

论著

同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定谷物中隐蔽型伏马菌素

张烁,周爽,赵云峰,吴永宁

(国家食品安全风险评估中心,北京 100021)

摘要:目的 建立谷物中隐蔽型伏马菌素的同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱测定方法。方法 谷物样品溶剂提取后,一部分稀释后用于原型伏马菌素(FBs)检测,另一部分经碱水解后经强阴离子交换(MAX)柱净化用于水解型伏马菌素(HFBs)检测。0.2%甲酸甲醇-0.2%甲酸水作为流动相梯度洗脱,CORTECS C18色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.6 μm)分离,四极杆串联质谱仪,在电喷雾正离子化模式(ESI+)和多反应监测模式(MRM)下,同位素稀释法定量。水解型伏马菌素与游离原型伏马菌素之差即为隐蔽型伏马菌素含量。结果 FB1、FB2、FB3、HFB1、HFB2和HFB3在线性范围内相关系数(r)>0.99;方法定量限为5.0~10 μg/kg。3种谷物基质在低、中、高各水平的回收率在88.01%~114.2%之间,相对标准偏差为0.72%~11.5%。结论 该方法准确、灵敏、重现性好,适用于谷物中隐蔽伏马菌素的常规检测。

关键词:谷物;高效液相色谱-串联质谱法;隐蔽型伏马毒素;同位素稀释;碱水解

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)06-0680-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.06.007

Determination of the masked fumonisins in cereals by isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Shuo, ZHOU Shuang, ZHAO Yunfeng, WU Yongning

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To develop an analytical method for determination of masked fumonisins in cereals by isotope dilution-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted and diluted for determination of parental fumonisins. Another portion of extracted samples were alkaline hydrolyzed and cleaned up using strong anionic exchange adsorbent (MAX) for determination of hydrolyzed fumonisins. The chromatographic separation was performed on a CORTECS C18 column (2.1 mm×100 mm, 1.6 μm) using 0.2% formic acid aqueous solution and methanol with 0.2% formic acid as the mobile phase under gradient elution. The six fumonisins of FB1, FB2, FB3, HFB1, HFB2 and HFB3 were analyzed by tandem mass spectrometry using multiple reactions monitoring (MRM) mode. The isotope dilution method was applied for quantitative analysis. **Results** The six fumonisins showed good linearity with relative coefficients above 0.99. Limits of quantitation (LOQs) were in the range of 5.0-10 μg/kg. At the low, medium and high-spiked levels, the recoveries of fumonisins in three types of cereals were from 88.01% to 114.21%, with precision (RSD) of 0.72%-11.5%. **Conclusion** This method is accurate, sensitive and reproducible for the determination of masked fumonisins in cereals. It is suitable for the routine test in analytical chemistry laboratories for monitoring masked fumonisins levels in cereals.

Key words: Cereals; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; masked fumonisins; isotope dilution; alkaline hydrolysis

伏马菌素(fumonisin)是一组由轮状镰刀菌(*Fusarium verticillioides*)和多育镰刀菌(*Fusarium*

proliferatum)等镰刀菌产生的有毒次级代谢产物,以伏马菌素B族(Fumonisin B, FBs)最为常见。伏马菌素在世界范围内广泛分布,主要污染玉米、小麦等粮食作物,在大豆、坚果中也有分布。伏马菌素对多种动物产生肝肾毒性,可导致马脑白质软化症和猪肺水肿综合征,对啮齿动物肝脏和肾脏具有致癌性。流行病学调查显示,在高暴露人群中,伏马菌素与食道癌、原发性肝癌、神经管缺陷和心血管

收稿日期:2021-10-13

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1600304);国家自然科学基金(31801456)

