

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0516

加工过程对小麦及其制品中细交链孢菌酮酸含量的影响

贺烨宇¹, 吉小凤², 肖英平², 汪 雯², 吕文涛², 杨 华², 党亚丽^{1*}

(1. 宁波大学 食品科学与工程学院, 浙江 宁波 315832;

2. 浙江省农业科学院 农产品质量安全与营养研究所, 浙江 杭州 310021)

摘要: 细交链孢菌酮酸(Tenuazonic Acid, TeA)是由链格孢霉(*Alternaria species*)产生的次级代谢产物, 是链格孢霉毒素中的一种, 主要污染果蔬、谷物、坚果及其制品。在众多的链格孢霉毒素中, TeA 毒性最强, 且在各类食品中检出率和检出浓度最高。在日常生活中, 食用被 TeA 污染的果蔬和谷类食品可能会对消费者的健康造成威胁。目前, 在全世界范围内, 加工过程对谷物及其制品中细交链孢菌酮酸含量影响的研究比较少, 本研究的目的是探索加工过程对小麦及其制品中细交链孢菌酮酸含量的影响。以天然 TeA 高污染的小麦为研究对象, 将小麦加工制成面粉和麸皮, 再将面粉进一步加工成面条、馒头和面包 3 种面制品, 采用建立的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法分析小麦及其制品中 TeA 的含量。研究结果表明, TeA 高污染的小麦经过磨粉后, 其面粉中 TeA 含量比小麦籽粒中降低 63.7%, 说明磨粉可以降低小麦籽粒中可食用部分的 TeA 含量。在 3 种面制品(面条、馒头和面包)中, 经过焙烤加工的面包中 TeA 含量下降的幅度(37.5%)大于面条(4.11%)和蒸制的馒头(3.92%), 且 TeA 含量变化显著($P < 0.05$)。本文研究了小麦及其面制品中 TeA 在加工过程中的含量变化, 以为谷类食品中 TeA 限量制定以及风险评估提供技术支撑。

关键词: 小麦; 面制品; 链格孢霉毒素; 细交链孢菌酮酸

中图分类号: O657.63; TS201.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-5132 (2024) 02-0028-08

根据世界粮农组织 2020 年的报告, 全世界约有 25% 的粮食被真菌毒素污染^[1], 约 2% 的农作物由于真菌毒素污染而丧失了营养价值^[2], 造成的经济损失达数千亿美元。而我国有 3%~7% 的粮食作物因真菌毒素污染而减产^[3], 损失高达 2 100 万 t。从 2002 年至 2011 年, 十年间我国出口欧盟农产品的违例事件中有 28.6% 是由真菌毒素超标引起的, 真菌毒素是制约我国农产品对外贸易的最主要因素^[4]。小麦在生长过程中不仅容易受到赤霉病菌的侵染而产生真菌毒素, 而且还常被链格孢霉菌, 特别是互隔链格孢霉菌侵染而引发黑斑病, 进而产生真菌毒素。链格孢霉菌可产生 70 多种有毒代谢

产物, 摄入被链格孢霉菌毒素污染的食品会导致人们急性或慢性中毒, 且某些链格孢毒素还具有致畸、致癌、致突变作用^[5-7]。

细交链孢菌酮酸(Tenuazonic Acid, TeA)是链格孢霉毒素的一种, 是由链格孢霉菌产生的唯一一种含氮有毒次级代谢产物^[8]。前期研究发现, 小麦及其制品中 TeA 检出率和检出浓度均高于其他种类的链格孢霉毒素。何玲等^[9]曾对四川省市售的 264 份小麦及其制品进行链格孢霉毒素检测, 发现其中 TeA 的检出率最高, 达 97.7%。赵凯等^[10]检测了 181 份小麦粉和 142 份小麦制品中的链格孢霉毒素, 其中 TeA 的检出率高达 99.4%, 污染水平为

收稿日期: 2023-05-22.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家重点研发计划政府间合作项目(2019YFE0103900); 宁波大学 One health 交叉学科研究项目(HZ202202); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划(2022C02028)。

第一作者: 贺烨宇, 硕士研究生, 主要研究方向: 食品营养与安全. E-mail: heyeyu0917@163.com

*通信作者: 党亚丽, 博士/教授, 主要研究方向: 食品营养与安全. E-mail: dangyali@nbu.edu.cn

1.76~520 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Müller 等^[11]从2002年到2012年收集了德国东北部收获的1064株小麦,经过检测,其中332株(31.2%)含有TeA,最大毒素质量分数为422.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.说明小麦中TeA具有高检出率和高污染浓度,产毒量明显高于其他链格孢霉毒素.2022年,有实验检测了2212份北京成年人尿液样本,发现70.5%的样本中含有TeA,且98%的样本中至少含有一种链格孢霉毒素,这说明我国有人群通过饮食摄入被链格孢霉毒素污染的食品^[12].然而目前我国缺乏全面的TeA毒理、污染、风险评估等数据,食品中TeA的限量标准以及法规尚未建立.

