

# 谷物及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物的检测及污染规律分析

龚 蕾, 韩 智, 程 慧, 刘 杰, 彭青枝\*

(湖北省食品质量安全监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 采用高效液相色谱-质谱联用技术建立测定小麦粉、挂面、玉米糝、大米等谷物及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (deoxynivalenol, DON)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-葡萄糖苷 (deoxynivalenol-3-glucoside, D3G)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (3-acetyldeoxynivalenol, 3ADON) 及15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (15-acetyldeoxynivalenol, 15ADON) 的检测方法, 并对各种粮食中的污染情况进行调查。样品采用乙腈提取, 正己烷除脂和固相萃取柱净化后, 采用高效液相色谱-串联质谱检测, 外标法定量。方法均经过优化和验证, 满足谷物及其制品的检测要求。分析96份谷物及其制品中4种真菌毒素的污染规律, 结果表明, 15ADON无检出, 只有1个样品检出3ADON, DON和D3G均有不同程度的检出, DON检出率大于D3G, 其中在挂面中的含量最高。D3G与DON的含量呈正相关, D3G/DON在30%左右, 且不同谷物种类主要污染的毒素种类均以DON为主, 其中挂面的污染最为严重。

**关键词:** 谷物及其制品; 高效液相色谱-串联质谱法; 脱氧雪腐镰刀菌烯醇; 衍生物; 污染规律

Determination and Contamination Pattern of Deoxynivalenol and Derivatives in Cereals and Their Products

GONG Lei, HAN Zhi, CHENG Hui, LIU Jie, PENG Qingzhi\*

(Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test,  
Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) has been adopted to set up a method for detecting deoxynivalenol (DON), deoxynivalenol-3-glucoside (D3G), 3-acetyldeoxynivalenol (3ADON) and 15-acetyldeoxynivalenol (15ADON) in cereals and their products, such as wheat flour, noodles, rice and corn grit. Samples were extracted with acetonitrile and the extract was degreased with *n*-hexane and cleaned up on a solid-phase extraction (SPE) column prior to being detected by HPLC-MS/MS. The quantitation was performed using an external standard method. The method was optimized and validated to meet the requirements for the detection of grains and their products. Furthermore, we analyzed the pattern of contamination of the four mycotoxins in 96 samples of cereals and their products. The results showed that 15ADON was not detected in any sample and 3ADON was detected in only one sample. Both DON and D3G were found in many samples. The detection rate of DON was higher than that of D3G, and it was the highest in noodles. In addition, we found a positive correlation between the contents of D3G and DON. The D3G/DON ratio was generally around 30%. The major mycotoxin in all types of samples was DON, of which noodles were the most contaminated.

**Keywords:** cereals and their products; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; deoxynivalenol; derivatives; contamination pattern

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181018-196

中图分类号: TS210.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2020)04-0307-06

引文格式:

龚蕾, 韩智, 程慧, 等. 谷物及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物的检测及污染规律分析[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 307-312. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181018-196. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2018-10-18

基金项目: 湖北省食品药品监督管理局科研项目 (201601011; 201802002)

第一作者简介: 龚蕾 (1991—) (ORCID: 0000-0002-0231-9344), 女, 助理工程师, 硕士, 研究方向为食品质量安全。

E-mail: gonglei406@163.com

\*通信作者简介: 彭青枝 (1967—) (ORCID: 0000-0002-8652-5822), 女, 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为食品质量安全。E-mail: 1415720863@qq.com

GONG Lei, HAN Zhi, CHENG Hui, et al. Determination and contamination pattern of deoxynivalenol and derivatives in cereals and their products[J]. Food Science, 2020, 41(4): 307-312. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181018-196. <http://www.spkx.net.cn>