作者简介:张烁 女 副研究员 研究方向为食品安全

E-mail:zhangshuo6789@sina.com

通信作者:周爽 女 研究员 研究方向为食品安全

E-mail:zhoush@cfsa.net.cn

疾病等疾病相关^[1-2]。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将伏马菌素归为2B类致癌物(可能的人类致癌物)^[3]。联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)设定了伏马菌素(FB1、FB2、FB3之和)的临时最大每日耐受摄入量为2 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{BW}$ ^[4];欧盟将伏马菌素(FB1、FB2、FB3之和或单独)的每日耐受摄入量定为2 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{BW}$ ^[5]。随着研究的深入,人们发现在农作物生长、贮存,食品加工过程中,游离的原型伏马菌素会与糖类、氨基酸、脂肪酸等小分子或淀粉、蛋白质等大分子物质发生共价或非共价结合,这类物质无法通过传统检测手段发现和定量,因此称为隐蔽型伏马菌素(modified or masked fumonisins)^[6]。文献数据表明,若考虑隐蔽型伏马菌素的贡献,总体伏马菌素水平将大幅增加^[7-9]。考虑到隐蔽型伏马菌素不可忽略的暴露贡献欧洲食品安全管理局(European Food Safety Authority, EFSA)建议在原型伏马菌素暴露量基础上增加60%来估算总暴露水平^[6]。2017年JECFA对伏马菌素进行了再评估,在报告中指出了隐蔽型伏马菌素使伏马菌素总暴露量被低估的问题^[10],2018年EFSA对制定伏马菌素及其隐蔽型健康指导值的适当性报告中也指出了隐蔽型伏马菌素暴露评估的问题,隐蔽型伏马菌素膳食暴露的风险被低估已成为国际公认的事实。但由于目前隐蔽型伏马菌素分析方法、毒理学和代谢机制等方面研究数据不足,阻碍了伏马菌素及其隐蔽型健康指导值的制定^[11]。

隐蔽型伏马菌素包括原型伏马菌素完全水解产物(Hydrolysed FBs, HFBs)或部分水解产物(Partially hydrolysed FBs, pHFBs)和与其他分子共价或非共价结合产物。多种类型的隐蔽型伏马毒素都可以通过碱水解反应转变为HFBs。因此,可以采用分别定量游离原型伏马菌素和水解型伏马菌素,通过计算二者之差间接获得各类型隐蔽型伏马菌素总量。但目前绝大多数隐蔽伏马毒素无商品化的标准品,现有报道多采用实验室碱水解制备水解型伏马毒素作为标准品对隐蔽型伏马菌素进行定量^[12-16]。但HFBs的实验室制备过程较为繁琐,对于没有产毒菌培养能力的实验室,需要大量购买原型伏马菌素标准品极其昂贵同位素内标,因此无法实现隐蔽型伏马菌素的常规检测,从而成为隐蔽性伏马菌素风险监测、评估的瓶颈。为了解决这一问题,本研究在DALL'ASTA和OLIVEIRA方法^[12-15]的基础上,舍弃了水解后HFB1和HFB2提

取过程,并将尚无商业化标准品及同位素的HFB3纳入目标物,建立了一种简单、准确、灵敏的方法,无需逐一制备纯化HFBs及其同位素内标,采用与样品相同的水解、净化流程即可获得含有一一对应同位素内标的HFB1、HFB2和HFB3定量曲线,克服上述瓶颈问题,为谷物中隐蔽型伏马菌素污染水平监测提供可靠方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(exvo-TQS,美国Waters公司)、高速离心机、高速粉碎机、筛网(0.5~1.0 mm)、涡旋混匀器、氮吹仪、恒温反应器、Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司)。

FB1、FB2、FB3购自RomerLabs,浓度均为50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,¹³C₃₄-FB1、¹³C₃₄-FB2、¹³C₃₄-FB3购自RomerLabs浓度分别为25、25、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,乙腈、甲醇、甲酸均为LC-MS级(Fisher公司),氢氧化钠(>95%),氨水(23%),Oasis MAX 60 mg固相萃取柱(美国Waters公司)

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确吸取适量FB1、FB2、FB3,用去离子水稀释并定容后混匀,制成浓度分别为10、10、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液。分别准确吸取适量¹³C₃₄-FB1、¹³C₃₄-FB2、¹³C₃₄-FB3同位素内标溶液用去离子水稀释并定容后混匀,制成浓度分别为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标储备液。通过逐级稀释制备混合标准使用液适量及同位素内标混合使用液,准确吸取准混合使用液适量及同位素内标混合使用液用初始流动相定容即得0.1~200 ng/mL 浓度范围的系列原型伏马菌素FB1、FB2、FB3标准工作液,内标浓度为1 ng/mL ,临用现配。系列水解型伏马菌素HFB1、HFB2、HFB3标准工作液配制方法为:分别准确吸取适量FB1、FB2、FB3混合标准储备液,分别准确吸取适量¹³C₃₄-FB1、¹³C₃₄-FB2、¹³C₃₄-FB3同位素内标溶液,分别加入2 mL浓度为2.5 mol/L氢氧化钠水溶液,在70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热反应1 h,经MAX SPE柱净化后,氮气吹干洗脱溶剂,1 mL初始流动相溶解得0.1~200 ng/mL 浓度范围的系列原型伏马菌素HFB1、HFB2、HFB3标准工作液,内标¹³C₂₂-HFB1、¹³C₂₂-HFB2、¹³C₂₂-HFB3浓度为1 ng/mL ,含量按伏马毒素当量计,临用现配。

