

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250224003

引用格式: 胡世龙, 史亦, 沈广辉, 等. 粮食中修饰型镰刀菌毒素污染风险研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 113-119.

HU SL, SHI Y, SHEN GH, *et al.* Research progress on contamination risks of modified *Fusarium* toxins in grain [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 113-119. (in Chinese with English abstract).

# 粮食中修饰型镰刀菌毒素污染风险研究进展

胡世龙<sup>1,2</sup>, 史亦<sup>2</sup>, 沈广辉<sup>1,2</sup>, 刘馨<sup>1,2\*</sup>, 徐剑宏<sup>1,2</sup>

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013;

2. 江苏省农业科学院农产品质量与安全营养研究所, 南京 210014)

**摘要:** 镰刀菌毒素是产毒镰刀菌侵染粮食作物时产生的有毒有害次级代谢产物, 其污染威胁主粮安全和人民生命健康。近年来, 随着毒素研究的深入和检测技术的迭代更新, 风险监测过程中发现, 原型毒素可在加工过程、动植物及微生物体内通过化学或生物方式改变结构及生化属性, 而不能被常规检测识别, 称为修饰型毒素。修饰型毒素可以通过食物链传导, 在动物机体释放原型毒素。本文综述了粮食作物中修饰型镰刀菌毒素的修饰类型、污染自然发生及毒理学等研究进展, 以期对镰刀菌毒素污染风险的全面评估及防控策略的研发提供参考。

**关键词:** 粮食; 产毒镰刀菌; 镰刀菌毒素污染; 修饰型真菌毒素; 风险评估

## Research progress on contamination risks of modified *Fusarium* toxins in grain

HU Shi-Long<sup>1,2</sup>, SHI Yi<sup>2</sup>, SHEN Guang-Hui<sup>1,2</sup>, LIU Xin<sup>1,2\*</sup>, XU Jian-Hong<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

**ABSTRACT:** *Fusarium* toxins are toxic and harmful secondary metabolites produced by toxigenic *Fusarium* spp. during infection in grains. Contamination with *Fusarium* toxins threatens the safety of staple grains and animal health. In recent years, with the deepening of toxin research and the development of detection technologies, modified mycotoxins with changed chemical structures and biochemical properties have been detected. These modified mycotoxins are produced during processing, or through chemical or biological reactions in plants, animals or microorganisms, and could not be identified by conventional detection. Modified toxins can be transduced through the food chain and release free toxins after animal consumption. This article reviewed the recent research progress of modified *Fusarium* toxins, including the modification types, natural occurrence, toxicology, which would provide references for the comprehensive assessment of the contamination risk of *Fusarium* toxins in grains and control

收稿日期: 2025-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(32402257); 江苏省农业自主创新资金项目(CX(23)1002); 江苏省大型科学仪器开放共享自主研究课题项目(GX(24)1001)

第一作者: 胡世龙(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为粮食真菌毒素污染风险。E-mail: hushilong1206@163.com

\*通信作者: 刘馨(1985—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为粮食真菌毒素污染风险评估与防控。E-mail: xinliu@jaas.ac.cn

strategies development.

**KEY WORDS:** grain; toxigenic *Fusarium*; *Fusarium* toxin contamination; modified mycotoxins; risk assessment

## 0 引言

镰刀菌毒素是镰刀菌属(*Fusarium*)真菌侵染粮食作物时产生的一类低分子量次生代谢产物(secondary metabolites, SM)。镰刀菌毒素可污染小麦、玉米、水稻、燕麦等多种粮食作物,在粮食作物的种植、收获、运输及储存<sup>[1]</sup>等各环节均有发生。据联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization, FAO)的统计,全球约 20%的粮食受到真菌毒素的污染,且存在多毒素污染的现象<sup>[2]</sup>。其中,脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)及 B 族伏马毒素(B-type fumonisins, FBs)在粮食作物中的污染最为普遍。毒理学研究结果显示<sup>[3]</sup>,这些镰刀菌毒素具有细胞、胚胎及致畸等毒性。鉴于镰刀菌毒素污染给粮食安全和人及动物健康造成的威胁,多国与地区规定了针对 DON、ZEN 等毒素种类的限量标准<sup>[4-5]</sup>,并对粮食作物及其制品中主要镰刀菌毒素类型的污染风险进行了持续的风险监测与评估。

近年来随着毒素研究的深入和检测技术的迭代更新<sup>[6]</sup>,监测过程中发现,粮食中存在修饰型真菌毒素与原型真菌毒素联合污染的现象。本文将围绕粮食作物中的修饰型镰刀菌毒素,从修饰类型、污染的自然发生及毒理学研究等方面综述近年来的研究进展,以期对粮食作物镰刀菌毒素污染风险的全面评估及防控策略提供参考。

## 1 修饰型镰刀菌毒素的概念

原型毒素可以自由态存在于粮食原料及其加工制品中,也可在加工过程、动植物及微生物体内通过化学或生物方式改变毒素的结构及生化属性。在 RYCHLIK 等提出修饰型毒素之前,结合型毒素(bound mycotoxins)、隐藏型毒素(hidden mycotoxins)及隐蔽型毒素(masked mycotoxins)等概念都曾被用于定义上述发生修饰的真菌毒素。隐蔽型毒素的概念是在上世纪 80 年代中期提出的。检测人员发现,基质中检出毒素的含量和实际含量有较大差异。毒素的毒理效应可以归因于某些未能检出的毒素形态,如基质共轭态毒素。这些在化学结构、极性、水溶性和分子量等方面发生变化的毒素代谢物目前统一定名为修饰型毒素。修饰型真菌毒素的概念最早在 2014 年由 RYCHLIK 等<sup>[7]</sup>提出,指真菌毒素的化学结构受化学或生物修饰发生改变,从而不能在常规筛查中被检出。依据 RYCHLIK 等的定义,毒素被分为原型毒素、基质结合态毒素(matrix-associated mycotoxins)及修饰型毒素<sup>[7]</sup>。

