

# 小麦加工过程对真菌毒素含量的影响

李俊玲<sup>1</sup>, 王书舟

(河南省安阳市疾病预防控制中心, 河南安阳 455000)

**摘要:** **目的** 了解小麦加工过程对真菌毒素含量的影响, 为食品安全风险评估、标准制定、修订及跟踪评价提供真菌毒素含量数据。 **方法** 以受脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、玉米赤霉烯酮(ZEN)及伏马菌素 B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) 污染的小麦为原料,采用同位素稀释液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 测定不同磨粉组分及面条、馒头、面包及糕点加工过程中不同环节加工制品中 3 种真菌毒素含量。 **结果** 小麦磨粉后麸皮中 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 含量显著升高,为籽粒的 1.9-3.6 倍, 脱皮后面粉毒素含量平均降低 72.2% 以上; 煮熟的面条中 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 含量分别降低了 72.0%、88.4% 及 54.8%; 小麦粉加工成馒头后, 3 种真菌毒素的含量分别降低了 20.2%、44.5% 及 38.0%; 加工成面包后,DON 含量平均升高了 4.4%, ZEN 和 FB<sub>1</sub> 含量分别降低了 2.2%、29.6%; 加工成糕点后 DON、FB<sub>1</sub> 含量分别降低了 41.5%、82.6%, ZEN 含量平均升高了 7.4%。 **结论** 加工过程对小麦及其制品的毒素水平有不同程度的影响, 对小麦、小麦粉及其不同的制品分别制定真菌毒素限量更为科学合理。

**关键词:** 小麦;磨粉; 面条;馒头;面包; 糕点;真菌毒素

## Effect of wheat processing on mycotoxin content

Li Junling, Wang Shuzhou

(Anyang Center for Disease Control and Prevention, Henan Anyang 455000, China)

**Abstract: Objective** In order to understand the influence of wheat processing on mycotoxin content and provide mycotoxin content data for food safety risk assessment, standard formulation, revision and follow-up evaluation **Methods.** Using wheat polluted by deoxynivalenol (Don), zearalenone (Zen) and fumonisin B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) as raw materials, the content of three mycotoxins in different flour components, noodles, steamed bread, bread and pastry processing products in different links were determined by UPLC-MS / MS. **Results** After milling, the content of don, Zen and

基金项目: 安阳市科技攻关项目 (2018-78)

作者简介: 李俊玲 (1971-), 女, 硕士, 副主任技师; 研究方向: 理化检验; Email:lijunlingf@163.com

作者单位: 河南省安阳市疾病预防控制中心, 河南省安阳市自由路 1 号邮编: 455000

FB<sub>1</sub> in wheat bran increased significantly, which was 1.9-3.6 times of that in grains. After peeling, the content of toxin in flour decreased by 72.2% on average. The content of don, Zen and FB<sub>1</sub> in cooked noodles decreased by 72.0%, 88.4% and 54.8% respectively. After processing wheat flour into steamed bread, the content of three kinds of toxin decreased by 20.2%, 44.5% and 38.0% respectively; After being processed into bread, the content of Don increased by 4.4%, the content of Zen and FB<sub>1</sub> decreased by 2.2% and 29.6%; After processing into patisserie, the content of Don and FB<sub>1</sub> decreased by 41.5% and 82.6% respectively, and the content of Zen increased by 7.4% on average. **Conclusion** The processing process has different effects on the toxin level of wheat and its products, and it is more scientific and reasonable to establish the mycotoxin limit for wheat, wheat flour and its products.

**Key words:** wheat; flour; noodles; steamed bread; bread; patisserie; mycotoxin

真菌毒素广泛存在世界各地的粮食及其加工品中, 据联合国粮农组织 (FAO) 统计, 全球每年约 25% 的粮食受到真菌毒素污染<sup>[1]</sup>, 中国是受真菌污染比较严重的国家之一, 作为农业大国和人口大国, 不仅带来巨大的经济损失, 而且造成严重的食品安全问题。小麦是我国人民的主粮, 小麦最终的加工制品如馒头、面条是人们餐桌上的主食。目前我国规定了粮食中脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、玉米赤霉烯酮 (ZEN) 等 6 种毒素的限量标准 (GB2761 征求意见稿增加了伏马菌素限量标准), 没有加工产品如糕点、发酵产品、烘焙产品等的限量标准, 欧盟包含加工和未加工粮食及其制品不同的真菌毒素标准<sup>[2-5]</sup>。有研究认为食品加工措施能够有效破坏毒素或使毒素在食品中重新分布<sup>[6-7]</sup>, 因此受真菌毒素污染的小麦最终加工成制品是否可以作为安全的食品, 是消费者、食品加工企业, 以及国家食品安全卫生监督部门关注的重点, 也是科学研究亟待解决的问题。