真菌毒素是真菌产生的次级代谢产物, 谷物在生产、储藏或加工不当时, 均可能发生霉变, 从而产生真菌毒素<sup>[1]</sup>。脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (deoxynivalenol, DON) 又称呕吐毒素, DON及其衍生物是粮食类作物霉变产生的分布最广泛、影响较大的单端孢霉烯族化合物之一<sup>[2]</sup>。世界各地均发现DON及其衍生物存在, 主要是小麦、玉米、燕麦等农作物; DON及其衍生物除引起腹泻、呕吐、发烧甚至死亡等症状外, 还可能会导致贫血、食管癌、克山病等疾病发生<sup>[3]</sup>。DON及其衍生物可以和其他毒素产生协同作用而加强毒性, 使得中毒症状更为复杂<sup>[4]</sup>。

李瑞园等<sup>[5]</sup>采用高效液相色谱-串联质谱 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 法测定分析200份粮食类样品中DON及其衍生物的含量, 其中小麦、大麦、玉米及燕麦均有DON检出, 其检出率分别为32%、40%、51%和25%。DON含量范围为7.7~244 mg/kg, 另外, 47份的玉米中DON含量已超过国家1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的限量标准。有研究表明<sup>[6]</sup>, 利用含有DON的小麦做加工实验, 发现磨粉并不会使DON总含量减少, 只是小麦不同组分间进行了重新分配, 其中, DON含量最高的是麸皮和胚芽部分。面条、馒头和包子等都属于谷物加工品, 有研究者认为经加工处理后, 谷物中DON应该有所去除, 然而, DON在不同的加工过程中 (粉碎、混合、发酵等) 其含量随之变化, 并不是一直处于下降趋势<sup>[7-8]</sup>。

近年来, 随着DON研究的深入, 隐蔽型DON (即DON的衍生物) 逐步成为关注的焦点。其中, 脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-葡萄糖苷 (deoxynivalenol-3-glucoside, D3G) 是目前研究较多的隐蔽型DON, 也是隐蔽型DON的主要种类之一。D3G广泛存在于谷物中, 李凤琴等<sup>[9]</sup>对中国7个省2007—2008年DON在谷物中污染状况进行了调查, 结果表明小麦和玉米样品均有D3G存在, 小麦的中位数为21.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 玉米的中位数为34.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。更重要的是, 谷物在深加工过程中, 所含有的D3G可转移到其加工制品中, 如啤酒、面包。隐蔽型D3G在动物和人肠道中经消化酶的作用, 可能释放出DON单体而同样产生毒性<sup>[10]</sup>。目前, 国内外多对谷物中的DON规定了限量。GB 2761—2017《食品中真菌毒素限量》<sup>[11]</sup>中谷物及其制品, 具体涉及到玉米、玉米面 (渣、片)、小麦、大麦、麦片及小麦粉, 其DON限量值为1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但若谷物制品的生产工艺不同, 那么相同的食品原料生产不同产品时, DON最大残留量则不确定。国外对

DON最大残留量值有不同的规定, 如欧盟<sup>[12]</sup>分别规定了谷物、面粉和面包中DON的限量, 分别不能超过1 250、750  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 美国食品及药品管理局规定<sup>[13]</sup>, 用于食用的小麦制品如面粉等, 其DON允许最大残留量为1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 而用于磨粉的小麦DON不得超过2 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 饲料的限量稍高一些, 用于饲料的小麦制品DON的限量为4 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加拿大卫生部规定<sup>[14]</sup>婴儿食品中DON不得超过1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