前期研究表明,清洗、研磨、蒸煮、烘焙等加工可以使小麦中的真菌毒素降解和消除^[13-16].目前,国内外针对食品加工过程对真菌毒素含量影响的研究主要集中在脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON),而对食品中高污染和高检出率的TeA在加工过程中含量变化的研究尚未展开.本研究采用建立的小麦及其制品中超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测方法测定小麦及小麦制品(面条、馒头、面包)加工过程中TeA的含量变化并进行比较分析,以期在加工环节中有效降低小麦中TeA的含量,并将小麦制品中TeA含量控制在较低的水平,为提高我国小麦制品加工品质,建立完善的小麦及其制品中真菌毒素限量标准以及风险评估研究提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验样品

从小麦生产基地采集到天然TeA污染量高的小麦样品共10 kg,将小麦样品制备成面粉5 kg,面条、馒头和面包样品各1 kg.空白小麦、面粉、面条、馒头、面包为前期实验筛选的样品.所有样品应进行均质和粉碎,制备好的样品于-18℃低温避光保存.小麦制品制作过程中用到的高活性干酵母、盐、糖粉、黄油、小苏打等为本地超市购买.

1.2 试剂

TeA标准品:青岛普瑞邦生物工程有限公司;分析纯氯化钠、无水硫酸镁、无水乙酸钠:山东美正生物科技有限公司;乙酸铵(纯度 $\geq 99\%$):华东医药股份有限公司;甲酸(纯度 $\geq 98\%$):上海凌峰

化学试剂有限公司;色谱纯甲醇和乙腈:美国Merck公司;C18吸附剂:天津博纳艾杰尔科技有限公司.

1.3 主要设备

LC 30AD 超高效液相色谱仪:日本岛津公司;AB SCIEX 6500 Qtrap 超高效液相色谱-质谱仪:美国AB SCIEX公司;Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm):美国Waters公司;230 V TALBOYS 旋涡混合器:美国Troemner公司;KQ-250B 型超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;BIOFUGE PRIMO R 型高速离心机:美国Thermo Fisher Scientific公司;6FSZ-50T 型双提粉自动皮芯分离面粉机:山东泗水泰峰面粉机械有限公司;HBD-7002 UKOEO 家用烤箱:珠海家宝德科技有限公司;Milli-Q A10 超纯水系统:美国Millipore公司;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;VX-III 多管涡旋振荡器:北京安简科技有限公司;AUTO EVA 全自动氮吹仪:厦门睿科集团股份有限公司.

1.4 实验方法

1.4.1 样品制备

小麦制粉:小麦制粉主要参考NY/T 1094.1—2006至1094.5—2006^[17]中的方法,将10 kg天然TeA高污染(518.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的小麦进行清理得到净麦,加水润麦,使其水分质量分数达到16.5%左右.再用面粉机磨粉,得到麸皮和面粉.分别检测麸皮和面粉中的TeA含量.

面条制作:面条制作主要参考LS/T 3202—1993^[18],实际加工过程进行了改进.称取1 kg面粉,加入温水440 g(约33℃),搅拌2 min,揉面至面团表面光滑,然后醒面30 min,醒发完毕后再揉面3 min,切成面条.取一部分鲜面条,在25℃的晾干室内晾48 h.分别在和面后、鲜面条时和晾干后取样,检测TeA含量,检测前将样品置于-20℃冰箱内冷冻保存.

馒头制作:馒头制作主要参考LS/T 3204—1993^[19],实际加工过程进行了改进.称取1 kg小麦粉,加入含有1%干酵母的温水(38℃)约480 mL,揉面14 min直至无干粉.于38℃条件下发酵1 h,取出揉面3 min至成型,继续在室温下醒发15 min,然后放入已煮沸并垫有纱布的铝蒸锅屉上蒸20

min(上汽开始计时), 盖上纱布冷却 40~60 min. 分别在发酵前面团、发酵后面团和馒头中取样, 检测 TeA 含量, 检测前将样品置于-20 ℃冰箱内冷冻保存.