从 2017 年开始每年对河南省小麦中 16 种真菌毒素进行监测, 从我们能最初接触到的原粮开始, 监测小麦中真菌毒素的污染状况, 依托以上数据和文献报道看出: DON 是污染小麦及其制品的主要真菌毒素, 存在高检出、高含量现象, ZEN 及伏马菌素 B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) 部分检出, 其他 13 种大多检不出或检出率极低<sup>[8-10]</sup>。而我国主要粮食受镰刀菌毒素污染较严重, 跟据化学结构不同, 镰刀菌毒素分为单端孢霉烯族化合物、玉米赤霉烯酮、伏马菌素等类型, 而 DON 属于单端孢霉烯族化合物 B 类化合物<sup>[8]</sup>, 目前已被联合国粮农组织和世界卫生组织确定为最危险的自然发生食品污染物之一<sup>[4]</sup>, 同时由于真菌毒素的性质比较稳定, 因而 DON

经常被发现存在于面条、面包、糕点等食品中<sup>[11]</sup>。因此我们就容易污染小麦 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 等项目进行了实验研究，这些是自然发生污染粮食的毒素，以期达到接近粮食及其制品真菌毒素污染的真实状况，从小麦粒开始到加工制成成品，探讨了粮食各个加工环节对真菌毒素含量的影响，实现了从麦粒到餐桌真菌毒素迁移分布规律初步调查，为开展受真菌毒素污染的小麦及其制品的质量安全风险评估以及疾病预防和制定小麦、小麦粉、馒头、面条、面包等中真菌毒素限量标准奠定基础。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

2018 年，按照国家食品安全风险监测计划工作方案，在全省范围内采集小麦，在主产区采样，采集当地农户当年生产的小麦粒样品。采样工作由相关地市级粮食部门承担。采样后我们按照检测要求先测定小麦粒中 16 种真菌毒素含量，再选取有代表性的 5 份同时污染 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 阳性样品进行脱皮、磨粉后按照标准制成面条、馒头、面包以及糕点，对易污染小麦的 3 项指标 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 含量变化进行深入研究。

### 1.2 方法

按照我国农业部颁布的 小麦实验制粉方法进行小麦制粉，分别收集麸皮、小麦粉，再按照行业和国家标准制加工成面条、馒头、面包及糕点，分别采用同位素稀释液相色谱-串联质谱检测原小麦粒、麸皮、小麦粉及制作的面制品中 DON、ZEN、FB<sub>1</sub> 含量。加工过程包括小麦粉的脱皮、磨粉、发酵、蒸、煮、烘焙等过程。我们采用干基的方式表达毒素含量，以避免实验材料的水分等含量的稀释作用。

### 1.3 统计分析

所测数据全部输入 Excel 数据库，数据比较采用 PEMS3.1 统计软件进行。

## 2 结果

### 2.1 脱皮、磨粉对检出真菌毒素含量的影响

与小麦籽粒相比，磨粉后得到麸皮的 DON、ZEN 及 FB<sub>1</sub> 毒素含量为籽粒的 1.9-3.6 倍，均差异显著 ( $P<0.05$ )，脱皮后粗面粉含量降低范围为 72.2%-77.0%，细面粉降低范围 79.0%-86.6%，均差异显著 ( $P<0.05$ )。结果表明：脱皮、磨粉能够降低小麦粉中毒素的含量，使其集中于麸皮等副产物中。

### 2.2 面条制作过程对检出真菌毒素含量的影响

3 种毒素煮熟过程与面条加工过程不同环节加工品含量相比均有显著性差异 ( $P<0.05$ )。

面条加工过程中 DON、ZEN 含量见表 1。与小麦粉相比，煮熟的面条中 DON 含量平均降低了 72.0%，范围是 57.9%-88.3%，和面、面团熟化及轧面条过程 DON 含量分别降低了 19.2%、23.9%及 17.9%，除和面外，均有显著性差异( $P<0.05$ )。对过程中每个阶段含量进行两两比较后，除煮熟过程外，均无显著性差异，其中，熟化后面团中 DON 含量较和面后平均降低了 5.1%，而轧面后较熟化面团 DON 含量又平均增高 10.1%，熟面条比生面条平均降低 66.6%。

