

DOI: 10.3724/SP.J.1006.2015.01575

加工过程对小麦及其制品中玉米赤霉烯酮含量的影响

张慧杰 孙丽娟 孙娟 张妍 李为喜 胡学旭 王步军*

中国农业科学院作物科学研究所 / 农业部谷物产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100081

摘要: 真菌毒素(mycotoxin)是小麦及面制食品重要的安全风险之一。为明确真菌毒素在小麦磨粉及食品加工链条中的变化规律, 解决目前我国尚缺少面粉和面制食品真菌毒素限量标准的问题, 开展小麦真菌毒素污染风险评估, 以受玉米赤霉烯酮(ZEN)污染的小麦为材料, 用超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)检测了不同磨粉组分及馒头、面包、面条加工过程中不同环节加工品中 ZEN 的含量。结果表明, 小麦磨粉后粗麸皮和细麸皮中 ZEN 的含量显著升高, 达到小麦籽粒的 2 倍以上, 小麦粉中 ZEN 的含量平均降低 70%以上; 小麦粉加工成馒头和面包后, ZEN 的含量分别增高 1.8 倍和 1.0 倍, 加工成面条后因 ZEN 在煮制过程中部分溶于水而降低 30%以上。研究结果表明, 加工过程对小麦及面制食品中的毒素水平有显著影响, 对小麦、面粉及不同的小麦制品分别制定 ZEN 限量更为科学合理。

关键词: 小麦; 磨粉; 馒头; 面包; 面条; 玉米赤霉烯酮

Effects of Processing on Zearalenone Concentrations in Wheat and Products Made of Wheat

ZHANG Hui-Jie, SUN Li-Juan, SUN Juan, ZHANG Yan, LI Wei-Xi, HU Xue-Xu, and WANG Bu-Jun*

Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences / Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Cereal Products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China

Abstract: Mycotoxin is one of the risky factors in safeties of wheat and the food made of wheat. The objective of this study was to investigate changes of mycotoxin in the processing chain of wheat milling and wheat end-use products, and to assess the risk of mycotoxin-contaminated grain as edibles. The zearalenone (ZEN) levels were tested in different milling fractions of ZEN-contaminated wheat grain and its end-use products (bread, noodle, and Chinese steamed bread) at different processing stages using UPLC-MS/MS method. The results showed that, ZEN concentrations in bran and shorts significantly increased, which were two times more than these in wheat grain, and ZEN concentration in flour decreased averagely by more than 70% as compared with that in wheat grain. When ZEN-stained flour was processed into bread and Chinese steamed bread, ZEN concentration increased by 1.0 and 1.8 times, respectively. However, ZEN concentration in cooked noodle reduced at least 30% during cooking because of the leaching in water. These results indicate that processing has a significant effect on mycotoxin level in wheat flour and its end-use products and diverse standards for ZEN limits in food are required to be established for different products made of wheat.

Keywords: Wheat; Milling; Chinese steamed bread; Bread; Noodle; Zearalenone

赤霉病(*Fusarium* head blight, FHB)是我国小麦的重要病害之一, 除了造成产量损失外, 赤霉菌在侵染过程中还会产生真菌毒素(mycotoxin), 如脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)等, 对人畜健康造成较大威胁。真菌毒素的毒性作用主要包括致畸、致癌、遗

传毒性、肝细胞毒性、中毒性肾损害、生殖紊乱和免疫抑制等^[1]。食用被真菌毒素污染的小麦及其制品可造成急性或慢性中毒, 严重威胁人类健康^[2]。小麦是我国人民的主粮, 小麦最终加工制品如馒头、面条是人们餐桌上的主食。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

本研究由 2014 年国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP2014006)资助。

* 通讯作者(Corresponding author): 王步军, E-mail: wangbujun@caas.cn

第一作者联系方式: E-mail: zhj439389793@126.com, Tel: 010-82108592

Received(收稿日期): 2014-10-29; Accepted(接受日期): 2015-05-04; Published online(网络出版日期): 2015-06-29.

URL: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1809.S.20150629.1349.003.html>

者、食品加工企业,以及国家食品安全卫生监管部门关注的重点,也是科学研究亟需解决的问题。

食品加工工艺对真菌毒素有明显的影响,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^[3]。小麦加工过程包括分类、清理、磨粉、发酵,以及蒸煮、焙烤、油炸、烧烤、挤压等加热处理,加工措施会影响小麦原料及最终产品中真菌毒素的含量及活性。分类和清理可以降低小麦中真菌毒素的含量^[4-5]。清除生虫的小麦,在制粉时可使DON的含量下降5.5%~19.0%^[6]。在磨粉工艺中,毒素可以集中在某一小部分,也可以被重新分配^[5-8]。发酵能有效降低面粉中黄曲霉毒素的含量,利用酵母发酵能够使小麦或面包中黄曲霉毒素B₁的含量降低19%^[9]。高温处理对真菌毒素有显著的影响。受真菌毒素污染的小麦面团经过169℃、205℃和243℃油炸后,DON的含量分别降低28%、21%和20%,其降低的程度取决于油炸温度^[10]。