国内外检测粮食中痕量DON及其衍生物的方法主要有薄层色谱法<sup>[15]</sup>、试纸条法<sup>[16-17]</sup>、气相色谱法<sup>[18]</sup>、HPLC法<sup>[19-21]</sup>和HPLC-MS法<sup>[22-24]</sup>。其中薄层色谱法简便、经济, 对设备和操作人员要求不高, 但可重复性和再现性差; 气相色谱需要进行衍生化处理, 实验繁琐复杂, 技术上存在的问题也在一定程度上限制了其的推广应用; HPLC假阳性干扰大; HPLC-MS/MS法具有前处理简单、检测速度快、灵敏度高的优点, 可适用于复杂基质样品中多组分真菌毒素的定性和准确定量。本实验采用HLB固相萃取柱对样品进行净化, 建立小麦粉、挂面、大米、玉米糝等谷物及其制品中DON及其3种衍生物同时测定的HPLC-MS/MS法, 用于谷物中DON及其3种衍生物的确证分析, 方法简便、灵敏、准确, 可为卫生监管部门提供相对有效的监督手段, 完善我国谷物及其制品的风险监测方法, 并对不同谷物及其制品的毒素分布规律进行探讨, 旨在为系统评估隐蔽型毒素对人和动物的潜在危害做数据支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

96份样品来源于湖北省武汉市、黄石市、宜昌市、十堰市市区超市。

DON标准溶液 (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 中国计量科学研究院; 3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (3-acetyldeoxynivalenol, 3ADON) 标准溶液 (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、D3G (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 美国Sigma公司; 15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (15-acetyldeoxynivalenol, 15ADON) (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 新加坡Pribolab公司; 乙腈、甲醇、乙酸铵、正己烷为色谱纯, 水为Millipore净化的超纯水。

### 1.2 仪器与设备

Qtrap 6500 HPLC-MS/MS仪 美国AB SCIEX公司; SB25-12DTS双频超声波清洗器 宁波新芝生物科技股份有限公司; ME204电子天平 梅特勒-托利多仪器有限公司; MS3 digital涡旋仪 德国

IKA公司; Centrifuge 5810离心机 艾本德中国有限公司; 0.22 μm水相滤膜 天津津腾公司; Milli-Q去离子水发生器 美国Millipore公司; Oasis HLB柱 (6 mL, 500 mg) 美国Waters公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Acquity UPLC HSS T3色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 进样量5 μL; 柱温35 °C; 流动相: A相为乙腈, B相为2 mmol/L乙酸铵溶液, 流速0.3 mL/min; 梯度洗脱条件如表1所示。

表1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution program

流动相体积分数/%	时间/min							
	0	1	3	4	7	7.5	7.6	10
A乙腈	2	2	30	30	75	75	2	2
B 2 mmol/L乙酸铵溶液	98	98	70	70	25	25	98	98

1.3.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源 (electrospray ionization, ESI); 扫描方式: 正负离子模式同时扫描; 检测方式: 多反应监测; 电喷雾电压5 500 V (ESI<sup>+</sup>), -4 500 V (ESI<sup>-</sup>); 离子源温度600 °C; 气帘气 (氮气) 压力45 psi; 碰撞气 (氮气) 压力中等; 雾化气 (氮气) 压力55 psi; 辅助气 (氮气) 压力50 psi; 入口电压10.0 V; 碰撞室出口电压10.0 V; 扫描时间3.5~8.5 min。各真菌毒素的质谱条件见表2。

表2 4种化合物的定性离子、定量离子、去簇电压和碰撞能量  
Table 2 Qualitative ions, quantitative ions, cone voltage and collision energy for four mycotoxins

化合物名称	扫描模式	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
D3G	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	476.1	297 <sup>a</sup> 、249.1 <sup>b</sup>	40	17/31
3ADON	[M-H] <sup>-</sup>	337	307 <sup>a</sup> 、173 <sup>b</sup>	-65	-14/-12
15ADON	[M-H] <sup>-</sup>	337.1	150 <sup>a</sup> 、219 <sup>b</sup>	-55	-21/-15
DON	[M-H] <sup>-</sup>	295	265 <sup>a</sup> 、138 <sup>b</sup>	-40	-15/-25

注: a. 定量离子; b. 定性离子。

1.3.3 样品处理

称取2.00 g (准确至0.01 g) 试样于50 mL离心管中, 加20.0 mL乙腈-水溶液 (84:16, V/V), 超声20 min, 5 000 r/min离心10 min, 收集上清液。