与小麦粉相比，煮熟的面条中 ZEN 含量平均降低了 88.4%，范围是 82.4%-92.3%，和面、面团熟化及轧面条 ZEN 含量分别降低了 56.6%、49.4%及 43.8%，均有显著性差异( $P<0.05$ )。两两比较，除煮熟过程外，均无显著性差异( $P>0.05$ )，其中，熟化后面团中 ZEN 含量较和面后平均升高 29.6%，而轧面后比熟化后面团 ZEN 含量又平均增高 15.7%，熟面条比轧好的生面条平均降低 79.4%。

与小麦粉相比，煮熟的面条中  $FB_1$  含量平均降低了 54.8%，和面、面团熟化及轧面条过程  $FB_1$  含量分别升高了 30.7%、9.6%及 18.5%。其中，熟化后面团中  $FB_1$  含量降低 16.2%，而轧面条后  $FB_1$  含量升高 8.2%，熟面条  $FB_1$  比生面条平均降低 61.8%。

由此可见，煮制过程显著降低了面条中的 3 种毒素含量，降低范围 54.8%-88.4%。

表 1 面条加工过程中不同环节加工品 DON 及 ZEN 含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Table 1 DON and ZEN Levels at different stages during noodle processing ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

	1		2		3		4		5	
	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN
小麦粉	601	19.9	1871	72.4	3668	117	1335	46.4	385	87.9
和面	391	4.67	1452	32.2	3813	71.8	1291	21.3	233	36.2
熟化	439	11.2	1175	24.1	3545	70.1	1172	23.9	231	45.2
轧面	454	11.8	1559	39.3	3601	64.4	1075	26.1	280	49.2
煮熟	142	1.54	556	6.29	1544	20.5	441	3.90	44.9	13.6

### 2.3 馒头制作过程对检出真菌毒素含量的影响

馒头加工过程中 DON、ZEN 含量见表 2。与小麦粉相比，蒸熟后馒头中 DON 含量平均降低了 20.2%，和面和发酵过程分别降低了 11.7%和 6.0%。对过程中每个阶段含量进行两两比较后，除蒸熟与小麦粉毒素含量差异显著( $P<0.05$ )外，其他过程均无显著性差异( $P>0.05$ )，其中，发酵后面团含量升高 6.9%，蒸熟后较发酵降低 14.9%。

与小麦粉比的 3 个过程均达到了显著性差异 ( $P<0.05$ )，蒸熟后馒头中 ZEN 含量比小麦粉平均降低了 44.5%，和面和发酵过程分别降低 32.7% 和 31.2%。其中，发酵后面团含量升高 3.1%，蒸熟后较发酵降低 18.7%，仅蒸熟较和面有显著性差异 ( $P<0.05$ )。

与小麦粉相比，蒸熟后馒头中  $FB_1$  含量平均降低了 38.0%，和面和发酵过程分别降低 69.2% 和 24.9%。其中，发酵后面团  $FB_1$  含量升高 22.2%，蒸熟后  $FB_1$  降低 17.4%。

**表 2 馒头加工过程中不同环节加工品 DON 及 ZEN 含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )**

**Table 2 DON and ZEN Levels at different stages during Chinese steamed bread processing ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )**

	1		2		3		4		5	
	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN
小麦粉	601	19.9	1871	72.4	3668	117	1335	46.4	385	87.9
和面	526	12.8	1408	56.5	4059	82.2	1240	27.9	288	55.7
发酵	552	14.5	1704	51.5	4213	72.7	1285	32.1	292	59.8
蒸熟	397	11.2	1557	32.3	3164	76.6	1376	25.8	233	48.3

#### 2.4 面包制作过程对检出真菌毒素含量的影响

面包制作过程中 DON、ZEN 含量见表 3。与小麦粉相比，烘烤后面包 DON 含量平均升高了 4.4%，和面、发酵及醒发过程分别降低 3.1%、1.7% 及 0.15%。其中，发酵升高 2.0%，醒发升高 1.5%，烘烤升高 6.0%。对过程中每个阶段含量进行两两比较后均无显著差异 ( $P>0.05$ )，即面包制作后 DON 毒素水平基本不变。