受赤霉病菌污染的小麦籽粒中存在的真菌毒素以DON为主,因此对DON在加工过程中的含量变化研究较多,而对ZEN的研究报道较少。本研究旨在探索ZEN在小麦加工链条中的转化及降解规律,为深入了解受真菌毒素污染的小麦对面制食品安全性的影响,以及为开展受真菌毒素污染的小麦作为口粮的质量安全风险评估和制定馒头、面条、面包中真菌毒素限量标准奠定基础。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料与仪器设备

2012年5月于江苏省徐州市(33°43'~34°58'N, 116°22'~118°40'E)田间采集的受赤霉病侵染及未被侵染的小麦,品种为济麦22、矮抗58和洛麦24。根据小麦籽粒表皮皱缩及变色情况将染病麦穗与未染病麦穗分开,分别脱粒。经检测,染病麦粒中ZEN的含量为2089.83 μg kg⁻¹,未染病麦粒中ZEN未被检出。将染病麦粒与未染病麦粒进行梯度混合,形成5个ZEN污染水平的小麦样品,ZEN含量分别为28.78、81.91、123.33、1394.09和2089.83 μg kg⁻¹,每个水平设置3次重复。

试剂甲醇、乙腈均为色谱纯,购自美国Fisher公司;乙酸铵购自国药集团化学试剂有限公司;ZEN标准品购自国家标物中心。

主要仪器包括超高效液相色谱-串联四级杆质谱(UPLC-XEVO TQ,美国Waters公司)、布勒实验磨

(MLU 202,瑞士Bühler公司)、醒发箱(JXFD 12,北京东方孚德发展中心)、烤炉(JKLZ 4,北京东方孚德发展中心)、制面机(OHTAKE-150,日本Ohtake Mfg有限公司)、小麦水分仪(美国Dickey-john公司)、MILLI-Q纯水机(美国Millipore公司)、氮吹仪(HSC-24B,天津市恒奥科技公司)、均质器(T18,德国IKA独资)、涡旋混匀器、天平。

1.2 小麦磨粉及制品加工

1.2.1 磨粉 按照我国农业部颁布的NY/T 1094.1-2006至1094.5-2006小麦实验制粉方法进行小麦制粉。小麦样品经清理后得到1.0 kg净麦,测定小麦水分含量,计算润麦所需的水分,将小麦倒入塑料桶中,按计算结果加水,混匀20 min;随后将小麦转移至自封袋,密闭袋口,放置16~24 h,使水分含量达到16.5%左右。以布勒实验磨磨粉。磨粉间温度保持在23~25℃,相对湿度40%~50%。每个样品磨粉之前将磨空转30 min,并清理,以避免样品间的交叉污染,后将样品倒入磨料斗中,开动实验磨,分别收集粗麸皮、细麸皮、皮磨粉1B、2B、3B和心磨粉1M、2M、3M共8种组分,最后将6种粉路面粉混匀,得到统粉,用于制作各种面食。分别检测粗麸皮、细麸皮及统粉中的ZEN含量。

1.2.2 馒头制作 按照粮食行业标准LS/T 3204-1993馒头用小麦粉方法制作馒头。称取100 g小麦粉,加入含有1 g干酵母的温水(38℃)约48 mL,用玻璃棒或筷子混合成面团后,手工揉3 min,于38℃恒温箱中醒发1 h,取出再揉3 min成型,在室温放置15 min,放入已煮沸并垫有纱布的铝蒸锅屉上蒸20 min(冒气时开始计时),取出并盖上干纱布冷却40~60 min。分别在和面后、面团发酵后和蒸制后取样,并检测ZEN的含量。取得的样品于检测前置-20℃条件下保存,下同。

1.2.3 面包制作 按照国家标准GB/T 14611-2008粮油检验-面包烘焙品质试验-直接发酵法制作面包。第一步,称样。称取3.0 g盐,12.0 g糖,放入烧杯,加入适量蒸馏水搅拌溶解,制成盐-糖溶液,称取200 g面粉,即发干酵母3.6 g,起酥油6 g。第二步,和面。量取盐-糖溶液,放入和面缸中,再放入面粉及其他配料,启动搅拌机,使面团达到面筋充分扩展状态。第三步,发酵和揉压。将调制好的面团从和面缸中取出,分成两等份,用手搓圆面团,使其光面向上放在稍涂有油的发酵钵中,置醒发箱中发酵90 min,发酵时间从开始和面时计起,当面

团发酵进行到 55 min 和 80 min 时, 分别在压片机面辊间距 0.6 cm 处滚压面团一次, 辊压后再将面片折成 3 层或对折 2 次折缝向下放入发酵钵, 重新放回醒发箱。第四步, 成型。取出发酵好的面团, 将面团轻轻揉光并适当拉长, 用压片机将面团压 2 次, 成长片, 轧距分别为 0.7 cm 和 0.5 cm, 使用三辊成型机成型, 将面团接缝向下, 放在事先涂有油的面包听中。第五步, 醒发。面包成型装听后, 送入醒发箱醒发, 醒发箱温度为 $30^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 85%~90%, 醒发时间为 45 min。第六步, 烘烤。醒发结束立即入炉, 215 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 20 min。分别在和面后、面团发酵后、醒发后和烘烤后取样、检测。