原型镰刀菌毒素包括所有未发生修饰的镰刀菌毒素

种类,如 DON、雪腐镰刀菌毒素(nivalenol, NIV)、ZEN 和 FBs。此外, DON 的乙酰化衍生物 3Ac-DON 及 15Ac-DON、NIV 的乙酰化衍生物 4Ac-NIV 等在镰刀菌菌体内通过生物合成完成乙酰化修饰反应的毒素种类,通常仍将其归为原型毒素。基质结合态毒素是指毒素与基质大分子化合物(如植物中的蛋白质、淀粉、脂质等)通过共价键或非共价键结合的形式发生结合。非共价键结合的基质结合态毒素也可称为物理包埋,指由氢键、离子键等非共价键介导与毒素结合。FBs 有多种物理包埋的基质结合态,可通过水解反应将原型毒素释放<sup>[8]</sup>。镰刀菌毒素也有多种共价键结合态。SHIER 等最早发现 FBs 的共价键结合态,将 FBs 标记放射性同位素后,在加工过程中,FBs 的三羧酸侧链能够与多糖和蛋白质发生共价结合,从而形成基质结合态的 FBs<sup>[9]</sup>。ZACHARIASOVA 等<sup>[10]</sup>报道 DON 可以通过与基质中多糖共价结合,形成基质结合态。修饰型镰刀菌毒素则指原型镰刀菌毒素的化学结构受到外源修饰发生改变,其修饰类型主要包括化学修饰、生物修饰等。

## 2 镰刀菌毒素的修饰类型

### 2.1 化学修饰

镰刀菌毒素的化学修饰类型主要包括热反应和非热反应。热反应修饰指谷物加工过程中的烘焙、烘烤、油炸和挤压等热反应改变毒素化学结构。玉米制品易受到 FBs 的污染,加工过程中的加热反应可以促使 FBs 与基质中还原糖等小分子结合,导致 FBs 的检出量降低,低估了其污染风险。液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)分析了玉米制品加工过程中游离态和水解后 FBs 的含量,发现水解后 FBs 含量显著大于游离态的 FBs 的含量;加工产品中总 FBs 的含量是游离态 FBs 的 1.1~2.3 倍,结合态占比显著上升;面食加工过程中的高温、高湿、长时间比临时挤压更容易促进 FBs 结合态的形成,结合态增加 2.6~5.5 倍。FB<sub>1</sub> 在热加工过程中会与还原糖发生美拉德反应,先形成 N-(1-脱氧-D-果糖-1-基)-FB<sub>1</sub> [N-(1-deoxy-D-fructosyl) fumonisin B<sub>1</sub>, NDF-FB<sub>1</sub>], 该中间产物不稳定,随后进一步转化成 N-(羧甲基)-FB<sub>1</sub> [N-(carboxymethyl) fumonisin B<sub>1</sub>, NCM-FB<sub>1</sub>]<sup>[11]</sup>。SEEFELDER 等<sup>[12]</sup>报道在加工玉米制品样品中检测到上述热反应修饰物 NCM-FB<sub>1</sub>。

去环氧化 DON (nor-DON A/B/C/D/E/F)和去环氧化 NIV (nor-NIV A/B/C)是单端孢霉烯族毒素 DON 或 NIV 在加工过程中的热降解产物<sup>[13]</sup>。在燕麦饼干烘焙过程中,高温加热使得 DON 的衍生物 DOM-1、isoDON 和 NorDONs、

ZEN 的硫化代谢物  $\alpha$ -ZEL-14-S、 $\beta$ -ZEL-14-S 积累, 这些衍生物在样品中的含量遵循不同的动力学变化规律, 随着烘焙温度和时间变化特异出现。结合上述演变规律, 研究人员建议将燕麦饼干的烘焙工艺进行优化, 温度为 175 °C, 烘焙时间为 25 min, 以平衡加工食品的安全性与可食用性<sup>[14]</sup>。高温食品加工过程(如烘焙)可以将 T-2 和 HT-2 毒素通过共价结合的形式与淀粉等基质结合形成多种结合态毒素, 显著降低 T-2 和 HT-2 毒素的毒性残留; 模拟实验结果表明, T-2 毒素可与淀粉的简化模型化学物 1-O-甲基- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷发生模拟结合<sup>[15]</sup>。加工过程中, 除了烘焙工艺中的高温处理外, 麦芽生产过程中谷物发芽阶段, DON 的葡萄糖苷修饰物 D3G 的含量也会随着时间增加, 达到起始浓度的 8 倍; 面团发酵阶段也可以促进 D3G 浓度的小幅增加。

在饲料加工过程中, DON 在无添加剂时稳定性较高, 使用亚硫酸氢钠处理可以有效降低 DON 含量。在这一非热化过程中, DON 可被修饰转化为其磺酸盐修饰态<sup>[16]</sup>。此外, 值得一提的是, 一些修饰型镰刀菌毒素, 如水解  $FB_1$  (hydrolyzed  $FB_1$ , HFB<sub>1</sub>), 可以根据其修饰阶段不同被归入不同类别。玉米粉中的 HFB<sub>1</sub> 在传统的碱性蒸煮工艺中形成, 归为化学修饰范畴<sup>[11]</sup>; 而仔猪食用了含  $FB_1$  的饲料, 在肠道中被代谢为 HFB<sub>1</sub>, 则将其归类为生物修饰<sup>[17]</sup>。