1.2.2 样品制备

玉米粉、大米、小麦粉等谷物样品经粉碎后,充分混匀。准确称取5 g(精确至0.01 g)样品粉末于

50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈/水/甲酸(75/24/1)提取液,震荡提取 30 min,超声提取 30 min。取上清液 1 mL 15 000 r/min 离心 10 min 后,取上清液稀释 4 倍,4 °C 下,再次 15 000 r/min 离心 15 min。取 180 μ L 上清液,加入 20 μ L 稳定同位素混合内标。用于检测原型伏马菌素。

上述稀释前上清液,取 250 μ L,加入 80 μ L 稳定同位素混合内标,加入 2 mL 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液,振荡混匀后,70 °C 水浴中反应 1 h,反应完全后冷却至室温,经 MAX 柱净化(将全部反应液上样于平衡好的 Oasis MAX 60 mg 小柱,经 3 mL 新配 2% 氨水淋洗,3 mL 1% 甲酸甲醇洗脱)后,氮气吹干洗脱溶液,1 mL 初始流动相复溶,待测。用于检测水解型伏马菌素。

1.2.3 仪器条件

液相色谱条件: Waters CORTEX C18(10 mm \times 4.6 mm,5 μ m),柱温 40 °C,进样体积 5 μ L。流动相为 0.2% 甲酸水溶液(A)-0.2% 甲酸甲醇(B),流速 0.4 mL/min。梯度洗脱程序: 0~6 min,10%~90%B;6~8 min,90%B;8~8.1 min,90%B~10%B;8.1~10 min,10%B。

质谱条件: 采用电喷雾离子源正离子模式(ESI+);毛细管电压(2.5 kV);离子源温度 150 °C;去溶剂温度 500 °C;脱溶剂气流速为 800 L/h;多反应监测模式(MRM);优化后的母离子、子离子质谱参数见表 1。

表 1 原型伏马菌素,水解型伏马毒素及其同位素内标质谱参数

Table 1 MS parameters of fumonisins, hydrolyzed fumonisins and their ¹³C-isotope labeled internal standards

目标物	母离子	定量离子/定性离子	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
FB1	722.3	352.3/334.3	80	40,34
FB2	706.3	336.3/318.4	80	34,38
FB3	706.3	336.3/318.4	20	32,36
¹³ C ₃₄ -FB1	756.3	356.4/738.5	50	43,56
¹³ C ₃₄ -FB2	740.4	358.3/722.4	50	53,42
¹³ C ₃₄ -FB3	740.4	358.3/376.4	70	53,47
HFB1	406.3	352.3/370.4	10	22,18
HFB2	390.3	336.2/354.3	10	28,22
HFB3	390.3	336.2/354.3	10	28,22
¹³ C ₂₂ -HFB1	428.3	374.3/392.3	10	20,20
¹³ C ₂₂ -HFB2	412.3	356.3/376.3	10	28,22
¹³ C ₂₂ -HFB3	412.3	358.3/376.3	10	28,22

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化选择

在待测目标物中,FB2 和 FB3 是同分异构体,且具有相同的离子对;HFB2 和 HFB 3 也是同分异

构体,且具有相同的离子对;为了使目标化合物在一支色谱柱实现分离,避免相互干扰,需要优化流动相梯度实现基线分离。本研究考察了两种色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 mm \times 100 mm,1.7 μ m)和 CORTECS C18(2.1 mm \times 100 mm,1.6 μ m)分别在 0.1% 甲酸水-乙腈、0.1% 甲酸水-甲醇两种流动相体系中的分离效果。结果表明, CORTECS C18(2.1 mm \times 100 mm,1.6 μ m)在 0.1% 甲酸水-甲醇系统中能使所有待测物具有更高响应,并使 FB2 与 FB3、HFB2 与 HFB3 实现基线分离,但稍有拖尾现象。因此在 CORTECS C18(2.1 mm \times 100 mm,1.6 μ m),0.1% 甲酸水-甲醇体系流动相基础上继续优化梯度,并提高甲酸含量,在 0.2% 甲酸水-0.2% 甲酸甲醇体系流动相中获得对称峰型和稳定响应。最终确定 1.2.3 中的液相色谱条件。FB1、FB2 和 FB3、HFB1、HFB2 和 HFB3 及相应稳定同位素内标的提取离子色谱图如图 1 所示。