1.2.4 面条制作 按照粮食行业标准 LS/T 3202-1993 面条用小麦粉方法加工面条。取 300 g 面粉, 加入温水(约 30 $^{\circ}\text{C}$), 用和面机慢速(自转 61 $\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$, 公转 47 $\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$)搅拌 5 min, 再用中速(自转 126 $\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$, 公转 88 $\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$)搅拌 2 min, 取出料坯放在容器中在室温下静置 20 min, 用小型电动组合面条机在压辊间距 2 mm 处压片 合片 合片, 然后, 把压辊轧距调至 3.5 mm; 从 3.5 mm 开始, 将面片逐渐压薄至 1.0 mm, 共压片 6 道, 最后在 1.0 mm 处压片并切成 2.0 mm 宽的细长面条束。量取 500 mL 自来水于铝锅中, 在电炉上煮沸, 称取 50 g 面条样品, 放入锅内, 煮至面条芯的白色生粉刚刚消失, 立即将面条捞出, 以流动的自来水冲淋约 10 s。分别在和面后、面团熟化后、轧面后及煮制后取样, 另取煮面条的水, 测定 ZEN 的含量。

1.3 样品前处理及液相色谱与质谱分析条件

称取 10 g 样品(精确至 0.01 g)于 150 mL 锥形瓶中, 加入 80% 乙腈-水溶液 50 mL, 以均质器高速均质 3 min 后过滤, 滤液过 MycoSep 226 多功能净化柱(美国 Romer 实验室), 取 4 mL 净化液于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮吹至近干, 以甲醇-10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵(1:1, v/v)溶解, 混匀并定容至 1 mL, 过 0.22 μm MICRO PES 聚醚砜膜(德国 Membrana 公司), 待测。取 10 mL 液体样品, 加入 80% 乙腈-水溶液 40 mL, 振荡提取 30 min, 过多功能净化柱, 后续处理与固体样品前处理过程相同。

参考孙娟等^[11]的方法检测样品中 ZEN, 液相色谱的色谱柱为 ACQUITY BEH C_{18} 柱(50 mm \times 2.1 mm, 粒径 1.7 μm), 流速为 300 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 26 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积为 5 μL 。

质谱分析中应用电喷雾离子源(ESI⁺); 多反应

监测(MRM)模式采集; 毛细管电压 2.50 kV; 离子源温度 110 $^{\circ}\text{C}$, 去溶剂气流量 800 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 去溶剂气温度 450 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液(0.75 g 乙酸铵溶于 1000 mL 水中)。梯度洗脱程序为 0~5.5 min, 20%~85% A; 5.5~5.8 min, 85%~100% A; 5.8~6.0 min, 100%~20% A; 6.0 min, 20% A, 平衡 2 min。ZEN 采集参数包括母离子(m/z) 319.05, 定量离子 283.8, 定性离子 187.3, 保留时间 4.73 min。

样品中真菌毒素含量的计算公式为 $W = c \cdot V \cdot F / m$ 。式中, W 为待测 ZEN 含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), c 为试样溶液中被测组分溶液浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为净化后最终定容体积(mL), m 为试样质量(g), F 为稀释倍数。

1.4 统计分析

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据的录入、计算和作图。

2 结果与分析

2.1 磨粉过程对小麦中 ZEN 含量的影响

与小麦籽粒相比, 磨粉后得到的 3 种组分中, 粗麸皮和细麸皮的 ZEN 含量均显著升高($P < 0.05$)。粗麸皮中 ZEN 的含量为籽粒的 1.9~3.4 倍, 平均 2.4 倍; 细麸皮中 ZEN 的含量为籽粒的 1.2~3.4 倍, 平均 2.1 倍(图 1)。除样品 1 外, 各样品粗麸皮中 ZEN 的含量均显著高于细麸皮中 ZEN 的含量($P < 0.05$); 小麦粉中 ZEN 的含量比小麦籽粒降低 45%~89%, 平均降低 74%, 差异显著($P < 0.05$)。试验结果表明, 磨粉过程能够将小麦籽粒中的胚乳和毒素含量较高的籽粒表层分离开来, 使毒素发生重新分配, 即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 馒头加工过程对小麦粉中 ZEN 含量的影响

和面过程使各小麦粉样品中 ZEN 的含量平均升

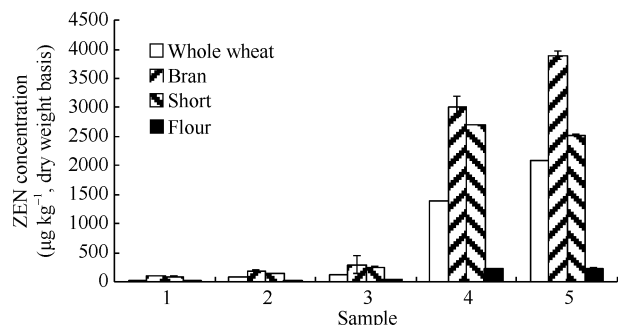


图 1 小麦各磨粉组分中 ZEN 的含量
Fig. 1 ZEN concentrations in different wheat milling fractions
误差线表示 3 个样品重复的标准差。

The error bar shows the standard deviation of three replicates of a sample.