面包制作: 面包制作主要参考 GB/T 14611—2008^[20], 实际加工过程进行了改进. 取将 1 kg 面粉、100 g 糖粉、10 g 酵母、5 g 盐, 混合在一起, 再加入 500 g 牛奶和 3 个鸡蛋, 开始揉面, 使面团达到面筋充分扩展状态, 然后进行第一次发酵(温度 30 ℃), 发酵到呈蜂窝状(60 min 左右). 取出面团进行揉面排气, 分成均匀的形体, 放入烤盘, 中间间隔一两个手指的距离. 进行第二次发酵至两倍大(温度 30 ℃), 时间为 60 min 左右. 醒发结束, 立即放入预先设好温度为 225 ℃的烤箱中焙烤 20 min. 分别在和面后面团、一次发酵面团、二次发酵面团和焙烤后面包中取样, 检测 TeA 含量, 检测前将样品置于-20 ℃冰箱内冷冻保存.

1.4.2 小麦及其制品中水分的测定

小麦及小麦制品水分含量按照 GB 5009.3—2016^[21]方法测定. 每个样品平行测定 3 次, 结果为 3 次测定的平均值.

1.4.3 标准溶液的配制及标准曲线的制作

标准储备液: 用乙腈将 TeA 标准品配制成 100 mg·L⁻¹ 的标准储备液, 于-18 ℃下避光保存.

标准工作液: 从 TeA 标准储备液(100 mg·L⁻¹) 中移取 500 μL 至 50 mL 的容量瓶中, 用乙腈配制成 1 mg·L⁻¹ 的标准工作液, 于-18 ℃下避光保存.

溶剂标准工作液: 将 1 mg·L⁻¹ 的 TeA 标准工作液稀释成 5、10、20、50、100、200、400 μg·L⁻¹ 的溶剂标准工作液, 制作 TeA 的溶剂标准曲线.

基质标准工作液: 选择与被测样品性质相同或相似的空白样品进行前处理, 得到空白基质提取液. 吸取一定量的标准工作液, 逐级用空白基质溶液稀释成 5、10、20、50、100、200、400 μg·L⁻¹ 的基质标准工作液, 制作 TeA 的基质标准曲线.

1.4.4 小麦及其制品中 TeA 的检测分析

称取 5 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈-水-甲酸溶液(体积比 79:20:1), 超声 30 min, 震荡 5 min, 静置 20~30 min, 震荡 5 min. 8 500 r·min⁻¹ 离心 5 min, 移取 6.0 mL 上清液转入至内含 200 mg C18 的塑料离心管中, 涡旋混合 30 s,

8 500 r·min⁻¹ 离心 5 min, 移取 4.0 mL 上清液至 10 mL 玻璃管中, 于 40 ℃下用氮气吹干. 加入 1.0 mL 甲醇-水溶液(体积比 1:1)溶解残留物, 涡旋混合 10 s, 残渣溶液转移到 1.5 mL 离心管中, 12 000 r·min⁻¹ 离心 3 min, 吸取上清液, 用 0.22 μm 有机滤膜过滤, UPLC-MS/MS 上机分析.

1.4.5 液相色谱与质谱分析条件

液相色谱的色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 流速为 0.2 mL·min⁻¹, 柱温为 40 ℃, 进样体积为 5 μL. 流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为 5 mmol·L⁻¹ 的乙酸铵水溶液. 梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 95% B; 1.0~4.0 min, 95%~5% B; 4.0~8.0 min, 5% B; 8.0~8.1 min, 5%~95% B; 8.1~10 min, 95% B.

质谱分析中应用电喷雾离子源负离子(ESI-)模式、多反应监测(MRM)模式采集. 离子源喷雾电压为-4 500 V, 离子源温度为 500 ℃, 气帘气压为 275.8 kPa, 雾化气压为 379.2 kPa, 辅助气压为 344.7 kPa. 离子源气体为空气, 碰撞气体为高纯度氮气(纯度 99.99%). TeA 采集参数(*m/z*)包括母离子 196.0、定量离子 139.0、定性离子 112.0, 保留时间 4.01 min.