2.2 伏马菌素水解条件选择

本方法的基本原理是使隐蔽型伏马菌素与原型伏马菌素全部转化为水解型伏马菌素,根据二者之差计算隐蔽型伏马菌素含量。因此,保证水解完全是计算准确的关键。本研究考察了不同条件的水解效果,分别在不同温度(20 °C、50 °C、70 °C)观察不同反应时间(1、5、10、20 min),分别水解 1.0 μ g/g 反应物 FBs,生成产物 HFBs 峰面积百分比,其反应过程如表 2 所示。70 °C 水浴中反应 10 min 即可实现 FBs 全部转化为 HFBs。在实际检测中,考虑到样品基质和浓度变化等因素,将水解反应条件定为 70 °C 水浴中反应 1 h。

2.3 样品前处理方法的优化

研磨过筛后的谷物样品经进一步混匀后,进行混合溶剂提取。该提取液一部分用于直接检测原型伏马菌素,另一部分加入进行碱水解,使隐蔽型伏马菌素与原型伏马菌素全部转化为水解型伏马菌素,最终计算隐蔽型伏马菌素含量。现有方法大多采用 DALL'ASTA 等^[12]的策略,即水解后将水解型伏马菌素用乙酸乙酯萃取,浓缩,再复溶进行检测。该过程需要使用较大体积乙酸乙酯多次萃取合并溶剂,并蒸干全部溶剂,操作繁琐,且需要消耗大量的试剂和时间。本方法利用离子交换原理,利用离子交换固相萃取柱兼具对化合物酸碱性极性和选择性的特点,通过调节溶剂 pH 值和极性,选择性富集水解型伏马菌素。与乙酸乙酯策略相比,更利于样品批处理,节约溶剂和时间。本方法对 HLB、MCX 和 MAX 三种 SPE 柱进行了比较。结果表明(图 2),MAX 净化效果最佳,水解反应生成的