## 2.2 生物修饰

镰刀菌毒素的生物修饰分为官能化和共轭两种形式。官能化主要是指毒素与植物 I 相代谢物(酶催化反应及氧化、水解和还原等非生物降解过程中的代谢物)发生结合, 形成修饰态毒素。黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (aflatoxin B<sub>1</sub>, AFB<sub>1</sub>) 与植物组织的核糖核酸发生共价反应, 形成官能化修饰态毒素 AFB<sub>1</sub>-8,9-外环氧化物(AFB<sub>1</sub>-exo-8,9-epoxide)<sup>[18]</sup>, 目前鲜见镰刀菌毒素的官能化修饰的报道。

共轭是指镰刀菌毒素与植物、真菌、动物等生物体内的 II 相代谢物结合。镰刀菌毒素在植物中与其代谢物结合, 形成多种共轭态结合物。有学者将毒素与植物代谢物发生结合的形态特定称为隐蔽型毒素<sup>[7,19]</sup>。目前隐蔽型毒素这个定义已经因其不够全面科学, 而被修饰型毒素替换。植物在体内通过与小分子有机化学物共轭或水解、氧化还原、改变极性等方式改变毒素的化学结构的方式, 便于将毒素封隔在植物液泡或质外体等细胞器, 可以有效降低毒素对植物细胞与组织的毒性<sup>[20]</sup>。植物解毒活性的高低主要依赖植物解毒酶的活性及其与毒素的物理接触程度<sup>[21]</sup>。

镰刀菌毒素在植物中的修饰形式有多种, 如 DON、ZEN、NIV、T-2 毒素和 HT-2 毒素可与植物中的葡萄糖苷结合, 形成葡萄糖苷结合态, 如 D3G、ZEN 的葡萄糖苷修饰物 ZEN14G (ZEN-14-glucoside)、NIV 的葡萄糖苷修饰物 NIV14G (NIV-14-glucoside) 或 T-2/HT-2 毒素的葡萄糖苷修饰物 T-2/HT-23G (T2/HT-2-3-glucoside)<sup>[22-24]</sup>。

DON、NIV 等单端孢霉烯族毒素对植物细胞具有植物

毒性, 而 D3G 的植物毒性低于 DON。因此, D3G 等葡萄糖苷修饰态在植物组织中的形成也被认为是一种植物应对镰刀菌毒素毒害的解毒机制。SASANYA 等<sup>[25]</sup>检测镰刀菌感染后的硬红春麦, 植物组织内 D3G 的含量超过游离态的 DON 含量, 并表现出较强的糖基化酶活性。这种解毒机制在于毒素与葡萄糖苷等的结合作用限制了其毒性基团与靶细胞成分之间的相互作用, 从而降低了毒素的毒性。此外, 糖苷化等结合可以改变毒素的分子极性, 更有利于其与膜结合转运蛋白的结合, 便于植物细胞将毒素分子从细胞质中排出。随后, 这些结合态毒素会被储存在植物液泡或质外体中, 或者与细胞壁相结合, 这种物理隔离有助于降低毒性<sup>[26-30]</sup>。D3G 的转化受 DON 起始污染浓度及植物对镰刀菌感染抗性的影响。研究发现, 植物组织中 DON 的浓度达到一定的阈值之前, DON 向 D3G 转化效率较高; 当 DON 浓度过高时, DON 向 D3G 的转化效率降低。这表明植物在 DON 污染水平高的条件下, 将 DON 糖苷化的能力受限, 向 D3G 的转化量减少。在赤霉病抗性较高的小麦品种中, 镰刀菌感染程度较低, 小麦籽粒中积累的 DON 浓度较低, 在这样的情况下, 植物将 DON 转化为 D3G 的效率会更高。

在植物体内, DON 等单端孢霉烯族毒素糖苷化的程度主要依赖植物糖苷转移酶的活性, 该酶可以结合外源葡萄糖分子并将其转移结合至 DON 的 C3 位的醇羟基上。一类古老的小麦栽培种斯卑尔脱小麦中植物糖苷转移酶活性最高, 因此, DON 向 D3G 转化率最高。小麦、大麦中 DON 向 D3G 的转化率也较高, 玉米和黑麦中转化率则相对低, 燕麦中未检测到 D3G 的形成。此外, DON 的糖苷化过程在种子萌发过程中最为活跃, 种子等组织中高浓度葡萄糖有助于 D3G 的形成<sup>[27]</sup>。LI 等<sup>[22]</sup>报道在小麦中过表达催化 DON 转化为 D3G 的 UDP-葡萄糖苷转移酶编码基因, 可以有效加快 DON 向 D3G 的转化, 提升小麦对 DON 的脱毒能力及对抵御镰刀菌感染的抗性。

除了转化为糖苷化衍生物, DON 还会在小麦中转化为硫酸盐结合态, 形成 D3S 和 D15S 等硫酸盐衍生物<sup>[31]</sup>。D3S 和 D15S 可以在人工接种禾谷镰刀菌 (*Fusarium graminearum*) 孢子悬浮液及 DON 毒素原液的小麦植株中检测到, 上述硫酸盐衍生物和糖苷化衍生物类似, 也是植物解毒的一种机制, D15S 表现出对植物核糖体活性的中度抑制作用, 而 D3S 则不再抑制蛋白质合成。DON 向硫酸化衍生物的转化可能是通过植物磺基转移酶催化, 将 DON 的羟基位点 C-3 和 C-15 位与硫酸基团结合。

部分酵母、细菌及丝状真菌等微生物也可以通过自身防御机制及酶活性在体内改变镰刀菌毒素的化学结构, 对毒素进行修饰。酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 可将 ZEN 代谢转化成  $\alpha$ -玉米赤霉烯醇 ( $\alpha$ -zearalenol,  $\alpha$ -ZEL)、 $\beta$ -玉米赤霉烯醇 ( $\beta$ -zearalenol,  $\beta$ -ZEL)、ZEN-14G 和 ZEN-16G<sup>[32]</sup>。毛单囊菌属 *Trichomonascus* 可通过糖基化、