取5.0 mL上清液置于50 mL离心管中, 加入10.0 mL乙腈饱和正己烷溶液, 涡旋混合2 min, 5 000 r/min离心5 min, 弃去正己烷层后, 于40~50 °C氮气吹干, 加入5.0 mL水充分溶解残渣, 待净化。

将HLB固相萃取柱连接到固相萃取装置, 先后用3.0 mL甲醇和3.0 mL水活化平衡。将5.0 mL上述水复溶液上柱, 控制流速1~2 滴/s。用3.0 mL水、1.0 mL 5%甲醇-水溶液依次淋洗柱子后彻底抽干。用5.0 mL甲醇洗脱,

收集全部洗脱液后在40~50 °C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, 过0.22 μm, 待进样。

2 结果与分析

2.1 质谱条件与色谱条件的优化

研究不同电离模式下4种真菌毒素的响应情况。3ADON和15ADON是同分异构体, 在[M+H]<sup>+</sup>及[M-H]<sup>-</sup>模式均有较高的响应, 但在[M+H]<sup>+</sup>模式下离子对相互干扰较大, 故使用[M-H]<sup>-</sup>模式; D3G在[M+H]<sup>+</sup>和[M-H]<sup>-</sup>下的响应值均低, 在[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>下响应较好, 故采用[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; DON采用[M-H]<sup>-</sup>, 此模式下有较少基线干扰, 相对响应较高。4种化合物中, 3ADON与15ADON是同分异构体, D3G脱去葡萄糖苷基团后成为DON, 为得到最佳的分离度, 对色谱柱的选择及洗脱梯度进行优化。结果表明使用Acquity UPLC HSS T3色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 进行表1所示的梯度洗脱时, 4种化合物均得到有效分离, 图1为真菌毒素的多反应监测离子色谱图。

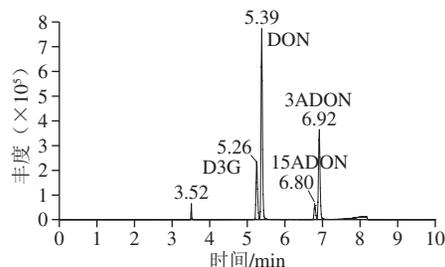


图1 D3G、DON、3ADON和15ADON的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of four mycotoxins

2.2 样品前处理方法的优化

表3 不同前处理方式回收率的对比

Table 3 Comparison of recoveries of four mycotoxins with different pretreatment methods

化合物名称	前处理方式	回收率/%			
		大米	挂面	小麦粉	玉米糝
D3G	1)	76.2	66.1	78.9	75.4
	2)	92.5	120.2	119.3	108.6
	3)	100.3	90.3	88.5	97.1
DON	1)	131.2	156.6	157.2	100.2
	2)	124.8	144.4	85.7	139.3
	3)	99.4	102.9	102.0	98.9
3ADON	1)	177.4	23.1	18.0	184.7
	2)	90.4	23.6	27.8	102.5
	3)	98.7	108.4	92.2	109.7
15ADON	1)	169.0	163.0	149.9	188.4
	2)	116.9	160.3	147.6	172.5
	3)	101.4	103.8	103.6	118.6

分别考察不同的前处理方式：1) 称取样品2.5 g, 加10.0 mL水, 超声提取20 min, 5 000 r/min离心10 min, 过0.22  $\mu\text{m}$ 膜待测；2) 称取样品2.0 g, 加20.0 mL乙腈-水溶液(84:16, *V/V*), 超声提取20 min, 5 000 r/min离心10 min, 取5.0 mL上清液过HLB柱, 取过柱液5.0 mL氮吹干, 定容至1.0 mL, 过膜后待测；3) 如1.3.3节进行前处理。如表3所示, 前处理方式3) 样品上机液干净且4种真菌毒素的回收率均比较稳定, 重复性好。因此, 本方法采用3) 样品前处理方式。