1.5 数据处理

采用 Multiquant 3.0.3 软件对 UPLC-MS/MS 检测后样品中目标化合物的峰面积、信噪比进行分析, 采用 Microsoft Excel 2019 软件对实验数据进行计算画图以及显著性分析, 实验数据为 6 次平行测定的平均值±标准偏差.

根据粮农组织/世卫组织农药残留联合会议(JMPR), 一般使用加工因子(Processing Factor, PF)来评价食品加工对真菌毒素残留的影响.

$$F_p = C_d / C,$$

式中: F_p 为样品加工后与加工前浓度比值; C_d 为样品加工后有害物浓度; C 为样品加工前有害物浓度.

计算加工因子时, 样品中 TeA 的含量基于干物质质量进行计算, 公式如下:

$$X_d = \frac{X_i}{1 - \alpha},$$

式中: X_d 为基于干物质计算的样品中 TeA 的含量; X_i 为样品中 TeA 的检测值; α 为样品的水分含量.

2 结果与分析

2.1 方法学验证

对 1.4.4 中的检测方法进行方法学验证, 建立不同基质中 TeA 的标准曲线, 验证检出限(LOD)、定量限(LOQ)、加标回收及其日内日间相对标准偏差(RSD)等方法学参数, 结果见表 1 和表 2。以 3 倍和 10 倍信噪比确定 TeA 在小麦及其制品中的检出限和定量限, 在该检测方法中 TeA 的 LOD 为 $0.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, LOQ 为 $3.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。曲线相关系数 R^2 均大于 0.99。基质效应为基质标准曲线与溶剂标准曲线斜率之比, 应在 0.9~1.1 之间, 表明基质效应对这几种基质中的 TeA 毒素影响较小。不同基质中的 TeA 在 3 个加标浓度(每个浓度水平做 6 次平行实验)下回收率范围为 79.7%~106.5%, RSD 范围在 1.2%~ 12.5%, 表明该方法的回收率和相对标准偏

差良好, 满足实验需求。

2.2 小麦及其制品中的水分

为了精准得到样品干物质中 TeA 的实际浓度, 按照 GB/T 5009.3—2016^[21]中所规定的实验方法对小麦、麸皮、面粉、鲜面条、干面条、馒头和面包进行水分测定, 结果见表 3。研究表明, 小麦、麸皮、面粉、干面条水分质量分数在 12.6%~13.2%之间。馒头水分质量分数最高, 为 41.6%, 鲜面条和面包次之, 均在 30%左右。

表 3 小麦及其制品的水分质量分数 %

样品	水分质量分数	样品	水分质量分数
小麦	12.6 ± 0.4	干面条	12.8 ± 0.1
麸皮	13.2 ± 0.1	馒头	41.6 ± 0.3
面粉	12.7 ± 0.1	面包	29.2 ± 0.2
鲜面条	30.5 ± 1.3		

表 1 TeA 在小麦及其制品中的线性关系、检出限、定量限

样品	标准曲线	线性范围	R^2	基质效应	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
小麦	$y=2722.1x+33824$	5~200	0.998 9	0.9	0.9	3.0
面粉	$y=3333.3x+14573$	5~200	0.996 8	1.1	0.9	3.0
面条	$y=3334.1x+13149$	5~200	0.998 7	1.1	0.9	3.0
馒头	$y=3179.5x+5215.1$	5~200	0.999 0	1.0	0.9	3.0
面包	$y=3358.7x+1767.1$	5~200	0.998 7	1.1	0.9	3.0