乙酰化、酯解等多种反应对 T-2 毒素进行生物转化,如加糖苷键后形成 T-2- $\alpha$ -葡萄糖苷(T-2- $\alpha$ -glucoside)、通过乙酰转移酶作用生成 3-乙酰基-T-2 毒素(3-acetyl T-2 toxin)及通过异戊酰酯酶水解 C-8 异戊酰基团生成新茄镰孢菌醇(neosolaniol)<sup>[33]</sup>。上述微生物转化反应通过修饰 T-2 毒素的 C-3 羟基位点降低其毒性,属于微生物的解毒策略。PLASENCIA 等<sup>[34]</sup>报道禾谷镰刀菌(*Fusarium graminearum*)、木贼镰刀菌(*Fusarium equiseti*)等可将 ZEN 转化为硫酸盐形式 ZEN4S (zearealenone-4-sulfate)。伏马毒素产毒菌轮枝镰刀菌(*Fusarium verticillioides*)培养物中可检测到多种 FBs 的酰胺基态,FB<sub>1</sub> 可被转化为 O-酰胺态异构体及 3 种 N-酰胺态结合物(N-linoleoyl-FB<sub>1</sub>, N-palmitoyl-FB<sub>1</sub> 和 N-oleoyl-FB<sub>1</sub>)<sup>[35]</sup>。除了生物转化外,镰刀菌毒素可以通过与微生物机制或培养基成分结合形成结合物,从而不能在常规检测过程中被检出;此类结合化合物的存在可能导致某些微生物发酵食品,如酱油、葡萄酒等毒素的污染总量的低估。

镰刀菌毒素可在人或动物体内发生结合反应,较为常见的是葡萄糖醛酸化反应。T-2 和 HT-2 毒素与肝组织微生物组提取物共孵育后,可转化为葡萄糖醛酸苷结合物(T2-3-glucuronide/HT2-3-glucuronide)<sup>[36]</sup>。DON 毒素也可以在大鼠或人的肝组织微生物组提取物的作用下,被转化多种葡萄糖醛酸苷结合物 DON-3/8/15-O- $\beta$ -D-glucuronide<sup>[37]</sup>。ZEN 可在牛尿苷 5'-二磷酸葡萄糖醛酸基转移酶的催化及尿苷 5'-二磷酸葡萄糖醛酸(5'-diphosphoglucuronic acid, UDPGA)作为辅因子下,发生葡萄糖醛反应,转化为 ZEN-4-O- $\beta$ -D-glucuronide<sup>[38]</sup>。哺乳动物中葡萄糖醛酸苷酶负责催化毒素的葡萄糖醛酸化反应,因其酶种类的差异,毒素的修饰模式存在物种依赖性差异。以 HT-2 毒素为例,3-羟基和 4-羟基位上均可发生葡萄糖醛酸化;猪、大鼠、小鼠和人的肝组织微生物组提取物与 HT-2 共孵育后,仅有猪的提取物可同时催化 HT-2 毒素 3-羟基和 4-羟基位上的葡萄糖醛酸化反应,其他动物组织提取物不能对上述毒素进行同类反应的催化。

### 3 修饰型镰刀菌毒素污染的发生

在谷物发生真菌毒素污染报道中,修饰型毒素常常与游离态的常见毒素复合污染。在某些报道中,甚至出现修饰型毒素的污染水平显著高于后者的情况<sup>[39-40]</sup>。

小麦、大麦、玉米等谷物样品中的 D3G 污染发生最为普遍。D3G 在谷物中的自然污染报道最早可追溯至 1985 年<sup>[41]</sup>。D3G 作为研究最广泛的修饰型镰刀菌毒素,常与游离态 DON 共存于谷物、谷物类食品及饲料中,检出比例较高。DONG 等<sup>[42]</sup>采集了 2015—2016 年江苏小麦产区 862 份小麦样品, D3G 的年度检出率分别为 96%和 97%,平均含量为(545±28)  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和(819±44)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 样品中的 D3G 含量与 DON 含量呈显著正相关, D3G 与 DON 的浓度平均比率

(D3G/DON)约为 30%。国外也有较多的 D3G 检出报道,一项跨度较长的毒素污染监测结果显示,2001—2012 年美国中西部大麦样品中 D3G 的污染检出浓度区间为 0.2~3.11  $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[43]</sup>。欧洲几国采集的小麦、玉米样品中 D3G 的污染普遍发生,检测浓度为 10~1070  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , D3G 占 DON 浓度的摩尔比例区间为 5~46 mol%<sup>[44]</sup>。南非采集的玉米样品中 D3G 的检出率为 53%<sup>[45]</sup>。2012—2015 年采集的意大利北部玉米样品中 D3G 检出率为 60%~100%,平均含量 54~1247  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[46]</sup>。一项针对 87 份啤酒样本毒素污染风险筛查发现,仅 3%的样本检出 DON,检出浓度为 12~22  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而 D3G 的检出率高达 55%,检出浓度为 2.5~38  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[47]</sup>,这可能与啤酒加工过程中 DON 的糖基化反应有关。

在毒素污染风险评估过程中, D3G 与其游离态 DON 的比率是个重要的指标。欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)公布一项谷物毒素污染调查的结果显示,谷物加工产品中 D3G/DON 的平均比值约为 10%,麦芽及啤酒中 D3G/DON 的比值约 100%<sup>[48]</sup>。DON 的去环氧化修饰态去环氧化 DON (nor DON A/B/C)在谷物加工食品中的检出率为 29%~66%,平均含量为 3~15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[13]</sup>。除 DON 外,其他单端孢霉烯 B 族毒素如 NIV 的糖苷化衍生物 NIV3G (nivalenol-3-glucoside)在小麦、大麦和燕麦等谷物中也有检出,检出率最高可达 61.8%<sup>[49-50]</sup>。单端孢霉烯 A 族的 T-2 及 HT-2 毒素也有糖苷化衍生物自然污染谷物的报道<sup>[51-52]</sup>。在人工接种试验中,糖苷化的衍生化类型更多,侵染植物组织中可以检测到多种镰刀菌毒素如 DON、T-2 和 HT-2 等的二糖苷(DONdiG)、三糖苷(DONtriG)甚至四糖苷(DONtetraG)的衍生物<sup>[10,53-55]</sup>。

