DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251211001
引用格式: 徐增伟, 曾云夏, 曾晓龙, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定面条中 16 种真菌毒素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(13): 68–77.
Xu Zengwei, Zeng Yunxia, Zeng Xiaolong, et al. Simultaneous determination of 16 kinds of mycotoxins in noodles by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(13): 68–77. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定面条中 16 种真菌毒素含量

徐增伟, 曾云夏, 曾晓龙, 薛　丰*
(重庆市渝中区疾病预防控制中心, 重庆　400010)

摘　要: 目的　建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时快速检测面条中 16 种真菌毒素的方法。**方法**　样品经粉碎后, 采用乙腈-甲酸-水溶液(70:1:29, *V*:*V*:*V*)提取, 经离心、稀释和过滤后, UPLC-MS/MS 分析。色谱分离使用 ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 以乙腈和 0.2%甲酸水溶液作为流动相进行梯度洗脱, 通过电喷雾离子源正负离子切换模式下的多重反应监测模式进行数据采集, 外标法定量。**结果**　16 种毒素在各自线性范围内相关系数(*r*)为 0.9986~0.9999; 定量限为 0.0516~105.2628 μg/kg; 在各自对应的 μg/kg 级加标样品中加标回收率为 92.7%~124.4%; 相对标准偏差为 1.95%~9.32%; 30 份新鲜湿面条及 30 份干面条样品中, 脱氧雪腐镰刀菌烯醇检出率达 100%, 含量范围为 21.200~229.000 μg/kg, 且新鲜湿面条与干面条无显著差异(P>0.05); 黄曲霉毒素 B_1 在干面条中的污染水平显著高于湿面条(P<0.05); 而伏马毒素 B_2 和玉米赤霉烯酮在新鲜湿面条中的污染程度显著高于干面条(P<0.001)。**结论**　本研究建立了面条中 16 种真菌毒素同步快速检测方法。相较于已报道研究方法及食品中真菌毒素检测的国家标准方法, 该方法具有操作简便、快速、成本低、灵敏度高及准确度好等特点。适用于面条及其原料(面粉)中多种真菌毒素的快速筛查, 为相关食品的污染监测与风险评估提供可靠技术支撑。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 真菌毒素; 面条
中图分类号: R155.5　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)13–0068–10

Simultaneous determination of 16 kinds of mycotoxins content in noodles by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XU Zeng-Wei, ZENG Yun-Xia, ZENG Xiao-Long, XUE Feng*
(*Chongqing Yuzhong District Center for Disease Control and Prevention*, *Chongqing* 400010, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a method for the simultaneous determination of 16 kinds of mycotoxins in

收稿日期: 2025-12-11
第一作者: 徐增伟(1995—), 男, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为环境和食品卫生、卫生检验方面。E-mail: 565151815@qq.com
***通信作者:** 薛丰(1984—), 男, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为环境和食品卫生、卫生检验方面。E-mail: 173524022@qq.com

noodles by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Samples were ground into powder and extracted with an acetonitrile-formic acid-water solution (70:1:29, *V:V:V*). The extract was centrifuged, diluted, filtered and analyzed by UPLC-MS/MS. Chromatographic separation was performed on an ACQUITY UPLC® BEH C_{18} column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) using a gradient elution with mobile phases consisting of acetonitrile and 0.2% formic acid-water solution. Detection was carried out using electrospray ionization in positive/negative switching mode with multiple reaction monitoring, and quantification was performed using the external standard method. **Results** The 16 kinds of mycotoxins showed good linearity within their respective concentration ranges, with correlation coefficients (*r*) ranged from 0.9986 to 0.9999. The limits of quantitation ranging from 0.0516 to 105.2628 μg/kg. The recovery rates in their corresponding μg/kg-level spiked samples ranged from 92.7% to 124.4%, and relative standard deviations ranged from 1.95% to 9.32%. Among 30 samples of fresh wet noodles and 30 samples of dry noodles, the detection of rate deoxynivalenol was 100%, the concentration ranged from 21.200 to 229.000 μg/kg, with no significant difference (P>0.05) between fresh wet and dry noodles. The contamination level of aflatoxin B_1 in dry noodles was significantly higher than that in fresh wet noodles (P<0.05). Conversely, the contamination levels of fumonisin B_2 and zearalenone were significantly higher in fresh wet noodles than in dry noodles (P<0.001). **Conclusion** This study establishs a method for the simultaneous and rapid detection of 16 kinds of mycotoxins in noodles. Compared with previously reported methods and national standard methods for mycotoxins detection in food, this method is characterized by simpler operation, faster analysis, lower cost, higher sensitivity and better accuracy. It is well-suited for rapid screening in noodles and their raw materials (wheat flour), providing reliable technical support for contamination monitoring and risk assessment of related foods.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; mycotoxins; noodles