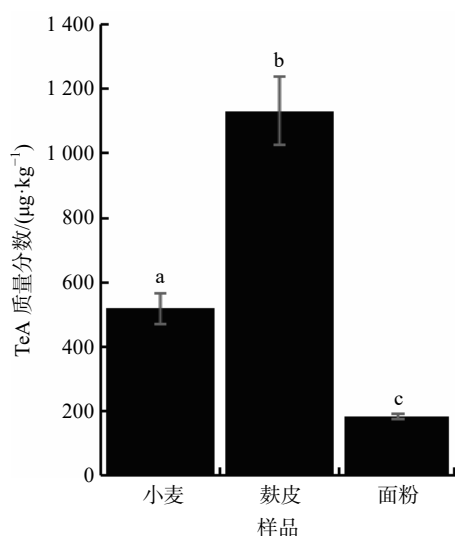
表 2 TeA 在小麦及其制品中的回收率和精密度

样品	标样添加质量 分数/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/%		相对标准偏差/%	
		日内($n=6$)	日间($n=18$)	日内($n=6$)	日间($n=18$)
小麦	20	83.9	71.1	10.8	1.6
	50	80.1	105.4	6.0	13.4
	100	79.7	93.7	2.6	15.0
面粉	20	106.5	92.6	8.0	1.3
	50	92.6	90.2	1.3	1.2
	100	90.2	71.2	1.2	2.4
面条	20	100.6	86.0	8.4	6.7
	50	86.0	81.5	6.7	5.5
	100	81.5	93.7	5.5	10.1
馒头	20	95.9	89.8	12.5	5.3
	50	83.6	82.4	1.8	1.5
	100	87.9	65.0	5.0	4.3
面包	20	81.1	91.2	1.8	5.0
	50	88.6	84.6	2.7	1.4
	1 00	84.5	72.9	3.6	2.5

2.3 小麦及其制品加工过程中 TeA 的变化

2.3.1 磨粉过程对小麦中 TeA 的影响

小麦籽粒经过磨粉后,得到麸皮和面粉两个组分.图1为磨粉过程对小麦中 TeA 含量的影响.从图1可以看出,磨粉过程中,麸皮中 TeA 质量分数显著升高($P<0.05$),增加了 $613.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,达到了小麦籽粒中的 2.18 倍.面粉中 TeA 质量分数比小麦籽粒中降低 58.7%~66.5%,平均降低 63.7%,减少了 $334.4\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,差异性显著($P<0.01$).实验结果表明,磨粉过程能够将小麦籽粒中胚乳和 TeA 含量较高的籽粒表层分开,使毒素发生重新分配.磨粉过程可以大幅度降低小麦中 TeA 的含量,使其集中到麸皮副产物中.李娜等^[22]研究了小麦制粉过程对 DON 含量的影响,发现研磨制粉后 DON 含量降低了 78.7%,结合本实验结果,说明真菌毒素主要存在于小麦籽粒表皮,研磨制粉可以显著降低小麦中的 TeA 浓度.



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同.

图1 小麦、麸皮和面粉中的 TeA

2.3.2 面条加工过程中 TeA 含量的变化

用天然 TeA 高污染籽粒制作成面粉,研究从面粉到面条加工过程中 TeA 含量的变化,结果如图2所示.实验结果表明,面条加工过程中和面步骤使面粉中 TeA 的含量平均降低了约 13.8%,差异性显著($P<0.05$),这是由于在和面时加入了一定量的水,使得面粉中的 TeA 被稀释.生面团制成鲜面条后,TeA 含量平均降低 9.38%,无显著差异($P>0.05$).鲜面条中 TeA 的含量比面粉中平均降低

21.9%,差异性显著($P<0.01$),而干面条中 TeA 含量相比于面粉中则平均降低 4.11%,无显著差异($P>0.05$).由此可见,面条加工过程总体上使面粉中的 TeA 含量呈现降低趋势.而从鲜面条到干面条的过程中,TeA 毒素含量增加了 $32.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比于鲜面条,干面条中 TeA 含量增加了 22.7%,差异性显著($P<0.01$).干面条中 TeA 含量增高的原因为鲜面条在晾制成干面条的过程中,水分不断挥发,毒素不断浓缩,导致干面条的毒素含量高于鲜面条. Sanzani 等^[23]对意大利一批新鲜番茄与番茄干进行了测定,发现新鲜番茄中 TeA 的质量分数为 $0.80\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而番茄干中 TeA 的质量分数高达 $81.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,结合本研究结果,说明面条干制加工过程会使样品中的 TeA 富集.