高近 70%，且差异均达到显著水平($P<0.05$)；面团经发酵后，ZEN 的含量显著降低($P<0.05$)，平均降低 76%；馒头中 ZEN 的含量达到小麦粉的 1.8~3.8 倍，平均增高 1.8 倍；蒸制后馒头中 ZEN 的含量比发酵后的面团平均增高 2.2 倍(图 2)。由此可见，馒头加工过程使小麦粉中 ZEN 的含量显著升高，升高的趋势由和面过程开始，面团发酵过程中降低，在蒸制过程后显著升高。

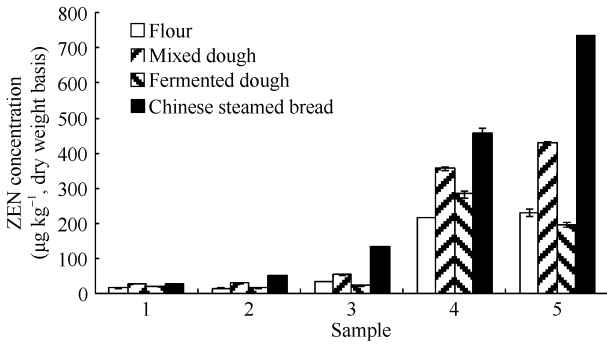


图 2 馒头加工过程中 ZEN 的含量变化
Fig. 2 Changes of ZEN concentrations during Chinese steamed bread processing
 误差线表示 3 个样品重复的标准差。

The error bar shows the standard deviation of three replicates of a sample.

2.3 面包加工过程对小麦粉中 ZEN 含量的影响

和面过程使小麦粉中 ZEN 的含量平均升高 70% 以上；面团发酵过程显著增加了 ZEN 的含量 ($P<0.05$)；面团醒发过程对 ZEN 含量的影响因样品而异，样品 1、样品 3、样品 5 中 ZEN 的含量显著升高，样品 4 中 ZEN 含量降低，样品 2 中 ZEN 的含量无显著变化；发酵-醒发阶段，面团中 ZEN 的含量升高约 40%。面包中 ZEN 含量比面粉中平均增高近 1 倍，差异显著($P<0.05$)；焙烤过程使面团中 ZEN 的含量平均降低 20% 以上(图 3)。说明面包加工过程使

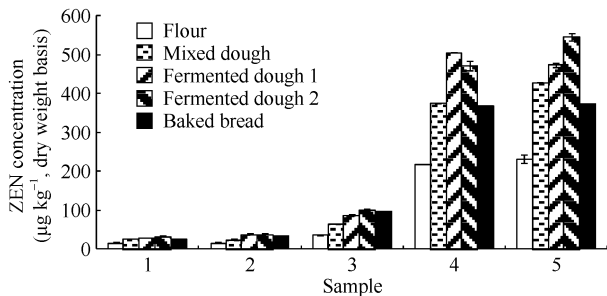


图 3 面包加工过程中 ZEN 的含量变化
Fig. 3 Changes of ZEN concentrations during bread processing
 误差线表示 3 个样品重复的标准差。

The error bar shows the standard deviation of three replicates of a sample.

ZEN 含量增高，和面至面团发酵-醒发过程中，面团中 ZEN 含量基本呈持续升高的趋势，而在焙烤过程中 ZEN 含量降低。

2.4 面条加工过程对小麦粉中 ZEN 含量的影响

和面过程使小麦粉中 ZEN 的含量平均升高约 20% (样品 1 除外)，差异显著($P<0.05$)；经过熟化后，面团中 ZEN 含量降低约 30%；面团轧制成生面条后，ZEN 含量平均升高 70%。生面条中 ZEN 的含量比小麦粉中平均增长 36%，而熟面条中 ZEN 含量则平均降低 31%，最高的降低近 50%，同时煮面条的水中检测到较低含量的 ZEN (图 4)。由此可见，面条加工过程使小麦粉中的 ZEN 含量升高，而煮制过程显著降低了面条中的毒素含量；和面及轧面过程均使 ZEN 的含量增高。

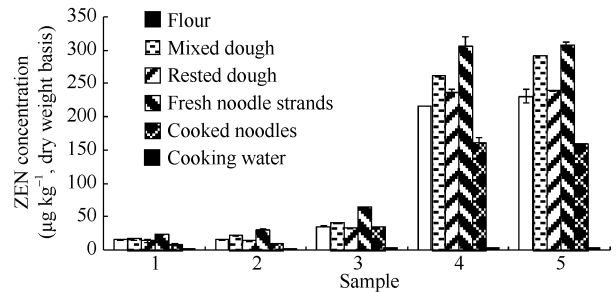


图 4 面条加工过程中 ZEN 的含量变化
Fig. 4 Changes of ZEN concentrations during noodle processing
 误差线表示 3 个样品重复的标准差。

The error bar shows the standard deviation of three replicates of a sample.