与小麦粉相比，烘烤后面包 ZEN 含量平均降低了 2.2%，和面、发酵和醒发过程分别降低 7.4%、18.7% 和 28.4%。其中对比前一过程，发酵降低 9.3%，醒发降低 11.4%，烘烤升高 37.9%，升高范围 20.4%-58.1%。面包制作后 ZEN 毒素水平基本不变，无显著性差异 ( $P>0.05$ )，但加工过程中发酵和醒发较小麦粉、烘烤较发酵和醒发均有显著差异 ( $P<0.05$ )。

与小麦粉相比，烘烤后面包  $FB_1$  含量平均降低了 29.6%，和面、发酵及醒发过程  $FB_1$  分别降低 44.7%、31.2% 及 24.5%。其中，发酵升高 24.0%，醒发升高 9.7%，烘烤降低 6.4%。

**表 3 面包加工过程中不同环节加工品 DON 及 ZEN 含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )**

**Table 3 DON and ZEN Levels at different stages during bread processing ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )**

	1		2		3		4		5	
	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN
小麦粉	601	19.9	1871	72.4	3668	117	1335	46.4	385	87.9

和面	549	18.0	2017	51.8	3855	135	1154	42.6	360	81.9
发酵	607	16.2	1897	64.2	3662	85.0	1226	38.5	374	70.7
醒发	548	16.2	1964	46.1	4037	81.0	1071	28.4	434	72.2
烘烤	682	21.4	2174	63.5	3697	115	1243	44.9	378	86.9

## 2.5 糕点制作过程对检出真菌毒素含量的影响

糕点（苏式杏仁酥）制作过程中 DON、ZEN 含量见表 4。与小麦粉相比，烘烤后糕点 DON 含量降低了 41.5%，差异显著（ $P<0.05$ ），和面过程降低 6.1%。其中，烘烤后较和面后降低 35.7%，差异显著（ $P<0.05$ ）。

与小麦面粉相比，烘烤后糕点 ZEN 含量升高了 7.4%，和面过程降低 4.9%。其中，烘烤后较和面后升高 17.7%，糕点制作过程 ZEN 含量均无显著性差异（ $P>0.05$ ）

FB<sub>1</sub> 烘烤较小麦粉降低 82.6%，和面升高 8.7%。其中烘烤后较和面后降低 83.9%。

表 4 糕点加工过程中不同环节加工品 DON 及 ZEN 含量（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）

Table 4 DON and ZEN Levels at different stages during patisserie processing ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

	1		2		3		4		5	
	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN	DON	ZEN
小麦粉	601	19.9	1871	72.4	3668	117	1335	46.4	385	87.9
和面	420	15.0	1881	63.1	3606	143	1282	43.2	404	85.6
烘烤	395	24.0	855	83.2	2121	101	863	55.0	226	84.4

## 3 讨论

在东方食品制作中，面条、馒头采用了蒸煮的方式，而西方食品制作的面包、糕点中采用了烘烤的加热方式。不同的加热处理方式对小麦中的真菌毒素影响不同，这可能与加热处理方式中的温度高低、pH 值、水分含量和处理时间长短等有关<sup>[12-13]</sup>。本试验中，磨粉后得到麸皮的 3 种真菌毒素含量为籽粒的 2.6-3.2 倍，小麦粉真菌毒素含量降低范围与文献报道的具有相似分布趋势<sup>25</sup>；煮后 DON 浓度减少的程度明显，这可能由于 DON 可溶于水，所以通过煮面条的过程含量会减少<sup>[14]</sup>；蒸馒头过程 3 种真菌毒素的含量分别降低了，这与文献基本一致<sup>[14-15]</sup>；烘烤后制成面包，由本实验得出 DON、ZEN 毒素含量变化不显著，FB<sub>1</sub> 降低 29.6%；相比于面包，烘烤成糕点（苏式杏仁酥）过程中，DON 含量比小麦粉显著降低，FB<sub>1</sub> 含量大幅降低，这可能因为杏仁酥厚度远远小于面包，在烘焙过程中样品内外均能

受到同样的高温烘焙而导致<sup>[15]</sup>。FB<sub>1</sub>的含量的降低可能不仅是由于高温下伏马毒素发生了化学降解,也可能是伏马毒素与蛋白质等其他成分结合或者被大分子组分截留而导致毒素结构发生改变或者转变为隐蔽型。总之,粮食由农田到餐桌的加工过程,会影响谷物中真菌毒素的含量或分布,因而合理的利用相关措施,将毒素含量最大限度地降低甚至消除是我们的主要目标。