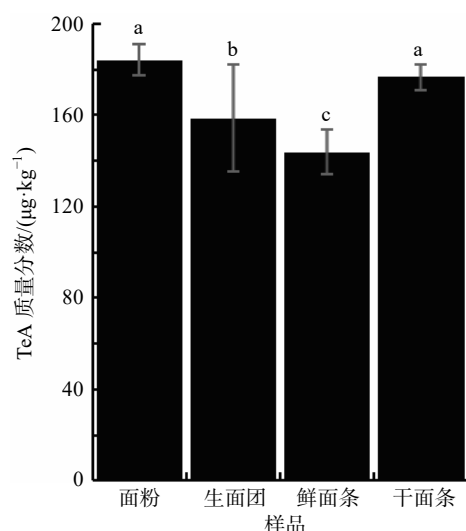


图2 面粉、生面团、鲜面条和干面条中的 TeA

2.3.3 馒头加工过程中 TeA 含量的变化

用天然 TeA 高污染籽粒制作成面粉,研究从面粉到馒头加工过程中 TeA 含量的变化,结果如图3所示.实验结果表明,在馒头的加工过程中,和面使面粉中 TeA 的含量平均降低了 5.82%,无显著差异($P>0.05$).面团经发酵后,TeA 的含量也没有显著降低($P>0.05$),平均只降低 4.09%.经过蒸制后,馒头中 TeA 的含量是发酵后面团的 1.06 倍.馒头中 TeA 的含量相比面粉平均降低了 3.92%,无显著变化($P>0.05$).由此可见,馒头加工过程中面粉 TeA 的含量有所下降,但并不显著,从和面开始 TeA 含量整体变化呈现下降趋势,在蒸制后小幅度升高.发酵后面团比发酵前面团 TeA 毒素质量分

数仅减少了 $7.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 无显著差异 ($P>0.05$), 说明发酵对 TeA 的降解并无太大作用. 吴丽^[24]则研究了馒头和面包制作过程中 DON 含量的变化, 发现对于馒头和面包的制作, 在发酵这一过程中 DON 含量无差异性变化, 这与本实验结果类似, 结合后续面包实验, 说明发酵对真菌毒素的降解效果不佳. 馒头在蒸制的过程中, 同样会有一定量水分的流失, 所以相比于蒸制前, 蒸制后的馒头成品中 TeA 毒素含量也有所增加.

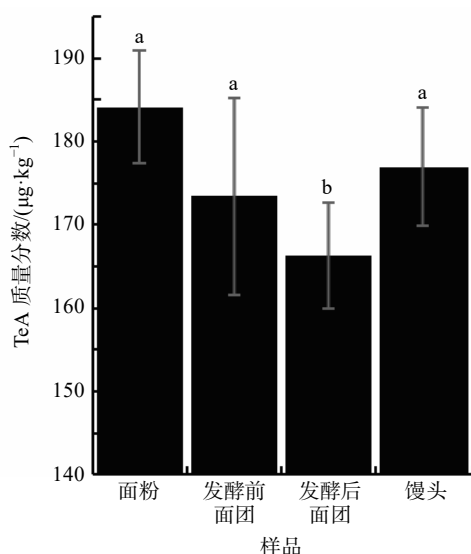


图3 面粉、发酵前后面团和馒头中的 TeA

2.3.4 面包加工过程中 TeA 含量的变化

用天然 TeA 高污染籽粒制作成面粉, 研究从面粉到面包加工过程中 TeA 含量的变化, 结果如图4所示. 经过和面步骤, 面粉中 TeA 的含量平均降低 4.16%, 无显著差异 ($P>0.05$). 面团经过第一次发酵后 TeA 的含量降低 4.55%, 经过第二次发酵后 TeA 的含量降低 11.7%, 两次发酵均无显著性变化 ($P>0.05$). 面包中 TeA 含量相比于面粉降低了 37.5%, 差异性显著 ($P<0.01$). 焙烤过程使面团中 TeA 的含量平均降低 22.6%, 差异性显著 ($P<0.01$). 在整个加工过程中, 面团中 TeA 含量基本呈持续降低的趋势, 说明面包加工过程可以使 TeA 含量减少, 面包的制作对 TeA 毒素的降解有效果. 但面团经过一次发酵和二次发酵, TeA 毒素含量仅分别减少了 8.03 和 $19.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且无显著差异性, 说明发酵步骤降解效果并不明显, 与馒头发酵前后数据变化情况相似. 对比馒头蒸制与面包高温烘焙

这两个过程发现, 馒头蒸制对 TeA 毒素含量影响不大, 而面包高温烘焙可以降低 TeA 的含量, 同吴丽^[24]的实验结果对比发现, 这与馒头蒸制和面包烘焙对 DON 毒素含量变化的影响相似, 可能是蒸制温度与烘焙温度不同造成的.