### 2.3 4种毒素的线性关系与回收率

配制一系列质量浓度的标准溶液在1.3.1节和1.3.2节的仪器条件下进行测定, 得出4种毒素在5.0~250  $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现出良好的线性关系, 相关系数 $r$ 均大于0.99, 检出限均为10  $\mu\text{g/kg}$ , 定量限(limit of quantification, LOQ)为20  $\mu\text{g/kg}$ 。

在大米、挂面、小麦粉和玉米糝样品中分别添加标准溶液, 按照1.3.3节方法进行样品前处理。在1.3.1和1.3.2节条件下进行测定, 每个添加水平平行测定6份, 计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见表4。方法的平均回收率为88.5%~117.0%, RSD为1.5%~8.6%。

表4 D3G、DON、3ADON和15ADON的回收率( $n=6$ )  
Table 4 Recoveries of four mycotoxins in spiked samples ( $n=6$ )

化合物	添加量/ ( $\mu\text{g/L}$ )	大米		挂面		小麦粉		玉米糝	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
D3G	25	98.3	5.5	92.4	5.2	90.8	2.6	99.6	2.5
	50	97.8	3.2	90.8	3.9	93.4	1.6	100.5	6.9
	100	99.7	4.2	88.7	3.3	88.5	6.4	97.1	4.8
DON	50	102.4	5.8	111.6	4.4	106.4	1.9	97.6	5.8
	100	108.6	4.1	109.5	3.7	113.7	8.3	100.8	7.7
	200	106.4	2.6	115.4	4.0	102.0	7.1	98.9	6.9
3ADON	45	101.5	5.1	111.5	4.3	89.9	5.8	110.4	3.2
	90	99.4	4.5	114.0	3.5	94.6	4.9	108.8	5.0
	180	98.0	6.0	116.4	4.6	92.2	8.6	117.0	3.6
15ADON	45	105.1	1.9	99.8	5.8	100.7	5.7	111.0	4.6
	90	103.2	8.4	101.9	7.6	99.2	7.9	109.4	4.1
	180	105.7	6.6	103.8	1.5	103.6	8.0	115.9	7.5

### 2.4 样品污染规律分析

表5 谷物及制品中DON及D3G的含量

Table 5 Detection rates of DON and D3G in cereals and their products

食品类别	DON			D3G		
	含量范围/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	中位数/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	检出率/%	含量范围/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	中位数/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	检出率/%
大米 ( $n=26$ )	0~120.3	<LOQ	3.8 (1/26)	0	<LOQ	0 (0/26)
小麦粉 ( $n=26$ )	0~2133.2	129.4	69.2 (18/26)	0~252.4	<LOQ	30.8 (8/26)
挂面 ( $n=24$ )	0~2156.4	199.6	83.3 (20/24)	0~552.8	25.0	50.0 (12/24)
其他 ( $n=20$ )	0~99.0	<LOQ	5.0 (1/20)	0	<LOQ	0 (0/20)

对96份样品进行检测结果显示, 15ADON均无检出, 只有一个小麦粉样品检出3ADON, DON和D3G均有不同程度的检出, DON检出率大于D3G, 其中在挂面中的含量最高, 结果见表5。此外, 不同食品种类毒素检出率有所不同, 其中挂面>小麦粉>其他>大米。

#### 2.4.1 同一类谷物中不同毒素的污染分布

从表5可以看出, 大米样品中只有1份检出DON, 含量为120.3  $\mu\text{g/kg}$ , 其他3种衍生物均未检出。其他谷物样品结果与大米类似, 只有1份检出DON, 含量为99.0  $\mu\text{g/kg}$ , 其他3种衍生物均未检出。小麦粉中DON和D3G检出率分别为69.2%和30.8%, DON含量基本小于500  $\mu\text{g/kg}$ , 有1份样品则达到2133.2  $\mu\text{g/kg}$  (国家限量标准为 $\leq 1000$   $\mu\text{g/kg}$ ); D3G含量不超过300  $\mu\text{g/kg}$ 。挂面中DON和D3G检出率分别为83.3%和50.0%, DON含量基本小于400  $\mu\text{g/kg}$ , 而有6份样品大于1000  $\mu\text{g/kg}$ , 最高的则达到了2156.4  $\mu\text{g/kg}$ ; D3G含量小于DON, 最高含量为552.8  $\mu\text{g/kg}$ 。从小麦粉和挂面中DON和D3G的检出可以看出, 当DON达到最高时, D3G也是最高。