3 讨论

3.1 磨粉过程对小麦中 ZEN 含量的影响

磨粉是小麦加工中的关键步骤，收获后的小麦通过磨粉将种皮和胚乳分开获得麸皮和小麦粉。由于真菌对小麦的侵染是由表层开始逐渐向内蔓延的，导致小麦籽粒表面比内部累积更多的毒素^[12-14]，因此，与小麦籽粒相比，小麦粉中的毒素含量可降低 30%~50%^[15-17]，而麸皮中的毒素含量可达籽粒含量的 2 倍或 2 倍以上^[18]。本课题组也发现小麦经磨粉加工后，粗麸皮中 DON 及脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-葡萄糖苷(deoxynivalenol-3-glucoside, D3G)的含量分别达小麦籽粒的 1.2~2.2 倍和 2.9~4.4 倍，细麸皮中的毒素含量稍低于粗麸皮；与小麦籽粒相比，面粉中 DON 和 D3G 的含量分别降低 79%~90% 和 23%~39%^[19]。尽管不同的研究采用的磨粉方法不尽相同，但几乎所有的研究都报道毒素在小麦磨粉后获得的各组分中具有相似分布趋势，本研究小麦粉中

ZEN含量比小麦籽粒平均降低70%以上,粗麸皮和细麸皮中ZEN的含量达籽粒的2倍以上。

3.2 馒头、面包和面条加工过程对小麦粉中ZEN含量的影响

真菌毒素在食品加工过程中非常稳定^[20-24],因此常出现在终产品中。目前的研究主要集中于DON在面包、面条加工过程中的变化,而对其他真菌毒素的研究较少,馒头加工过程中毒素的变化也未有报道。关于面包加工过程中毒素的变化,研究结果并不一致。Ncira等^[25]研究表明,小麦面团经发酵和烘焙后DON的含量分别降低21.6%和28.9%;而Scott等^[26]报道,普通饼干和面包经过烘烤,DON分别减少35%和24%~71%,但是埃及面包中的DON经烘烤后却没有减少。也有报道称,焙烤后面包中DON的含量比混合面团升高40.8%,并认为这是由隐蔽型真菌毒素(masked mycotoxins)引起的^[27]。隐蔽型真菌毒素是真菌毒素与一些极性较强的物质如糖、氨基酸、硫酸盐等结合形成的,主要是与葡萄糖苷结合,D3G即是DON与葡萄糖苷结合形成的^[28]。我们也曾发现,面粉经加工制成馒头和面包,其DON含量比面粉增高约1倍,而D3G含量显著降低,推测可能是发酵过程中酵母产生的水解酶可作用于面粉中的D3G,使其释放出DON,导致DON含量升高^[19,29]。在本研究中,馒头、面包和生面条中ZEN的含量与小麦粉相比分别高近2倍、1倍和36%。据报道,ZEN可与葡萄糖结合形成玉米赤霉烯酮-14-葡萄糖苷(zearalenone-14-glucoside, Z14G)^[30-32]。植物和真菌也能够将ZEN转化为玉米赤霉烯酮-14-硫酸盐(zearalenone-14-sulphate, Z14S)^[33-34]。此外,ZEN的生物转化也可能积累 α -玉米赤霉烯醇(α -zearalenol, α -ZOL)和 β -玉米赤霉烯醇(β -zearalenol, β -ZOL)等非结合型代谢物,这些物质也能够与葡萄糖反应,分别形成 α -ZOLG和 β -ZOLG^[35]。ZEN含量的升高是否由于存在ZEN与大分子物质结合形成的隐蔽型ZEN,是何种隐蔽型ZEN,还需要进一步研究。

在馒头、面包和面条加工过程中,和面过程均使面粉中ZEN的含量显著升高;轧制面条的过程中ZEN的含量升高约70%。我们在其他试验中发现,面团轧制成面条后,大多数样品中DON的含量升高,而D3G的含量降低79%,初步推断可能是D3G在机械加工过程中转化为DON。如果这种推断成立,则表明机械加工对毒素的结构和含量有重要影响,但其转化机制还需深入研究予以揭示。馒头和面包加