除了单端孢霉烯类毒素以外,谷物及其制品中修饰态 ZEN 的种类较多,广泛存在于谷物及其加工食品中。BOEVRE 等报道比利时采集的玉米样品中检出多种 ZEN 的 I 相修饰态,如  $\alpha$ -ZEL 和  $\beta$ -ZEL,检出浓度总和最高为 7970  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;而 ZEN14Glc、玉米赤霉烯酮-14-硫酸盐(ZEN14Sulf)、 $\alpha$ -ZEL14Glc 及  $\beta$ -ZEL14Glc 的检出浓度的总和最高可达 9750  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;谷物加工品如面包和早餐谷物中 ZEN 衍生态的污染总量超过了欧盟规定的 ZEN 最高限量标准(50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  或 75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[56]</sup>。ZEN 的糖苷化衍生物 ZEN14Glc 在谷物中的污染较为普遍,24 份小麦样品中,22 份样品检出 ZEN,浓度为 11~860  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,10 份样品检出 ZEN14Glc,检出浓度普遍略低于 ZEN (17~104  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[57]</sup>。在加工玉米制品如玉米片中检测到 FBs 的修饰态 HFB<sub>1</sub> 和 HFB<sub>2</sub> 及 NCM-FB<sub>1</sub>, NCM-FB<sub>1</sub> 的含量超过了原型毒素 FB<sub>1</sub><sup>[12]</sup>,上述这种修饰态毒素含量高于原型毒素的现象常有报道<sup>[58]</sup>。

### 4 修饰型镰刀菌毒素的毒理研究进展

鉴于多种修饰型镰刀菌毒素在谷物及其制品中高频次检出,系统的毒理学数据及修饰态毒素在动物机体内的

转化机制、消长规律研究是全面风险评估的前提。多项毒理学研究表明, D3G 的细胞毒性弱于 DON。此外, 由于加上了糖苷键增大了分子量及极性的改变, D3G 进入机体细胞能力也显著降低<sup>[23]</sup>。饲料加工过程中亚硫酸氢钠处理使得 DON 转化为磺酸盐化修饰态, DON 硫酸盐修饰态化合物的细胞毒性低于 DON; 热处理形成的 DON 修饰态 NorDON A 检测不到细胞毒性<sup>[59]</sup>。因此 D3G 污染对食品安全的影响主要表现在食物链传导过程中转化为原型毒素从而对动物表现出毒害作用<sup>[60]</sup>。HOWARD 等<sup>[61]</sup>报道添加 NCM-FB<sub>1</sub> (40 μmol/kg) 饲料饲喂小鼠组未表现出 FB<sub>1</sub> 造成的毒性反应。

动物体内代谢试验发现, 植物共轭态毒素在动物的上消化道中结构稳定, 但进入肠道后会被肠道中的微生物转化为原型毒素。D3G 可以在 24 h 内被水解, 释放出原型毒素。在大鼠模型中, 利用基于 LC-MS/MS 的代谢物定量分析, 验证了 D3G 在体内的代谢动力学, D3G 的生物利用度较低, 仅 3.7% 的 D3G 给药剂量以代谢物形式出现在尿液中, 而大部分 D3G 在粪便中以原型毒素 DON 和脱氧化产物形式出现, 表明 D3G 在消化过程中绝大部分被水解为 DON 或其葡萄糖醛酸结合物 DON-GluA<sup>[62]</sup>。在人的肠细胞 Caco-2 模型中, D3G 因分子量较大且极性较高, 难以通过被动扩散或载体介导的途径进入哺乳细胞内, 其生物利用度显著低于原型毒素 DON<sup>[63]</sup>; 进一步的毒理学研究表明, D3G 不激活分裂原活化蛋白激酶, 不与核糖体结合, 对细胞活力、肠道屏障功能也无显著的影响, 毒性显著降低。虽然 D3G 的生物利用度相较于原型毒素 DON 显著降低, 但其在哺乳动物体内仍然存在转化释放原型毒素的风险。

以猪为模型的 D3G 代谢动力学研究结果显示, 猪口服 D3G 后, 在肠道内几乎可以完全被水解还原成 DON, 但仅有少量被肠道吸收; 在尿液中检出两种 DON 葡萄糖醛酸结合物异构体, 表明猪体内存在 DON 的肝脏代谢路径。与直接给予 DON 相比, D3G 处理组猪尿液中代谢物排泄量减少 50%, 表明 D3G 的生物利用度较低; 静脉注射 D3G 后, 98% 的糖苷化衍生物以原形毒素 DON 的形式通过尿液排泄。因此 D3G 的毒性风险主要源于肠道的水解释放还原<sup>[64]</sup>。

GRATZ 等<sup>[23]</sup>报道将 T-2 毒素的葡萄糖苷修饰物 (T2-3-O- $\alpha$ -glucoside、T2-3-O- $\beta$ -glucoside) 与粪便中分离的细菌共培养 24 h 后, 70% 的葡萄糖苷修饰毒素可以转化为原型毒素, 并进一步被脱乙酰基, 转化成 HT-2 毒素。ZEN 的葡萄糖苷修饰物 ZEN14G 及  $\alpha$ -ZEL、 $\beta$ -ZEL 等葡萄糖苷修饰物  $\alpha$ - $\beta$ -ZEL14G 能够在动物体内迅速水解, 4 h 内释放出约 97% 的原型毒素及某些未知代谢物<sup>[23]</sup>。ZEN14G 的毒性显著低于原型毒素 ZEN, 在全牛血及血液成分(血浆、血清、白蛋白)中均可以通过酶催化或化学分解的方式被转化为原型毒素, 分子对接模拟进一步验证了 ZEN14G 与血清白蛋白的结合模式<sup>[65]</sup>。在人乳腺癌细胞培养体系中,