对96份样品检测结果进行分析发现, 有DON检出的样品不一定会有其他3种衍生物检出, 有其他3种衍生物检出则一定会有DON的检出, 因此在本研究中, DON的检出率可以代表整个样品的检出率。DON等4种毒素在不同谷物样品中的含量不同, 且同类谷物中DON和D3G的中位数一般不等于算数平均数, 这有可能是因为DON等4种毒素在谷物中含量的分布可能不服从正态分布。

#### 2.4.2 不同谷物中毒素含量的区别

对96份样品进行检测, 仅有1份小麦粉样品检出3ADON, 含量为78.5  $\mu\text{g/kg}$ , 大米、小麦粉、挂面和其他谷物均未检出3ADON和15ADON。DON和D3G均有不同程度的检出, 所有样品中DON等毒素检出率的高低顺序依次为DON(41.7%)>D3G(20.8%)>3ADON(1.0%)>15ADON(0.0%)。4类谷物中, 毒素检出率最高的是挂面, 达到了83.3%, 其次是小麦粉, 因此可以看出, 挂面的污染最为严重。

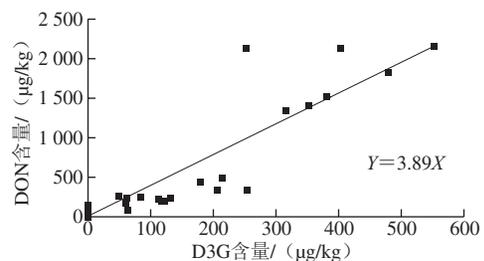


图2 D3G与DON的线性拟合图

Fig. 2 Linear curve fitting of D3G versus DON content

DON和D3G有一定的正相关关系, 具体拟合直线见图2。其方程为 $Y=3.89X$ , 相关系数为0.925。这在一定程度上说明, 高含量DON存在时, D3G也会有高含量

存在,反过来亦是如此。由于DON主要是禾谷镰刀菌和黄色镰刀菌产生,而D3G是DON的隐蔽型,所以二者同时出现的概率很大,本研究得到二者的结果有一定的相关性是合理的。D3G往往与其DON原型及乙酰衍同时广泛存在于小麦、大麦、燕麦、啤酒等粮食及制品中, Malachova等<sup>[25]</sup>检测捷克的谷物和面粉样品(共116份),数据表明, DON在样品中的污染率为75%,含量在13~594  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内;而D3G的污染率甚至达到80%,但含量却低于DON,为5~72  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Simsek等<sup>[26]</sup>对美国不同地区的春麦进行考察,通过研究发现,影响DON和D3G含量的最大因素是地域,且隐蔽型D3G含量与原型DON含量呈现出正相关关系。本研究在一定程度上契合了前者的报道。

在已有研究中<sup>[27]</sup>,虽然暂时没有直接证据证明隐蔽型真菌毒素是强于其原型的真菌毒性,但有研究数据表明<sup>[28-31]</sup>,一些隐蔽型真菌毒素在代谢过程中可能会水解,并释放出毒素原型,因此,隐蔽型真菌毒素是危害人类健康的潜在风险之一。美国已将隐蔽型毒素D3G与其原DON(D3G/DON)作为小麦抗赤霉病毒素的重要评估指标,欧洲将隐蔽型DON列入例行DON毒素监测对象,并提出其日允许摄入量值与原型等同,联合国粮食与农业组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会在2010年4月第72次会议上决定,将原来针对DON的每日最大允许摄入量改为针对DON及其乙酰化衍生物(3-A-DON及15-A-DON)化合物组的每日最大允许摄入量(1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[32]</sup>。本研究的数据进一步印证了这种风险的存在, DON与其隐蔽型D3G含量之和大于DON含量,隐蔽型毒素在谷物中的污染不容忽视。