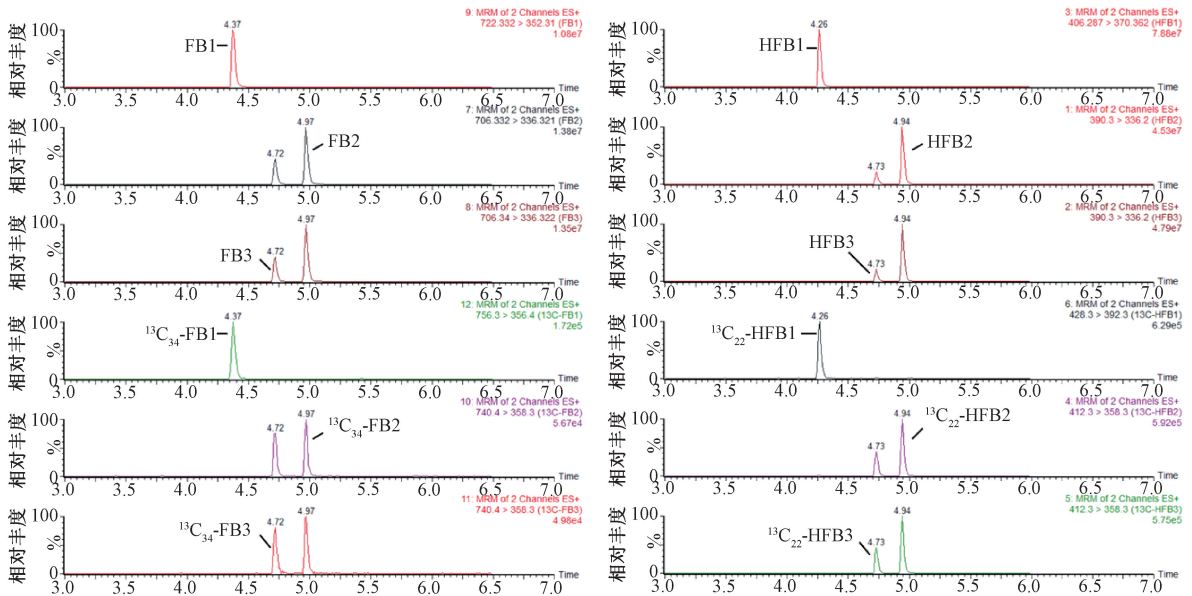


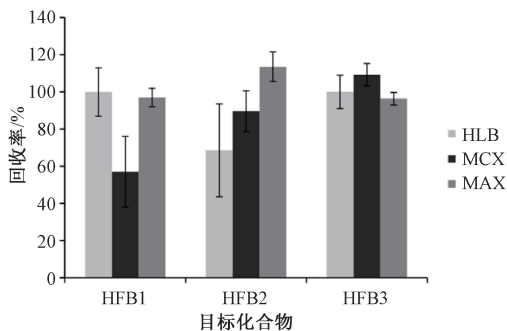
图1 样品提取离子色谱图

Figure 1 Chromatograms of extracted ions of a cereal sample

表2 不同反应时间、温度条件下水解型伏马菌素峰面积百分比

Table 2 Percentage of hydrolyzed fumonisin peak area under different reaction time and temperature

时间/min	HFB1/%			HFB2/%			HFB3/%		
	20 °C	50 °C	70 °C	20 °C	50 °C	70 °C	20 °C	50 °C	70 °C
1	3.08	39.5	60.7	1.1	10.6	22.6	0.3	9.6	17.3
5	26.6	92.5	99.5	11.4	51.7	92.4	4.6	65.8	92.4
10	95.8	97.4	100.0	20.8	67.6	99.9	45.9	80.8	100.0
20	99.8	100.0	100.0	34.5	97.1	100.0	69.1	93.1	100.0

图2 不同纯化方法水解型伏马菌素的回收率($n=3$)Figure 2 Recoveries of hydrolyzed fumonisins under different cleanup methods ($n=3$)

大量离子化杂质,在碱平衡的强阴离子交换柱没有保留,在淋洗过程中被去除,而失去酸性基团的HFBs极性变小被SPE柱保留,可经1%甲酸甲醇洗脱富集。

2.4 线性范围、检出限、定量限和基质效应

在各目标化合物的线性范围内,6种目标物线性关系良好, $r>0.99$ 。分别向空白玉米粉、小麦粉、大米样品中添加不同浓度的FB1、FB2和FB3标准溶液,按1.2.2前处理方法分别进行原型伏马菌素和水解型伏马菌素的测定。以3倍信噪比($S/N=3$)时相应的加标量为方法的检出限,以10倍信噪比(S/N

$=10$)时相应的加标量为方法的检出限为定量限,结果见表3。三种伏马菌素的检出限之和远低于国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)和欧盟法规限量值($200\sim 2\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$)^[15-16],可以满足日常监测需要。实际样品检测中,基质效应(Matrix effect, ME)是样品基质与待测物在质谱离子源离子化时产生的竞争现象。这种竞争可导致待测物响应的下降或升高。本研究采用在提取液中加入同位素内标法评估基质效应,同位素内标在基质溶液与在溶剂中的响应峰面积比值越接近于1,说明基质效应越小;反之,基质越严重。对于原型伏马菌素,比较相同浓度下 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB1、 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB2、 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB3混合标准溶液于提取液添加内标相应峰面积即可。而对于水解型伏马菌素,需要将相同浓度 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB1、 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB2、 $^{13}\text{C}_{34}$ -FB3混合标准溶液和提取液按1.2.2方法进行水解,均转化为 $^{13}\text{C}_{22}$ -HFB1、 $^{13}\text{C}_{22}$ -HFB2、 $^{13}\text{C}_{22}$ -HFB3之后进行比较。表3结果表明,FBs基质效应在87.7%~137.6%之间,说明提取液直接稀释法简单、快速,但没有去除基质杂质,基质效应显著。HFBs基质效应为90.8%~105.8%,与FBs前处理过程相比,增加了离子交换型固相萃取净化过程,有效去除了杂质,基质效应较小。综合考虑,本方法采用同位素稀释内标