工过程中,面团经过发酵过程,而面条加工只经过面团熟化过程。本试验中,馒头面团和面条面团在分别经过发酵和熟化过程后,ZEN的含量分别降低约70%和30%;面包面团中ZEN的含量在发酵-醒发阶段升高约40%。食品加工过程中的许多因素,如食品基质、pH值、水分含量、加工温度、发酵食品中的成分(如酶类)等都会对毒素的结构及含量产生影响^[36-37]。本试验中,面团发酵/熟化阶段ZEN含量的不同变化可能与加工过程中使用的添加剂、发酵/熟化时间、发酵/熟化温度等有关。面包加工过程中使用了酵母、糖、盐和黄油等,馒头加工中使用了酵母,而面条加工中未使用任何添加剂;面包的发酵/熟化时间要长于馒头和面条;在发酵/熟化温度上,馒头和面包要高于面条。此外,和面过程中加入的水大部分只是吸附在面粉蛋白质胶粒表面,呈游离状态,面团熟化过程中,面粉蛋白质充分吸水溶胀,伸展开的蛋白质大分子相互交织在一起组成了网状结构,ZEN可能与糖、硫酸盐等络合于蛋白质网状结构中并发生结合,导致检测到的ZEN含量降低。

关于面条加工过程中毒素含量的变化,现有的研究均报道了相似的结果。据报道,DON的含量在加工成面条以及烹饪过程中降低^[38]。硬质小麦加工成意大利面后DON含量有所降低,其中清理、磨粉、面条加工、烹饪等各环节分别占23%、63%、67%和80%,小麦中DON的含量在加工成面团后降低至25%以下^[39]。面条加工过程中DON含量的降低是由于DON向水中发生了迁移^[38-40]。我们的另一项研究发现,熟面条中DON和D3G的含量分别约为面粉的50%和20%^[29]。本研究中,熟面条中ZEN的含量比小麦粉中降低30%左右,推测是部分ZEN迁移至水中所致。

3.3 小麦加工制品中ZEN安全限量

小麦粉中毒素的残留量与小麦品种及真菌对小麦籽粒的侵染程度有关^[38-39,41-42],毒素含量降低的程度取决于污染程度^[39]。在人类密切关注食品卫生质量和安全的今天,真菌毒素对小麦及其制品的污染已成为不可忽视的问题。如何有效地控制真菌毒素的产生,在生产加工环节降低真菌毒素的含量,建立完善的真菌毒素限量标准,已成为当今农产品生产、食品加工和健康领域研究的热点。我国于2011年颁布的国家标准“食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量”(GB 2761-2011),对小麦、小麦粉中ZEN的最高限量为60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。本研究结果表明,加工过

程对小麦制品中ZEN含量有显著影响,因此上述国标最高限量存在一定的局限性。建议针对面粉和不同小麦粉加工制品提出不同的ZEN最高限量,同时必须指出,麸皮等副产物通常作为牲畜饲料而间接进入人类的食物链,麸皮中较高的毒素含量可能对牲畜造成安全风险,以至肉、奶等动物产品进入人类食物链后也造成食品安全风险。

4 结论

小麦加工过程对小麦粉及面制食品中ZEN的含量有显著影响。磨粉是降低小麦中ZEN含量的有效方式,小麦磨粉后ZEN主要集中于粗麸皮和细麸皮等加工副产物中,小麦粉中ZEN的含量则显著降低;污染ZEN的面粉在加工成馒头和面包的过程中ZEN含量显著升高,在面条加工过程中ZEN含量显著降低,ZEN含量在加工过程中变化的原因和机制还需进一步研究。鉴于加工过程对小麦及小麦粉中ZEN含量的影响,建议对小麦粉和不同的小麦粉加工制品分别制定ZEN最高限量。

致谢:感谢江苏省农业科学院植物保护研究所陈怀谷研究员、江苏省淮安市植保站施保国站长提供赤霉病小麦样品,感谢中国农业科学院作物科学研究所周桂英老师和董建涛在小麦磨粉及制品加工中的帮助。