### 3 结论

本研究建立HPLC-MS/MS技术检测小麦粉、挂面、玉米糝、大米等谷物及其制品中DON、D3G、3ADON和15ADON含量的方法,方法经过优化和验证,满足谷物及其制品的检测要求。

分析96份谷物及其制品中4种真菌毒素的分布规律,结果表明,15ADON无检出,只有1个样品检出3ADON, DON和D3G均有不同程度的检出, DON检出率大于D3G。不同食品种类主要污染的毒素种类均以DON为主,其中挂面的污染最为严重。此外,统计分析显示D3G与DON含量相关系数达到0.925,而这两种毒素的协同作用造成的危害目前仍然比较空白。总体而言, D3G/DON在30%左右,在谷物及其制品中污染比较普遍。而谷物及其制品是我国人民的主要粮食,因此,探寻谷物中DON及其衍生物4种真菌毒素污染的控制措施,保证谷物安全具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 马皎洁, 邵兵, 林肖惠, 等. 我国部分地区2010年产谷物及其制品中多组分真菌毒素污染状况研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(6): 481-488.
- [2] KHANEGHAH A M, MARTINS L M, VON HERTWIG A M, et al. Deoxynivalenol and its masked forms: characteristics, incidence, control and fate during wheat and wheat based products processing: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 71: 13-24. DOI:10.1016/j.tifs.2017.10.012.
- [3] 盛林霞, 付豪, 吴艺影, 等. 粮食中呕吐毒素检测方法的研究进展[J]. 粮食储藏, 2018, 47(1): 32-36.
- [4] BERTHILLER F, DALL'ASTA C, CORRADINI R, et al. Occurrence of deoxynivalenol and its 3- $\beta$ -D-glucoside in wheat and maize[J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(4): 507-511. DOI:10.1080/02652030802555668.
- [5] 李瑞园, 刘红河, 康莉. HPLC-MS/MS法同时测定粮食中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(6): 660-665.
- [6] KOSTELANSKA M, DZUMAN Z, MALACHOVA A, et al. Effects of milling and baking technologies on levels of deoxynivalenol and its masked form deoxynivalenol-3-glucoside[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(17): 9303-9312. DOI:10.1021/jf202428f.
- [7] ZHANG H J, WANG B J. Fate of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during wheat milling and Chinese steamed bread processing[J]. Food Control, 2014, 44: 86-91. DOI:10.1016/j.foodcont.2014.03.037.
- [8] ZHANG H, WANG B. Fates of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during bread and noodle processing[J]. Food Control, 2015, 50: 754-757. DOI:10.1016/j.foodcont.2014.10.009.
- [9] 李凤琴, 于钊钊, 邵兵, 等. 2007—2008年中国谷物中隐蔽型脱氧雪腐镰刀菌烯醇及多组分真菌毒素污染状况[J]. 中华预防医学杂志, 2011, 45(1): 57-63.
- [10] 靳梦瞳, 王建华, 林善海, 等. 室温下麦粒中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)及其隐蔽型(D3G)毒素累积分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(17): 132-136.
- [11] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [12] The Commission of the European Communities. Setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs: EC No 1881/2006[S]. Brussel: Official Journal of the European Union, 2006.
- [13] U.S. Food and Drug Administration. Compliance program guidance manual, mycotoxins in domestic and imported foods: FY 15/16 7307.001[S]. US: Food and Drug Administration, 2015.
- [14] Federal Parliamentary Institution of Canada. Food and drugs regulations: R.S.C, 1985, C.F-27[S]. Vancouver: Minister of Justice, 1985.
- [15] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定: GB 5009.111—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [16] 李小明, 银尧明, 罗颖, 等. 粮食中真菌毒素快速定量检测方法应用比较研究[J]. 粮油食品科技, 2017, 25(1): 54-57.
- [17] 罗俊聪, 李浩坤. ELISA试剂盒法和HPLC法检测大麦中呕吐毒素的比较[J]. 中外食品工业: 下, 2014(7): 29.
- [18] 张正炜, 成玮, 沈慧梅, 等. 小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)毒素的气相色谱法检测及毒素污染去除分析[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(4): 33-39.
- [19] 王丽君, 禹洁, 苏阿龙, 等. 高效液相色谱法测定粮谷类中脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. 中国酿造, 2017, 36(6): 179-182.