ZEN14G 可转化为 ZEN 及其异构体  $\alpha$ -ZEN 或  $\beta$ -ZEN<sup>[66]</sup>。综上所述, ZEN 等镰刀菌毒素在植物中的糖苷化反应这一解毒机制可能被哺乳动物肠道微生物及动物细胞逆转, 存在释放原型毒素的风险。

目前对于基质结合态毒素的毒理研究数据还很欠缺, FBs 与淀粉或蛋白质的结合态可被肠道微生物菌群或肠道内的消化酶裂解, 释放原型毒素<sup>[67]</sup>。因此, 在进行风险评估的过程中, 尤其是在制定可耐受每日摄入量时, 应充分考虑修饰态毒素在动物体内转化为原型毒素的几率及其风险。

## 5 结束语

谷物中的镰刀菌毒素在生产、加工等过程中, 在植物、动物、微生物中发生化学结构改变, 形成修饰型毒素, 常规风险监测技术无法识别。修饰态镰刀菌毒素能在食物链中传导, 并在人或动物肠道内经由肠道微生物及消化酶作用, 释放出原型毒素, 从而对人类和动物的健康构成潜在风险。由于目前对于修饰型毒素的自然发生、检测方法、形成、代谢转化规律及毒性等方面存在诸多尚未明确的问题, 亟待深入系统的研究。尤其需要在毒素修饰态的形成机制、加工参数(湿度、温度、时间)等对修饰效应的影响及修饰态毒素在动物体内消化过程中潜在释放的风险深入研究及评估, 将为谷物镰刀菌毒素污染风险的全面评估和防控提供依据。

## 参考文献

- [1] 李欢, 梁晓艳, 张君, 等. 镰孢菌毒素的主要类型及其收获前后的生物防控方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3431-3440.  
LI H, LIANG XY, ZHANG J, et al. Main types of *Fusarium* toxins and their biocontrol control methods from preharvest to postharvest [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(9): 3431-3440.
- [2] BHAT R, RAI VR, KARIM AA. Mycotoxins in food and feed: Present status and future concerns [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(1): 57-81.
- [3] JI F, HE D, OLANIRAN OA, et al. Occurrence, toxicity, production and detection of *Fusarium* mycotoxin: A review [J]. Food Production, Processing and Nutrition, 2019, 1(1): 1.
- [4] 陈鑫璐, 邱月, 张建友, 等. 国内外谷物中多种真菌毒素限量和同步检测标准及方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(12): 194-202.  
CHEN XL, QIU Y, ZHANG JY, et al. Domestic and foreign research progress on the limit standards and simultaneous detection standards and methods of multiple mycotoxins in grain [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(12): 194-202.
- [5] 祭芳, 张新明, 徐学万, 等. 镰刀菌毒素限量及检测方法标准现状研究[J]. 农产品质量与安全, 2018(4): 59-65.  
JI F, ZHANG XM, XU XW, et al. Status of *Fusarium* toxin limits and testing methods: A review [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2018(4): 59-65.
- [6] 申慧婧, 张弛, 周爽, 等. 食品中新兴真菌毒素检测技术及其污染现状研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(12): 203-213.  
SHEN HJ, ZHANG C, ZHOU S, et al. Research progress of emerging mycotoxin detection technology and its contamination status in food [J].

- Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(12): 203–213.
- [7] RYCHLIK M, HUMPF HU, MARKO D, *et al.* Proposal of a comprehensive definition of modified and other forms of mycotoxins including “masked” mycotoxins [J]. *Mycotoxin Research*, 2014, 30(4): 197–205.
- [8] DALL’ASTA C, BATTILANI P. Fumonisin and their modified forms, a matter of concern in future scenario? [J]. *World Mycotoxin Journal*, 2016, 9(5): 727–739.
- [9] LI C, WU YL, YANG T, *et al.* Rapid determination of fumonisins B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> in corn by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with ultrasonic extraction [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2012, 50(1): 57–63.
- [10] ZACHARIASOVA M, VACLAVIKOVA M, LACINA O, *et al.* Deoxynivalenol oligoglycosides: New “masked” *Fusarium* toxins occurring in malt, beer, and breadstuff [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(36): 9280–9291.
- [11] HUMPF HU, VOSS KA. Effects of thermal food processing on the chemical structure and toxicity of fumonisin mycotoxins [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2004, 48(4): 255–269.
- [12] SEEFELDER W, HARTL M, HUMPF HU. Determination of N-(carboxymethyl) fumonisin B<sub>1</sub> in corn products by liquid chromatography/electrospray ionization–mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(5): 2146–2151.
- [13] MICHAEL B, MARITA B, BENEDIKT C, *et al.* Thermal degradation of the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(17): 6445–6451.
- [14] TEIXIDO-ORRIES I, MOLINO F, ARAGONÉS-MILLÁN Á, *et al.* Thermal stability of deoxynivalenol, zearalenone, and their modified forms during baking in oat biscuits [J]. *Food Control*, 2025, 173: 111223.
- [15] KUCHENBUCH HS, CRAMER B, HUMPF HU, *et al.* Matrix binding of T-2 toxin: Structure elucidation of reaction products and indications on the fate of a relevant food-borne toxin during heating (article) [J]. *Mycotoxin Research*, 2019, 35(3): 261–270.
- [16] SCHWARTZ HE, HAMETNER C, SLAVIK V, *et al.* Characterization of three deoxynivalenol sulfonates formed by reaction of deoxynivalenol with sulfur reagents [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(37): 8941–8948.
- [17] FODOR J, BALOGH K, WEBER M, *et al.* Absorption, distribution and elimination of fumonisin B<sub>1</sub> metabolites in weaned piglets [J]. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2008, 25(1): 88–96.
- [18] ZHU Y, HASSAN YI, LEPP D, *et al.* Strategies and methodologies for developing microbial detoxification systems to mitigate mycotoxins [J]. *Toxins*, 2017, 9(4): 130.
- [19] GAREIS M, BAUER J, THIEM J, *et al.* Cleavage of zearalenone-glycoside, a “masked” mycotoxin, during digestion in swine [J]. *Journal of Veterinary Medicine, Series B*, 1990, 37(3): 236–240.
- [20] BERTHILLER F, CREWS C, DALL’ASTA C, *et al.* Masked mycotoxins: A review [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2013, 57(1): 165–186.
- [21] HIGA-NISHIYAMA A, TAKAHASHI-ANDO N, SHIMIZU T, *et al.* A model transgenic cereal plant with detoxification activity for the estrogenic mycotoxin zearalenone [J]. *Transgenic Research*, 2005, 14(5): 713–717.
- [22] LI X, SHIN S, HEINEN S, *et al.* Transgenic wheat expressing a barley UDP-glucosyltransferase detoxifies deoxynivalenol and provides high levels of resistance to *Fusarium graminearum* [J]. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 2015, 28(11): 1237–1246.
- [23] GRATZ SW, MARESCA M. Do plant-bound masked mycotoxins contribute to toxicity? [J]. *Toxins*, 2017, 9(3): 85.
- [24] BRYLA M, WAŚKIEWICZ A, KSINIOWICZ-WOŹNIAK E, *et al.* Modified *Fusarium* mycotoxins in cereals and their products—metabolism, occurrence, and toxicity: An updated review [J]. *Molecules*, 2018, 23(4): 963.
- [25] SASANYA JJ, HALL C, WOLF-HALL C, *et al.* 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.
- [26] OVANDO-MARTÍNEZ M, WHITNEY K, REUHS LB, *et al.* Effect of hydrothermal treatment on physicochemical and digestibility properties of oat starch [J]. *Food Research International*, 2013, 52(1): 17–25.
- [27] MAUL R, MÜLLER C, RIEß S, *et al.* Germination induces the glucosylation of the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol in various grains [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 274–279.
- [28] BERTHILLER F, DALL’ASTA C, SCHUHMACHER R, *et al.* Masked mycotoxins: determination of a deoxynivalenol glucoside in artificially and naturally contaminated wheat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(9): 3421–3425.
- [29] POPPENBERGER B, BERTHILLER F, LUCYSHYN D, *et al.* Detoxification of the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol by a UDP-glucosyltransferase from *Arabidopsis thaliana* [J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2003, 278(48): 47905–47914.
- [30] JONES P, VOGT T. Glycosyltransferases in secondary plant metabolism: Tranquilizers and stimulant controllers [J]. *Planta*, 2001, 213(2): 164–174.
- [31] BENEDIKT W, PHILIPP F, GERLINDE W, *et al.* Deoxynivalenol-sulfates: Identification and quantification of novel conjugated (masked) mycotoxins in wheat [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(4): 1033–1039.
- [32] PARIS MPK, SCHWEIGER W, HAMETNER C, *et al.* Zearalenone-16-O-glucoside: A new masked mycotoxin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(5): 1181–1189.
- [33] MCCORMICK SP, PRICE NP, KURTZMAN CP, *et al.* Glucosylation and other biotransformations of T-2 toxin by yeasts of the *Trichomonascus* clade [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78(24): 8694–8702.
- [34] PLASENCIA J, MIROCHA CJ. Isolation and characterization of zearalenone sulfate produced by *Fusarium* spp [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57(1): 146.
- [35] BARTÓK T, SZÉCSI Á, JUHÁSZ K, *et al.* ESI-MS and MS/MS identification of the first ceramide analogues of fumonisin B<sub>1</sub> mycotoxin from a *Fusarium verticillioides* culture following RP-HPLC separation [J]. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2013, 30(9): 1651–1659.
- [36] WELSCH T, HUMPF HU. HT-2 toxin 4-glucuronide as new T-2 toxin metabolite: Enzymatic synthesis, analysis, and species-specific formation of T-2 and HT-2 toxin glucuronides by rat, mouse, pig, and human liver microsomes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(40): 10170–10178.
- [37] UHLIG S, IVANOVA L, FÆSTE CK. Enzyme-assisted synthesis and structural characterization of the 3-, 8-, and 15-glucuronides of deoxynivalenol [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(8): 2006–2012.
- [38] STEINKELLNER H, BINAGLIA M, DALL’ASTA C, *et al.* Combined hazard assessment of mycotoxins and their modified forms applying relative potency factors: Zearalenone and T2/HT2 toxin [J]. *Food and*