表 3 6 种伏马毒素在不同基质中的相关系数、检出限、定量限和基质效应

Table 3 Linearity, LODs, LOQs and matrix effects of 6 fumonisins in different cereal matrices

化合物	相关系数 (<i>r</i>)	玉米粉			小麦粉			大米		
		LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ME/%	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ME/%	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ME/%
FB1	0.998 4	1.6	5.0	114.5	3.2	10.0	96.2	3.2	10.0	92.8
FB2	0.999 1	1.6	5.0	128.8	3.2	10.0	96.4	3.2	10.0	87.7
FB3	0.993 5	1.6	5.0	137.6	3.2	10.0	90.3	3.2	10.0	94.4
HFB1	0.999 6	1.6	5.0	103.7	3.2	10.0	99.0	3.2	10.0	105.8
HFB2	0.998 7	1.6	5.0	97.2	3.2	10.0	103.6	3.2	10.0	101.9
HFB3	0.992 0	1.6	5.0	96.5	3.2	10.0	102.7	3.2	10.0	90.8

法,消除基质效应对定量准确性,以保证结果准确可靠。

2.5 准确度和精密度

分别选取空白的玉米粉、小麦粉、大米粉作为考察对象,加入低、中、高 3 个浓度水平的 FB1、

FB2、FB3 混合标准溶液,进行样品前处理和碱水解反应。检测每个加标水平 6 次平行试验,加标浓度、回收率和精密度见表 4,加标回收率在 88.01%~114.21% 之间,相对标准偏差为 0.72%~11.5%。

表 4 三种不同基质中伏马毒素的回收率和精密度($n=6$)

Table 4 Recoveries and precision of fumonisins in 3 different cereal matrices ($n=6$)

化合物	加标水平 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	玉米粉		小麦粉		大米	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
FB1	50	98.51	1.91	104.96	3.43	100.87	6.78
	100	106.96	0.72	99.83	2.54	97.60	7.50
	1 000	102.32	4.32	108.64	3.87	110.79	9.42
FB2	50	94.75	6.21	100.24	1.75	96.85	6.22
	100	110.29	3.29	103.51	4.56	96.42	5.02
	1 000	108.47	8.11	103.60	3.71	95.73	8.39
FB3	25	94.55	6.63	93.75	7.75	99.51	8.32
	50	108.96	6.75	95.69	8.43	105.51	10.77
	100	110.34	11.23	107.37	10.01	97.92	9.13
HFB1	50	97.42	8.21	110.38	4.45	95.27	6.33
	100	106.30	11.49	97.85	3.44	102.72	7.42
	1 000	89.77	9.51	91.68	8.60	96.66	3.11
HFB2	50	92.28	7.55	114.21	7.55	100.32	5.70
	100	96.53	8.32	91.92	3.97	98.59	9.08
	1 000	90.72	9.64	89.28	10.24	93.64	7.19
HFB3	25	96.23	11.36	104.32	2.39	95.44	10.02
	50	105.20	5.08	91.91	6.03	98.51	5.48
	100	88.01	9.67	102.40	9.70	98.68	8.96

2.6 实际样品检测

采用该方法对 10 份玉米粉、小麦粉、大米进行检测,玉米粉中的 2 个样品由实验室培育的特定菌株污染玉米制备。结果显示,除大米样品外,小麦和玉米样品中都存在不同程度的伏马菌素污染,且 HFBs 含量均大于 FBs 含量,因此污染样品中均含有隐蔽型伏马菌素,且隐蔽型伏马菌素占伏马菌素总量的百分比为 24.5%~42.8%。由此可见,隐蔽型伏马菌素普遍伴随原型伏马菌素出现,且占有相当比例。若仅检测出的 FBs 水平,可能导致实际污染水平被低估。此外,在实际样品中,FB3 及其隐蔽型也广泛存在,且占有一定比例。而以往检测方法中鲜有涉及,这是由于 HFB3 及其同位素内标尚未商

品化造成的。通过本研究建立的方法,能够解决这一瓶颈,实现隐蔽型 FB3 的定量。

3 小结

本研究采用碱水解后 MAX 固相萃取柱净化的方法制备 HFBs 标准曲线,取代溶剂萃取流程,节省时间。本方法无需逐个制备、纯化、浓缩水解型伏马菌素及其同位素内标,标准曲线与样品提取液按相同方法批量处理即可实现 FB1、FB2、FB3 三种伏马菌素及其隐蔽型的定量,克服了水解型伏马菌素及其同位素标准品无法商业化获得的瓶颈,并通过一一对应的同位素内标克服基质效应。本方法准确、可靠,解决了隐蔽型伏马菌素检测的难题,可满

