44]
				FB1	76	85.5%	292.5	1.2-1850.6	
				ZEN	76	96.1%	18467	0.1-365903.5	
				DON	76	63.2%	130.0	1.4-130.0	
宠物饲料	江苏	2018	LC-MS/MS	DON	32	78.1%	66.3	22.8-421.3	[31]
				AFG1	32	3.1%	13.9	13.9	
				AFB1	32	87.5%	47.7	30.3-242.7	
				CIT	32	68.8%	11.3	1.0-74.3	
				FB1	32	93.8%	87.2	6.6-191.9	
				T-2	32	3.1%	15.4	15.4	
				OTA	32	6.2%	16.2	15.1-17.3	
ZEN	32	62.5%	54.5	14.5-389.2					
BEA	32	96.9%	19.1	0.2-153.4					

2016 年从国内多个地区所采集的猪全价配合饲料样品中, AFB1、ZEN 和 DON 的阳性率分别高达 100%、99.5% 和 100%, 有 96.4% 以上的全价饲料样品同时检出三种毒素^[36]。根据最新版的《饲料卫生标准》(GB 13078-2017), DON、ZEN 和 AFB1 在全价饲料中的超标率分别为 38.2%、10.8% 和 0.6%。

张瑞星(2016)从山东省采集了 76 份肉鸡配合饲料, AFB1、ZEN、FB1、DON 的检出率分别为 98.7%、96.1%、85.5% 和 63.2%^[44]。FB1 和 DON 在所采集样品中均未超标, AFB1 和 ZEN 的超标率分别为 2.6% 和 11.0%。

宠物饲料霉菌毒素污染情况也非常严峻。Shao 等(2018)研究了江苏地区市场所售宠物饲料中霉菌毒素污染情况^[31]。研究显示, 宠物饲料中 DON、ZEN、AFB1、FB1、CIT、BEA 的污染情况较为严重, 检出率分别为 78.1%、62.5%、87.5%、93.8%、68.8%、96.9%。所有的 AFB1 阳性样品中的 AFB1 含量均超过了我国的限量标准(20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

因此, DON、FB1、AFB1、AFB2、ZEN、T-2、CIT、BEA 在商品化饲料中的污染较为普遍, 其他霉菌毒素的污染率及多霉菌毒素的共存率尚需更多的研究资料。

4 存在的问题及展望

通过广泛的查阅文献, 发现近十年国内关于饲料霉菌毒素的研究在迅速增加, 反映了我国科研人员和产业界对霉菌毒素越来越重视的趋势。虽然霉菌的正常生长需要适宜的基质、温度、湿度等环境条件, 但大部分霉菌生存能力很强, 甚至是“无处不生, 无处不在”。霉菌毒素的产生模式并不恒定。同一种霉菌可以产生多种不同的毒素, 而某一种毒素也可以由不同的霉菌产生。饲料中多种毒素共存的现象非常普遍, 这进一步加大了霉菌毒素的检测和防控难度。即使每种毒素含量都不高, 但不同毒素之间的协同或加性效应仍可能给动物造成严重伤害。

目前, DON、AFB1、ZEN、FBs 等常见霉菌毒素在我国各种饲料原料及商品配合饲料中的污染十分普遍, 而 A 型单端孢霉烯族毒素(如 T-2、HT-2、DAS)和链格孢毒素(如 TeA、AME 等)等毒素的研究数据还非常少, 其污染情况有待进一步的研究和监测。此

外, 青粗饲料中各类霉菌毒素的污染情况需要引起更高的关注和更大的监测力度。

在开展饲料霉菌毒素的研究时, 应尽可能的描述清楚样品的种类、产地、采样时间、保存方法等信息。在展示检测结果时, 不应过度强调平均值的作用, 因为不同样品里霉菌毒素含量波动很大, 某一个或几个严重污染的样品就会拉高整批样品的平均含量。

今后, 霉菌毒素污染率高、共存率高、检测成本高、防控技术滞后、鉴别诊断困难依然是饲料霉菌毒素防控领域面临的主要挑战。只有充分认识霉菌毒素的危害, 不断加大研发和防控力度, 才能有效降低霉菌毒素对人类和动物的危害。