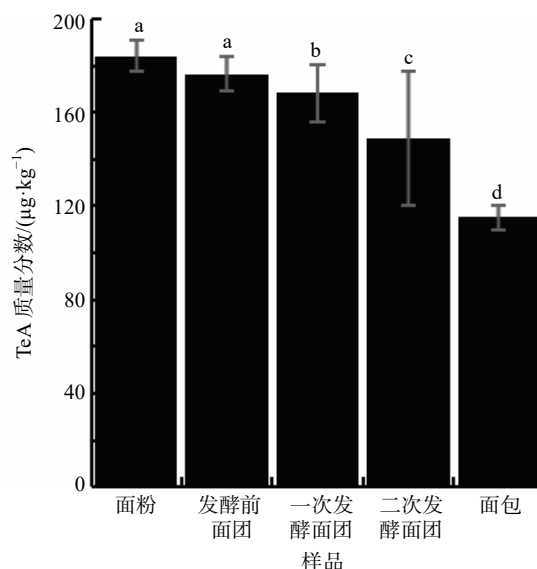


图4 面粉、发酵前面团、一次发酵面团、二次发酵面团和面包中的 TeA

2.4 小麦及其制品加工过程中的加工因子

国内外在对农产品进行监测时, 一般都会对初级农产品进行采样检测, 这样得到的检测值中会包含农产品不可食用部分所含污染物的结果, 且未将烹调等加工处理方法对食物中污染物残留量的影响纳入考量. 利用这样的数据进行风险评估, 可能会导致人群的膳食暴露水平评估过高^[25]. 为了更加准确地进行膳食暴露评估, 研究家庭加工方法对食品中污染物含量变化的影响及其加工因子是尤为重要的^[26].

小麦及其制品加工因子见表4. 研究结果表明, 小麦磨粉过程对样品中毒素残留含量的影响较大, 在小麦加工成面粉的过程中, 由于麸皮的脱离, TeA 大幅减少, TeA 的加工因子为 0.36. 对 TeA 来说, 这4种家庭常做小麦食品的加工因子由高到低分别为干面条(0.96)、馒头(0.96)、鲜面条(0.78)、面包(0.63). 在面条、馒头和面包的加工过程中加工因子均小于1, 说明这3种加工方式对降低 TeA 毒素的含量均有一定效果, 经过对3种加工方式加工因子的比较可以看出, 面包加工工艺流程对 TeA

毒素含量的影响最大,而制作干面条与馒头对 TeA 毒素含量的降解效果比较差.

表 4 小麦及其制品的加工因子

样品	PF	样品	PF
小麦	—	干面条	0.96
麸皮	2.2	馒头	0.96
面粉	0.36	面包	0.63
鲜面条	0.78		

3 结论

本研究初步探索了加工过程对小麦及其制品中细交链孢菌酮酸含量的影响. 研究表明,磨粉过程是降低面粉中 TeA 含量的关键步骤,小麦磨粉后 TeA 主要集中于麸皮中,而面粉中 TeA 含量则显著降低. 被 TeA 污染的面粉在加工成新鲜面条过程中 TeA 含量下降,变化显著,但后续干制加工成干面条后 TeA 含量反而增大,与面粉相比 TeA 含量变化不显著. 被 TeA 污染的面粉在加工成馒头过程中,TeA 含量整体下降,但在蒸制完成后 TeA 含量小幅增加. 总体来看,馒头加工过程中,TeA 含量变化不显著. 被 TeA 污染的面粉在加工成面包过程中,TeA 含量持续降低,焙烤完成后 TeA 含量减小最明显,变化显著. 食品中链格孢霉毒素污染是当前备受关注的公共卫生问题之一,TeA 含量在加工过程中的变化原因和机制仍需要进一步深入研究. 鉴于小麦制品加工过程对 TeA 含量的影响,建议对小麦及其各类制品分别制定 TeA 限量规定,为食品中真菌毒素风险评估提供科学的数据支持.