- Chemical Toxicology, 2019, 131: 110599.
- [39] TAN H, ZHOU H, GUO T, *et al.* Recent advances on formation, transformation, occurrence, and analytical strategy of modified mycotoxins in cereals and their products [J]. Food Chemistry, 2023, 405(PA): 134752.
- [40] FREIRE L, SANT'ANA SA. Modified mycotoxins: An updated review on their formation, detection, occurrence, and toxic effects [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 111: 189–205.
- [41] GORSTALLMAN CP, STEYN PS, VLEGGAAR R, *et al.* Structure elucidation of a novel trichothecene glycoside using h-1 and c-13 nuclear magnetic-resonance spectroscopy [J]. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions, 1985, 1(7): 1553–1555.
- [42] DONG F, WANG S, YU M, *et al.* Natural occurrence of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in various wheat cultivars grown in Jiangsu province, China [J]. World Mycotoxin Journal, 2017, 10(3): 285–293.
- [43] SIMSEK S, BURGESS K, WHITNEY LK, *et al.* Analysis of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in wheat [J]. Food Control, 2012, 26(2): 287–292.
- [44] 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 & Contaminants: Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment 2009, 26(4): 507–511.
- [45] EKWOMADU IT, DADA AT, NLEYA N, *et al.* Variation of *Fusarium* free, masked, and emerging mycotoxin metabolites in maize from agriculture regions of south Africa [J]. Toxins, 2020, 12(3): 149.
- [46] SABRINA L, VALENTINA S, CHIARA L, *et al.* Multi-mycotoxin long-term monitoring survey on north-Italian maize over an 11-year period (2011–2021): The co-occurrence of regulated, masked and emerging mycotoxins and fungal metabolites [J]. Toxins, 2022, 14(8): 520.
- [47] RAUSCH AK, BROCKMEYER R, SCHWERDTLE T, *et al.* Development and validation of a liquid chromatography tandem mass spectrometry multi-method for the determination of 41 free and modified mycotoxins in beer [J]. Food Chemistry, 2021, 338: 127801.
- [48] Scientific opinion on the risks for human and animal health related to the presence of modified forms of certain mycotoxins in food and feed [Z]. 2014.
- [49] LI X, MICHLMAYR H, SCHWEIGER W, *et al.* A barley UDP-glucosyltransferase inactivates nivalenol and provides *Fusarium* head blight resistance in transgenic wheat [J]. Journal of Experimental Botany, 2017, 68(9): 2187–2197.
- [50] NAKAGAWA H, OHMICHI K, SAKAMOTO S, *et al.* Detection of a new *Fusarium* masked mycotoxin in wheat grain by high-resolution LC-orbitrap MS [J]. Food Additives & Contaminants, Part A. Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2011, 28(10): 1447–1456.
- [51] PALUMBO R, CRISCI A, VENÂNCIO A, *et al.* Occurrence and Co-occurrence of mycotoxins in cereal-based feed and food [J]. Microorganisms, 2020, 8(1): 74.
- [52] STEINKELLNER H, BINAGLIA M, DALL'ASTA C, *et al.* Combined hazard assessment of mycotoxins and their modified forms applying relative potency factors: Zearalenone and T2/HT2 toxin [J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 131: 110599.
- [53] BERTHILLER F, WERNER U, SULYOK M, *et al.* 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* [J]. Food Additives & Contaminants, 2006, 23(11): 1194–200.
- [54] KLUGER B, BUESCHL C, LEMMENS M, *et al.* Biotransformation of the mycotoxin deoxynivalenol in *Fusarium* resistant and susceptible near isogenic wheat lines [J]. PLoS One, 2015, 10(3): e0119656.
- [55] NATHANAIL AV, VARGA E, MENG-REITERER J, *et al.* Metabolism of the *Fusarium* mycotoxins T-2 toxin and HT-2 toxin in wheat [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(35): 7862–7872.
- [56] BOEVRE DM, LANDSCHOOT S, AUDENAERT K, *et al.* Occurrence and within field variability of *Fusarium* mycotoxins and their masked forms in maize crops in Belgium [J]. World Mycotoxin Journal, 2014, 7(1): 91–102.
- [57] SCHNEEWEIS I, MEYER K, ENGELHARDT G, *et al.* Occurrence of zearalenone-4- $\beta$ -D-glucopyranoside in wheat [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(6): 1736–1738.
- [58] OLIVEIRA SM, DIEL CA, RAUBER HR, *et al.* Free and hidden fumonisins in Brazilian raw maize samples [J]. Food Control, 2015, 53: 217–221.
- [59] SVEN D, SUSANNE K, HANA V, *et al.* Inactivation of deoxynivalenol-contaminated cereal grains with sodium metabisulfite: A review of procedures and toxicological aspects [J]. Mycotoxin Research, 2012, 28(4): 199–218.
- [60] PIERRON A, MIMOUN S, MURATE LS, *et al.* Intestinal toxicity of the masked mycotoxin deoxynivalenol-3- $\beta$ -D-glucoside [J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(8): 2037–2046.
- [61] HOWARD CP, COUCH HL, PATTON ER, *et al.* Comparison of the toxicity of several fumonisin derivatives in a 28-day feeding study with female B6C3F 1 mice [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2002, 185(3): 153–165.
- [62] NAGL V, SCHWARTZ H, KRŠKA R, *et al.* Metabolism of the masked mycotoxin deoxynivalenol-3-glucoside in rats [J]. Toxicology Letters, 2012, 213(3): 367–373.
- [63] ELISABETTA DA, LINDA M, ANGELO V, *et al.* Digestibility and absorption of deoxynivalenol-3- $\beta$ -glucoside in *in vitro* models [J]. World Mycotoxin Journal, 2012, 5(3): 319–324.
- [64] NAGL V, WOECHEL B, SCHWARTZ-ZIMMERMANN HE, *et al.* Metabolism of the masked mycotoxin deoxynivalenol-3-glucoside in pigs [J]. Toxicology Letters, 2014, 229(1): 190–197.
- [65] DELLAFIORA L, GALAVERNA G, RIGHI F, *et al.* Assessing the hydrolytic fate of the masked mycotoxin zearalenone-14-glucoside—A warning light for the need to look at the “maskedome” [J]. Food & Chemical Toxicology, 2017, 99(1): 9–16.
- [66] DELLAFIORA L, PEROTTI A, GALAVERNA G, *et al.* On the masked mycotoxin zearalenone-14-glucoside. Does the mask truly hide? [J]. Toxicon, 2016, 111: 139–142.
- [67] SEEFELDER W, KNECHT A, HUMPF HU. Bound fumonisin B<sub>1</sub>: Analysis of fumonisin-B<sub>1</sub> glyco and amino acid conjugates by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(18): 5567–5573.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)