参考文献

- [1] ANFOSSI L, GIOVANNOLI C, BAGGIANI C. Mycotoxin detection [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 37: 120 - 126.
- [2] PITT J I, MILLER J D. A concise history of mycotoxin research [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 65(33): 7021 - 7033.
- [3] 农业部奶业管理办公室. 中国奶业统计摘要 2018 [R]. 中国奶业协会, 2018: 1 - 6.
- [4] SHI H T, LI S L, BAI Y Y, et al. Mycotoxin contamination of food and feed in China: Occurrence, detection techniques, toxicological effects and advances in mitigation technologies [J]. *Food Control*, 2018, 91: 202 - 215.
- [5] IQBAL S Z, RABBANI T, ASI M R, et al. Assessment of aflatoxins, ochratoxin A and zearalenone in breakfast cereals [J]. *Food Chemistry*, 2014, 157: 257 - 262.
- [6] BLANKSON G K, MILL - ROBERTSON F C. Aflatoxin contamination and exposure in processed cereal - based complementary foods for infants and young children in greater Accra, Ghana [J]. *Food Control*, 2016, 64: 212 - 217.
- [7] IARC. Some naturally occurring substances: food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins. [A]. 见: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [M]. Lyon, France: IARC, 1993, 56: 245 - 395.
- [8] RAWAL S, KIM J E, COULOMBE JR R. Aflatoxin B1 in poultry: Toxicology, metabolism and prevention [J]. *Research in Veterinary Science*, 2010, 89(3): 325 - 331.
- [9] MARIN D E, PISTOL G C, NEAGOE I V, et al. Effects of zearalenone on oxidative stress and inflammation in weanling piglets [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 58: 408 - 415.
- [10] SCOTT P M. Recent research on fumonisins: a review [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2012, 29(2): 242 - 248.