- [20] 文虹, 文辉, 陈海洪, 等. 高效液相色谱法测定饲料及饲料原料中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的研究[J]. 当代畜牧, 2016(10): 49-51.
- [21] 张小永, 李永霞. 超高效液相色谱法测定小麦中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的研究[J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(1): 73-75.
- [22] SUMAN M, BERGAMINI E, CATELLANI D, et al. Development and validation of a liquid chromatography/linear ion trap mass spectrometry method for the quantitative determination of deoxynivalenol-3-glucoside in processed cereal-derived products[J]. Food Chemistry, 2013, 136(3/4): 1568-1576. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.06.085.
- [23] BROEKAERT N, DEVREESE M, DE MIL T, et al. Development and validation of an LC-MS/MS method for the toxicokinetic study of deoxynivalenol and its acetylated derivatives in chicken and pig plasma[J]. Journal of Chromatography B, 2014, 971: 43-51. DOI:10.1016/j.jchromb.2014.09.012.
- [24] DE BOEVRE M, DI MAVUNGU J D, MAENE P, et al. Development and validation of an LC-MS/MS method for the simultaneous determination of deoxynivalenol, zearalenone, T-2-toxin and some masked metabolites in different cereals and cereal-derived food[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012, 29(5): 819-835. DOI:10.1080/19440049.2012.656707.
- [25] 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]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 12990-12997. DOI:10.1021/jf203391x.
- [26] SIMSEK S, BURGESS K, WHITNEY K L, et al. Analysis of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in wheat[J]. Food Control, 2010, 21(11): 287-292. DOI:10.1016/j.foodcont.2012.01.056.
- [27] 张慧杰, 王步军. 谷物及其制品中隐蔽型真菌毒素的污染及检测技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(13): 294-298.
- [28] BERTHILLER F, CHIARA D, ROBERTO C, et al. Occurrence of deoxynivalenol and its 3-*D*-glucoside in wheat and maize[J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(4): 507-511. DOI:10.1080/02652030802555668.
- [29] SASANYA J J, HALL C, WOLF-HALL C. Analysis of deoxynivalenol, masked deoxynivalenol, and *Fusarium graminearum* pigment in wheat samples, using liquid chromatography-UV-mass spectrometry[J]. Journal of Food Protection, 2008, 71(6): 1205-1213. DOI:10.4315/0362-028X-71.6.1205.
- [30] BERTHILLER F, SCHUHMACHER R, ADAM G, et al. Formation, determination and significance of masked and other conjugated mycotoxins[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(5): 1243-1252. DOI:10.1007/s00216-009-2874-x.
- [31] BERTHILLER F, KRŠKA R, DOMIG K J, et al. Hydrolytic fate of deoxynivalenol-3-glucoside during digestion[J]. Toxicology Letters, 2011, 206(3): 264-267. DOI:10.1016/j.toxlet.2011.08.006.
- [32] 程亮, 管军军, 常晓娇. 隐蔽型脱氧雪腐镰刀菌烯醇的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2012, 20(6): 61-64.