References

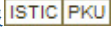
- [1] 陈丽星. 真菌毒素研究进展. 河北工业科技, 2006, 23(20): 124-126
Chen L X. Mycotoxins and their research progress. *Hebei J Ind Sci Technol*, 2006, 23(20): 124-126 (in Chinese with English abstract)
- [2] 白小芳. 真菌毒素在食品加工过程中的变化规律. 农产品加工, 2010, (8): 68-74
Bai X F. Change regularity of mycotoxins be used in food processing. *Farm Prod Processing*, 2010, (8): 68-74 (in Chinese with English abstract)
- [3] Visconti A, De-Girolamo A. Fusarium mycotoxins in cereals: storage, processing and decontamination. In: Scholten O E, Ruckebauer P, Visconti A, Osenburggen W A, den Nijs A P M. eds. *Food Safety of Cereals: A Chain-Wide Approach to Reduce Fusarium mycotoxins*. European Commission, Brussels, 2002. pp 29-40
- [4] González-Osnaya L, Soriano J M, Moltó J C, Mañes J. Dietary intake of ochratoxin A from conventional and organic bread. *Int J Food Microbiol*, 2007, 118: 87-91
- [5] Park D L. Effect of processing on aflatoxin. *Adv Exp Med Biol*, 2002, 504: 173-179
- [6] Abbas H K, Mirocha C J, Pawlosky R J, Pusch D J. Effect of cleaning, milling, and baking on deoxynivalenol in wheat. *Appl Environ Microb*, 1985, 50: 482-486
- [7] Brera C, Debegnach F, Grossi S, Miraglia M. Effect of industrial processing on the distribution of fumonisin B₁ in dry milling corn fractions. *J Food Prot*, 2004, 67: 1261-1266
- [8] Scudamore K A, Banks J, MacDonald S J. Fate of ochratoxin A in the processing of whole wheat grains during milling and bread production. *Food Addit Contam*, 2003, 20: 1153-1163
- [9] El-Banna A A, Scott P M. Fate of mycotoxins during processing of foodstuffs: I. Aflatoxin B₁ during making of Egyptian bread. *J Food Prot*, 1983, 46: 301-304
- [10] Samar M, Resnik S L, González H H L, Pacin A M, Castillo M D. Deoxynivalenol reduction during the frying process of turnover pie covers. *Food Control*, 2007, 18: 1295-1299
- [11] 孙娟, 李为喜, 张妍, 孙丽娟, 董晓丽, 胡学旭, 王步军. 用超高效液相色谱串联质谱法同时测定谷物中 12 种真菌毒素. 作物学报, 2014, 40: 691-701
Sun J, Li W X, Zhang Y, Sun L J, Dong X L, Hu X X, Wang B J. Simultaneous determination of twelve mycotoxins in cereals by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Acta Agron Sin*, 2014, 40: 691-701 (in Chinese with English abstract)
- [12] Brera C, Catano C, de Santis B, Debegnach F, de Giacomo M, Pannunzi E, Miraglia M. Effects of industrial processing on the distribution of aflatoxins and zearalenone in corn-milling fractions. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 5014-5019
- [13] Castells M, Marin S, Sanchis V, Ramos A J. Distribution of fumonisins and aflatoxins in corn fractions during industrial corn flakes processing. *Int J Food Microbiol*, 2008, 123: 81-87
- [14] Hemery Y, Rouau X, Lullien-Pellerin V, Barron C, Abecassis J. Dry processes to develop wheat fractions and products with enhanced nutritional quality. *J Cereal Sci*, 2007, 46: 327-347
- [15] Dexter J E, Clear R M, Preston K R. Fusarium head blight: effect on the milling and baking of some Canadian wheats. *Cereal Chem*, 1996, 73: 695-701
- [16] Lee U S, Jang H S, Tanaka T, Oh Y J, Cho C M, Ueno Y. Effect of milling on decontamination of Fusarium mycotoxins nivalenol, deoxynivalenol, and zearalenone in Korean wheat. *J Agric Food Chem*, 1987, 35: 126-129
- [17] Trigo-Stockli D M, Deyoe C W, Satumbaga R F, Pedersen J R. Distribution of deoxynivalenol and zearalenone in milled fractions of wheat. *Cereal Chem*, 1996, 73: 388-391
- [18] Lancova K, Hajslova J, Kostelanska M, Kohoutkova J, Nedelnik J, Moravcova H, Vanova M. Fate of trichothecene mycotoxins during the processing: milling and baking. *Food Addit Contam*, 2008, 25: 650-659
- [19] Zhang H J, Wang B J. Fate of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during wheat milling and Chinese steamed bread processing. *Food Control*, 2014, 44: 86-91
- [20] Castelo M M, Katta S K, Sumner S S, Hanna M A, Bullerman L B. Extrusion cooking reduces recoverability of fumonisin B₁ from extruded corn grits. *J Food Sci*, 1998, 63: 696-698
- [21] Castelo M M, Sumner S S, Bullerman L B. Stability of fumonisins in thermally processed corn products. *J Food Prot*, 1998, 61: 1030-1033
- [22] Katta S K, Jackson L S, Sumner S S, Hanna M A, Bullerman L B. Effect of temperature and screw speed on stability of fumonisin