- [11] SHALA – MAYRHOFER V, VARGA E, MARJAKAJ R, et al. Investigations on *Fusarium* spp. and their mycotoxins causing *Fusarium* ear rot of maize in Kosovo[J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2013, 6(4): 237 – 243.
- [12] ZATECKA E, DED L, ELZEINOVA F, et al. Effect of zearalenone on reproductive parameters and expression of selected testicular genes in mice[J]. *Reproductive Toxicology*, 2014, 45: 20 – 30.
- [13] AGRAWAL M, BHASKAR A, RAO P L. Involvement of mitogen – activated protein kinase pathway in T-2 toxin – induced cell cycle alteration and apoptosis in human neuroblastoma cells[J]. *Molecular Neurobiology*, 2015, 51(3): 1379 – 1394.
- [14] ERIKSEN G S, PETERSSON H. Toxicological evaluation of trichothecenes in animal feed[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2004, 114(1): 205 – 239.
- [15] LIMONCIEL A, JENNINGS P. A review of the evidence that ochratoxin A is an Nrf2 inhibitor; implications for nephrotoxicity and renal carcinogenicity[J]. *Toxins*, 2014, 6(1): 371 – 379.
- [16] LOGRIECO A, MORETTI A, SOLFRIZZO M. *Alternaria* toxins and plant diseases: an overview of origin, occurrence and risks[J]. *World Mycotoxin Journal*, 2009, 2(2): 129 – 140.
- [17] OSTRY V. *Alternaria* mycotoxins: an overview of chemical characterization, producers, toxicity, analysis and occurrence in foodstuffs [J]. *World Mycotoxin Journal*, 2008, 1(2): 175 – 188.
- [18] KRŠKA R, STUBBINGS G, MACARTHUR R, et al. Simultaneous determination of six major ergot alkaloids and their epimers in cereals and foodstuffs by LC – MS – MS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 391(2): 563.
- [19] SHI H T, YU P Q. Exploring the potential of applying infrared vibrational (micro) spectroscopy in ergot alkaloids determination: Techniques, current status, and challenges[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017: 1 – 25.
- [20] SCHIFF JR P L. Ergot and its alkaloids[J]. *American Journal of Pharmaceutical Education*, 2006, 70(5): 98.
- [21] BOUSSABBEH M, BEN SALEM I, PROLA A, et al. Patulin induces apoptosis through ROS – mediated endoplasmic reticulum stress pathway[J]. *Toxicological Sciences*, 2015, 144(2): 328 – 337.
- [22] MARIN S, RAMOS A J, CANO – SANCHO G, et al. Mycotoxins: occurrence, toxicology, and exposure assessment [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 60: 218 – 237.
- [23] SHI H T, YU P Q. Advanced synchrotron – based and global – sourced molecular (micro) spectroscopy contributions to advances in food and feed research on molecular structure, mycotoxin determination and molecular nutrition[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(13): 2164 – 2175.
- [24] HAYES R, AHMED A, EDGE T, et al. Core – shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1357: 36 – 52.
- [25] ZHAO Y, GUAN X, ZONG Y, et al. Deoxynivalenol in wheat from the Northwestern region in China [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2018, 11(4): 281 – 285.
- [26] XING F, LIU X, WANG L, et al. Distribution and variation of fungi and major mycotoxins in pre – and post – nature drying maize in North China Plain[J]. *Food Control*, 2017, 80: 244 – 251.
- [27] PINOTTI L, OTTOBONI M, GIROMINI C, et al. Mycotoxin contamination in the EU feed supply chain: A focus on cereal byproducts[J]. *Toxins*, 2016, 8(2): 45.
- [28] SHI H T, SCHWAB W, YU P Q. Natural Occurrence and Co – Contamination of Twelve Mycotoxins in Industry – Submitted Cool – Season Cereal Grains Grown under a Low Heat Unit Climate Condition [J]. *Toxins*, 2019, 11(3): 160.
- [29] BUENO D, ISTAMBOULIE G, MUNOZ R, et al. Determination of mycotoxins in food: a review of bioanalytical to analytical methods [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, 50(9): 728 – 774.
- [30] QIAN M, YANG H, LI Z, et al. Detection of 13 mycotoxins in feed using modified QuEChERS with dispersive magnetic materials and UHPLC – MS/MS [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(3): 756 – 764.
- [31] SHAO M, LI L, GU Z, et al. Mycotoxins in commercial dry pet food in China [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2018, 11(4): 237 – 245.
- [32] 张养东, 杨军香, 宋孝明, 等. 青贮玉米中 10 种霉菌毒素 LC – MS/MS 检测方法的建立和应用[J]. *饲料工业*, 2016(19): 45 – 49.
- [33] 赵军. 赭曲霉毒素 A 直接竞争 ELISA 试剂盒的研制[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [34] 李卫娟, 洪琼花, 高新, 等. 云南省反刍动物用饲草料霉菌毒素污染情况初报[J]. *中国草食动物科学*, 2017, 37(2): 20 – 23.
- [35] 李思齐, 吕素芳, 李峰, 等. 鲁北地区全株玉米青贮饲料霉菌毒素检测分析[J]. *中国草食动物科学*, 2018, 38(5): 27 – 29.
- [36] MA R, ZHANG L, LIU M, et al. Individual and combined occurrence of mycotoxins in feed ingredients and complete feeds in China [J]. *Toxins*, 2018, 10(3): 113.
- [37] HAN Z, JIANG K, FAN Z, et al. Multi – walled carbon nanotubes – based magnetic solid – phase extraction for the determination of zearalenone and its derivatives in maize by ultra – high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2017, 79: 177 – 184.
- [38] HAN X, XU W, ZHANG J, 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(1): 9.
- [39] LIU Y, LU Y, WANG L, et al. Survey of 11 mycotoxins in wheat flour in Hebei province, China[J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2015, 8(4): 250 - 254.
- [40] XU W, HAN X, LI F, et al. Natural Occurrence of *Alternaria* Toxins in the 2015 Wheat from Anhui Province, China[J]. *Toxins*, 2016, 8(11): 308.
- [41] XU W, HAN X, LI F. Co - occurrence of multi - mycotoxins in wheat grains harvested in Anhui province, China[J]. *Food Control*, 2019, 96: 180 - 185.
- [42] 范占炼. 上海地区奶牛非常规饲料的安全评估及应用[D]. 南京:南京农业大学, 2012.
- [43] 郑会超, 黄新, 吴建良, 等. 浙江省主要青粗饲料霉菌毒素残留检测分析[J]. *家畜生态学报*, 2014, 35(11): 73 - 76.
- [44] 张瑞星. 饲料中霉菌毒素污染状况调查及霉变饲料对肉鸡氧化损伤和免疫功能的影响[D]. 青岛:青岛农业大学, 2016.
- [45] WANG Y, LIU S, ZHENG H, et al. T - 2 toxin, zearalenone and fumonisin B1 in feedstuffs from China[J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2013, 6(2): 116 - 122.
- [46] LI X, ZHAO L, FAN Y, et al. Occurrence of mycotoxins in feed ingredients and complete feeds obtained from the Beijing region of China [J]. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 2014, 5(1): 37.
- [47] HAN R W, ZHENG N, WANG J Q, et al. Survey of aflatoxin in dairy cow feed and raw milk in China[J]. *Food Control*, 2013, 34(1): 35 - 39.

(责任编辑:李建忠,付强,张阳,罗敏;英文编辑:周序林,郑玉才)