表5 实际谷物样品中各类伏马菌素平均含量

Table 5 Contents of Fumonisin in cereal samples

样品类别	样品数	FB1 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	FB2 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	FB3 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HFB1 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HFB2 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HFB3 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	隐蔽型伏马菌 素总量 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	隐蔽型伏马菌 素总量占伏马菌 素总量百分比/%
玉米粉	2	56.5	13.3	5.3	101.1	22.4	7.9	56.3	42.8
染毒玉米粉	2	1 846.3	596.6	204.7	2 869.5	1 029.0	310.1	1 561.0	37.1
小麦粉	3	26.4	3.5	ND	31.3	4.6	3.7	9.7	24.5
大米	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—

注:ND表示含量低于检出限;—为对于含量范围低于检出限的数据无法计算百分含量

足常规实验室日常检测的需求,对更加准确地监测伏马菌素的污染水平,评估其暴露风险具有较为重要的意义。

参考文献

- [1] DEGEN G H. Highlight report: Metabolism and toxicity by fumonisins [J]. Archives of Toxicology, 2015, 89 (12): 2477-2478.
- [2] WENTZEL J F, LOMBARD M J, PLESSIS L H, et al. Evaluation of the cytotoxic properties, gene expression profiles and secondary signalling responses of cultured cells exposed to fumonisin B1, deoxynivalenol and Zearalenone mycotoxins [J]. Archives of Toxicology, 2017, 91 (5): 2265-2282.
- [3] International Agency for Research on Cancer (IARC). Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene [M]. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2002.
- [4] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene [M]. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2002.
- [5] World Health Organization (WHO). Safety evaluation of certain mycotoxins in food / prepared by the fifty-sixth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) [R]. 2013.
- [6] European Commission (EC). Updated opinion of the scientific committee on food on fumonisin B1, B2 and B3 [R]. 2003.
- [7] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risks for human and animal health related to the presence of modified forms of certain mycotoxins in food and feed [J]. EFSA Journal, 2014, 12 (12): 3916.
- [8] BRYLA M, WAŚ KIEWICZ A, PODOLSKA G, et al. Occurrence of 26 mycotoxins in the grain of cereals cultivated in Poland [J]. Toxins, 2016, 8 (6): 160.
- [9] FALAVIGNA C, CIRLINI M, GALAVERNA G, et al. Masked fumonisins in processed food: Co-occurrence of hidden and bound forms and their stability under digestive conditions [J]. World Mycotoxin Journal, 2012, 5 (3): 325-334.
- [10] HU L, LIU H W, YANG J, et al. Free and hidden fumonisins in raw maize and maize-based products from China [J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2019, 12 (2): 90-96.
- [11] Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization. Evaluation of certain contaminants in food [J]. World Health Organization technical report series (1002): 1-106.
- [12] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Knutsen H K, Barregard L, et al. Appropriateness to set a group health-based guidance value for fumonisins and their modified forms [J]. EFSA Journal, 2018, 16 (2): e05172.
- [13] DALL'ASTA C, GALAVERNA G, AURELI G, et al. A LC/MS/MS method for the simultaneous quantification of free and masked fumonisins in maize and maize-based products [J]. World Mycotoxin Journal, 2008, 1 (3): 237-246.
- [14] OLIVEIRA M S, DIEL A C L, RAUBER R H, et al. Free and hidden fumonisins in Brazilian raw maize samples [J]. Food Control, 2015, 53: 217-221.
- [15] ANDRADE P D, DANTAS R R, DE MOURA-ALVES T L D S, et al. Determination of multi-mycotoxins in cereals and of total fumonisins in maize products using isotope labeled internal standard and liquid chromatography/tandem mass spectrometry with positive ionization [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1490: 138-147.
- [16] Codex Alimentarius Commission (CAC). Proposed draft maximum levels for fumonisins in maize and in maize products and associated sampling plans [EB/OL]. (201-04-04) [2021-09-27] https://codexindonesia.bsn.go.id/uploads/download/cf08_09e.pdf.
- [17] European Commission (EC). B Commission regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs [S]. 2006.