各国都对食品中真菌毒素限量有规定,我国有 DON 等 7 种(GB2761 征求意见稿增加了伏马菌素)<sup>[2-3]</sup>,欧盟(加工和未加工粮食作物及其制品真菌毒素标准):9 种,美国:5 种,日本 3 种,加拿大/澳大利亚:1 种,国际食品污染物法典委员会(CCCF):5 种<sup>[5,16-17]</sup>。我国真菌毒素限量标准只是部分食品部分毒素,有针对粮食的初加工产品原粮和原粮加工品谷物及其制品(包括大麦、小麦、小麦粉、玉米、玉米面)的毒素限量标准,对深加工农产品没有限量标准,如发酵、烘焙、蒸煮油炸食品未有限量标准,如采用一样标准,将造成原粮的浪费。欧盟的限量标准是不一样的,如 DON 是从 1750 到 500 的限量标准<sup>[5,16]</sup>。我国应完善制定真菌毒素限量标准,与国际接轨,通过卫生部门大量的真菌毒素监测数据,结合内暴露评估,综合相关的疾病流行病学调查,依据每日耐受摄入量,指导膳食指南,依托粮食部门的贮存运输、农业部门的育种、耕种措施、环境部门的治理、气象部门的预报以及财政的大力支持,通过多部门精诚协作,建立一个综合预警模型,实施预防为主的食品安全策略,能做到精准公共卫生更是我们的理想目标,这不仅对人民健康,对我国进出口贸易也有很大意义。

#### 参考文献:

- [1]许娇娇,黄百芬,周健,等.直接稀释-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定谷物及其制品中 16 种真菌毒素[J].中国食品卫生杂志,2017,29(6):709.
- [2]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量:GB 2761-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [3]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量(征求意见稿):GB 2761-xxx[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [4]王丽娟,柯润辉,安红梅,等.固相萃取柱净化—液相色谱—串联质谱法测定糕点中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物和玉米赤霉烯酮[J].食品工业科技,2017,38(14):31-32.
- [5]刘青,邹志飞,余炆炆,等.食品中真菌毒素法规限量标准概述[J].中国酿造,2017,36(1):12-17.

- [6]王建林, 龚阿琼, 戴晋军,等.2016 年上半年我国原料及饲料毒素检测分析[J].中国饲料,2016,(22):43~44.
- [7]张慧杰 孙丽娟 孙 娟,等. 加工过程对小麦及其制品中玉米赤霉烯酮含量的影响[J]. 作物学报 2015, 41(10): 1575-1581.
- [8]李杉, 袁蒲, 付鹏钰等.2014—2015 年河南省部分食品中真菌毒素污染状况调查分析[J]. 中国卫生产业, 2017,(4):145-146.
- [9]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) : 659-660.
- [10]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):145-146.
- [11]朱惠扬, 罗晓燕, 林玉娜. 广州地区面粉及其加工食品中呕吐毒素的污染状况调查[J]. 江苏预防医学 2013 年 11 月第 24 卷第 6 期,2013,24(6):15.
- [12]范志辰, 韩 铮, 郭文博,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定不同饲料中 30 种真菌毒素[J]. 色谱 2017, 35(6) : 627-633.
- [13]宫小明 , 任一平 , 董 静,等. 超高效液相色谱串联质谱法测定花生 、粮油中 18 种真菌毒素[J].分析测试学报 2011, 30(1) : 6-12.
- [14]李 娜,孙 辉,唐朝晖,等.小麦及其制品加工过程主要真菌毒素含量的变化[J]. 粮油食品科技 ,2014 , 22 (2):30 .
- [15]李 娜,段晓亮,唐朝晖,等.食品加工对小麦制品中 DON 含量的影响[J]. 粮油食品科技 ,2014 , 22 (3):40-43 .
- [16]畅慧霞,王亚平.粮食及其制品真菌毒素监测与处理技术发展现状与趋势[J].河南工业大学学报(社会科学版),2014,10,(2):15-19.
- [17]尚艳娥, 杨卫民. CAC、欧盟、美国与中国粮食中真菌毒素限量标准的差异分析[J]. 食品科学技术学报 2019,37(1):10-15.