- B1 in extrusion-cooked corn grits. *Cereal Chem*, 1999, 76: 16–20
- [23] Osborne B G. Reverse phase high performance liquid chromatography determination of ochratoxin A in flour and bakery products. *J Sci Food Agric*, 1979, 30: 1065–1070
- [24] Osborne B G, Ibe F, Brown G L, Petagine F, Scudamore K A, Banks J N, Hetmanski M T, Leonard C T. The effects of milling and processing on wheat contaminated with ochratoxin A. *Food Addit Contam*, 1996, 13: 141–153
- [25] Neira M S, Patina A M, Martinez E J, Moltb G, Resnik S L. The effects of bakery processing on natural deoxynivalenol contamination. *Int J Food Microbiol*, 1997, 37: 21–25
- [26] Scott P M, Kanhere S R, Dexter J E, Brennan P W, Trenholm H L. Distribution of DON during the milling of naturally contaminated hard red spring wheat and its fate in baked products. *Food Addit Contam*, 1984, 1: 313–323
- [27] Simsek S, Burgess K, Whitney K L, Gu Y, Qian S Y. Analysis of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in wheat. *Food Control*, 2012, 26: 287–292
- [28] 于钊钊, 于红霞, 李凤琴. 隐蔽型脱氧雪腐镰刀菌烯醇的形成、转化与检测研究进展. *卫生研究*, 2009, 38: 241–243
Yu C C, Yu H X, Li F Q. Study advance on formation, transformation and detection of masked deoxynivalenol. *J Hygiene Res*, 2009, 38: 241–243 (in Chinese with English abstract)
- [29] Zhang H J, Wang B J. Fates of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during bread and noodle processing. *Food Control*, 2015, 50: 754–757
- [30] Berthiller F, Dall'asta C, Corradini R, Marchelli R, Sulyok M, Krska R, Adam G, Schuhmacher R. Occurrence of deoxynivalenol and its 3-beta-D-glucoside in wheat and maize. *Food Addit Contam*, 2009, 26: 507–511
- [31] Engelhardt G, Zill G, Wohnner B, Wallnöfer P R. Transformation of the Fusarium mycotoxin zearalenone in maize cell suspension cultures. *Naturwissenschaften*, 1988, 75: 309–310
- [32] Sewald N, Von Gleissenthall J L, Schuster M, Müller G, Aplin R T. Structure elucidation of a plant metabolite of 4-desoxynivalenol. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1992, 3: 953–960
- [33] El-Sharkawy S H, Selim M I, Afifi M S, Halaweish F T. Microbial transformation of zearalenone to a zearalenone sulfate. *Appl Environ Microb*, 1991, 57: 549–552
- [34] Plasencia J, Mirocha C J. Isolation and characterization of zearalenone sulfate produced by *Fusarium* spp. *Appl Environ Microb*, 1991, 57: 146–150
- [35] Berthiller F, Werner U, Sulyok M, Krska R, Hauser M T, Schuhmacher R. Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) determination of phase II metabolites of the mycotoxin zearalenone in the model plant *Arabidopsis thaliana*. *Food Addit Contam*, 2006, 23: 1194–1200
- [36] Samar M M, Neira M S, Resnik S L, Pacin A. Effect of fermentation on naturally occurring deoxynivalenol (DON) in Argentinean bread processing technology. *Food Addit Contam*, 2001, 18: 1004–1010
- [37] Berthiller F, Schuhmacher R, Adam G, Krska R. Formation, determination and significance of masked and other conjugated mycotoxins. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395: 1243–1252
- [38] Pinson-Gadais L, Barreau C, Chaurand M, Gregoire S, Monmarson M, Richard-Forget F. Distribution of toxigenic *Fusarium* spp. and mycotoxin production in milling fractions of durum wheat. *Food Addit Contam*, 2007, 24: 53–62
- [39] Visconti A, Hidukowski E M, Pascale E, Silvestri M. Reduction of deoxynivalenol during durum wheat processing and spaghetti cooking. *Toxicol Lett*, 2004, 153: 181–189
- [40] Sugita-Konishi Y, Park B J, Kobayashi-Hattori K, Tanaka T, Chonan T, Yoshikawa K, Kumagai S. Effect of cooking process on the deoxynivalenol content and its subsequent cytotoxicity in wheat products. *Biosci Biotech Biochem*, 2006, 70: 1764–1768
- [41] Nowicki T W, Gaba D G, Dexter J E, Matsuo R R, Clear R M. Retention of the Fusarium mycotoxin deoxynivalenol in wheat during processing and cooking of spaghetti and noodles. *J Cereal Sci*, 1988, 8: 189–202
- [42] Young J C, Fulcher R G, Hayhoe J H, Scott P M, Dexter J E. Effect of milling and baking on deoxynivalenol (vomitoxin) content of eastern Canadian wheats. *J Agric Food Chem*, 1984, 32: 659–664

加工过程对小麦及其制品中玉米赤霉烯酮含量的影响

作者: [张慧杰](#), [孙丽娟](#), [孙娟](#), [张妍](#), [李为喜](#), [胡学旭](#), [王步军](#), [ZHANG Hui-Jie](#), [SUN Li-Juan](#), [SUN Juan](#), [ZHANG Yan](#), [LI Wei-Xi](#), [HU Xue-Xu](#), [WANG Bu-Jun](#)

作者单位: [中国农业科学院作物科学研究所 / 农业部谷物产品质量安全风险评估实验室 北京, 北京, 100081](#)

刊名: [作物学报](#) 

英文刊名: [Acta Agronomica Sinica](#)

年, 卷(期): 2015(10)

引用本文格式: [张慧杰](#). [孙丽娟](#). [孙娟](#). [张妍](#). [李为喜](#). [胡学旭](#). [王步军](#). [ZHANG Hui-Jie](#). [SUN Li-Juan](#). [SUN Juan](#). [ZHANG Yan](#). [LI Wei-Xi](#). [HU Xue-Xu](#). [WANG Bu-Jun](#) 加工过程对小麦及其制品中玉米赤霉烯酮含量的影响[期刊论文]-[作物学报](#) 2015(10)