参考文献:

- [1] ESKOLA M, KOS G, ELLIOTT C T, et al. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25%[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(16): 2773-2789.
- [2] 庞淑婷, 刘颖. 中外谷物及其制品中污染物限量要求分析[J]. *标准科学*, 2021(3):70-76.
- [3] 闫兆凤, 黄常刚, 杨欣. 中国主粮中真菌毒素污染现状[J]. *卫生研究*, 2022, 51(4): 685-690.
- [4] 赵洁. 粮食烘干小环节农民增收大问题[N]. *农民日报*, 2014-01-09(8).
- [5] 吴春生, 马良, 江涛, 等. 链格孢霉毒素细交链孢菌酮酸的研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(19):295-301.
- [6] 杨玉莲, 周鸿媛, 刘虫虫, 等. 典型链格孢霉毒素的污染现状与毒理学性质研究进展[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(3):376-389.
- [7] 李凤琴. 链格孢毒素及其食品卫生问题[J]. *中国食品卫生杂志*, 2001, 13(6):45-49.
- [8] 许雁祥, 唐敏, 李云仙, 等. 链格孢菌产细交链孢菌酮酸条件的优化研究[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2021, 41(6):109-115.
- [9] 何玲, 秦忠雪, 任琳, 等. 四川省市售小麦及其制品中链格孢霉毒素污染状况调查[J]. *预防医学情报杂志*, 2020, 36(11):1433-1437.
- [10] 赵凯. 食品中交链孢毒素污染、生物利用及风险评估研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2015.
- [11] MÜLLER M E H, KORN U. *Alternaria* mycotoxins in wheat – a 10 years survey in the Northeast of Germany[J]. *Food Control*, 2013, 34(1):191-197.
- [12] QIAO X T, LI G, ZHANG J, et al. Urinary analysis reveals high *Alternaria* mycotoxins exposure in the general population from Beijing, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 118:122-129.
- [13] 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): 30-35.
- [14] 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.
- [15] 陈飞. 加工工艺去除小麦中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
- [16] 梁斌. 面粉加工工艺对小麦脱氧雪腐镰刀菌烯醇的影响[J]. *安徽预防医学杂志*, 2004(3):138-139.
- [17] NY/T 1094.2—2006—NY/T1094.5—2006. 小麦实验制粉[S].
- [18] LS/T 3202—1993. 面条用小麦粉[S].
- [19] LS/T 3204—1993. 馒头用小麦粉[S].
- [20] GB/T 14611—2008. 粮油检验 小麦粉面包烘焙品质试验 直接发酵法[S].
- [21] GB 5009.3—2016. 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S].
- [22] 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):40-44.
- [23] SANZANI S M, GALLONE T, GARGANESE F, et al. Contamination of fresh and dried tomato by *Alternaria* toxins in southern Italy[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2019, 36(5):789-799.
- [24] 吴丽. DON 及其乙酰基衍生物在面包和馒头加工过程

- 中的转化研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- [25] 肖颖, 李勇. 欧洲食品安全: 食物和膳食中化学物的危险性评估[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2004: 182-231.
- [26] 王碧玉. 加工对食品中农药残留的影响及加工因子在暴露评估中的应用[J]. 实用预防医学, 2010, 17(6): 1247-1248.

Effects of processing on the occurrence of the emerging mycotoxin tenuazonic acid in wheat and wheat-based products

HE Yeyu¹, JI Xiaofeng², XIAO Yingping², WANG Wen², LÜ Wentao², YANG Hua², DANG Yali¹

(1.College of Food Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315832, China;

2.Institute of Agro-Product Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Tenuazonic Acid (TeA), one of the *Alternaria* mycotoxins, is the secondary metabolites produced by *Alternaria species*. TeA has been commonly detected in the fruits, vegetables, grains, nuts, and their processed products. TeA is the most toxic among *Alternaria* mycotoxins. TeA was the predominant mycotoxin with respect to both prevalence and concentration detected in various food products. In the daily life, the consumption of food products containing TeA may pose a threat to the health of consumers. Currently, only limited studies have been carried out to investigate the effects of TeA in cereal and cereal-based products. The objective of this study was to investigate the effects of processing mycotoxin TeA in wheat and wheat-based products. Wheat grains naturally contaminated with high content of TeA was used. The wheat grains were processed into wheat flour and bran. The processed wheat flour was further made into noodles, steamed breads and breads. Using the established ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), the occurrence level of TeA in wheat and wheat-based products was determined. Following the milling process, the TeA content in wheat flour was 63.7% lower than that in wheat kernel. The results indicated that that the milling process can reduce the TeA level in the edible part. Among the three types of wheat-based products (noodles, steamed breads and breads), the TeA level in baked bread (37.5%) was significantly greater than that in the noodles (4.11%) and steamed breads (3.92%). This study provided technical support for setting up the maximum limit of TeA and the risk assessment in wheat and wheat-based products.

Key words: wheat; wheat-based products; *Alternaria* mycotoxins; tenuazonic acid

(责任编辑 韩 超)