0　引　言

真菌毒素是真菌代谢产生的有毒次级代谢产物, 可对人体消化、泌尿、神经、免疫及生殖系统造成多器官损伤, 并具有致畸、致癌、致突变等生物毒性[1–3]。目前发现的真菌毒素已超 400 种, 其中以下类别的真菌毒素危害尤为突出, 受到广泛关注[4–5], 如: 黄曲霉毒素(aflatoxins, AFTs)、伏马毒素(fumonisins, FBs)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA)、单端孢霉烯族毒素[如 HT-2 毒素(HT-2 toxin, HT2)、T-2 毒素(T-2 toxin, T2)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)及其衍生物、雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol, NIV)]、杂色曲霉毒素(sterigmatocystin, ST)和展青霉素(patulin, PAT)。这些毒素在农作物(小麦等)、果蔬、中药种植及其相关食品的加工、运输、储存等各个环节中均可能产生污染, 严重威胁人类生命健康[6–7]。

我国作为全球最大的小麦生产国, 2024 年总产量达 1.4 亿吨(国家统计局数据)。小麦作为主要粮食作物, 可加工为面条、馒头、面包等多种食品, 其中面条是消费最为广泛的品类之一, 涵盖新鲜湿面、干面条及方便面等类型。值得注意的是, 小麦产业链面临显著的真菌毒素污染风险, 如在田间与收储环节: 暖湿气候条件易诱发镰刀菌属(*Fusarium* spp.)侵染[8], 导致 ZEN、DON 和 FBs 的产生; 在加工环节: 设备残留污染物可能交叉引入毒素[9–11]。针对此类风险, 我国及世界多国已陆续建立真菌毒素检测技术标准及相关限量规定[12]。因此, 小麦及其制品的真菌毒素污染问题, 已成为食品安全领域的重要挑战与核心关注点。

近年来, 重庆小面作为重庆的一道特色美食, 风靡全国, 广受消费者喜爱。重庆小面是由小麦粉、水、食用碱混合制作出的新鲜湿面条, 经水煮后加以多种调味品调味, 与传统北方面条相比, 具有独特的口感与丰富的味道[13–14]。已有数据统计显示 2024 年重庆小面销售日均可达 1200 多万碗, 年产值达到 400 多亿元[15]。然而, 当前关于重庆小面的研究多聚焦于其营养特性、感官评价及工艺优化等方面, 尚未见其真菌毒素污染风险的系统性评估报告。目前在挂面、方便面、福建线面等其他面条制品的研究中, 已在真菌毒素识别、检测技术、污染风险评估等方面积累了丰富的成果。现有研究表明, 各类面条制品普遍受到真菌毒素污染。例如, 对云南所售方便面和挂面中 6 种真菌毒素的检测研究显示 DON 检出率高达 98.77%[16]; 对福建特色食品线面的研究显示 DON 含量超标率达 10%, 表明存在膳食暴露风险[17]。现有面制品中真菌毒素研究样品多为市售普通挂面、方便面或小麦粉等干面制品。相比之下, 重庆小面因其独特的含碱加工工艺, 以及作为非干燥的湿面形态, 其基质成分与已研究的面条制品存在差异, 可能导致

其真菌毒素污染特征发生变化。因此，本研究首次针对重庆小面这一消费量巨大且基质特殊的湿面制品进行真菌毒素检测及污染特征分析，并与干面条进行对比，为保障重庆小面食品安全与管控、实现产业健康发展提供数据支撑。

真菌毒素检测技术主要有色谱法、免疫法、光谱法、新兴传感器法等[18–20]，其中色谱法作为实验室确证主流方法，包含高效液相色谱法、气相色谱法、薄层色谱法等方法。高效液相色谱法、气相色谱法虽具有灵敏度高、准确性好的优点，但其面对复杂基质样品时易受干扰，且对无荧光或不挥发的真菌毒素分析时，需要对样品进行衍生化前处理过程复杂。此外，薄层色谱法、免疫学法(酶联免疫吸附法、胶体金免疫层析法等)、光谱法及新兴传感器法等技术，通常用于真菌毒素的快速筛查，虽操作简便、成本低廉，却普遍存在灵敏度低、准确度差、易受基质干扰及主观因素影响导致假阳性、假阴性；难以实现多种毒素同步精准定量等缺点。相比之下，超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)凭借色谱的高效分离与质谱的精准定性定量分析的技术融合，展现出高灵敏度和准确度的显著优势。此外，UPLC-MS/MS 通过优化色谱条件与质谱扫描模式，实现了对多种真菌毒素的高通量同步检测与准确定性定量分析，有效应对了当前真菌毒素复合污染的挑战，除此之外，样品前处理无需进行衍生化，操作方法简单，因此被广泛应用于真菌毒素的检测[21–23]。

鉴于此，本研究建立同时检测面条中 16 种真菌毒素的 UPLC-MS/MS 分析方法，并解析“重庆小面”新鲜湿面条与干面条中真菌毒素的污染特征，以期为区域特色食品“重庆小面”的食品安全风险评估与产业健康可持续发展提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

甲醇、乙腈[色谱级，赛默飞世尔科技(中国)有限公司]；甲酸、乙酸(色谱级，上海安谱实验科技股份有限公司)；聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)微孔滤膜[0.22 μm，安捷伦科技(中国)有限公司]；黄曲霉毒素 B_1 (aflatoxin B_1, $AFTB_1$，质量浓度 0.500 μg/mL)、黄曲霉毒素 B_2 (aflatoxin B_2, $AFTB_2$, 质量浓度 0.501 μg/mL)、黄曲霉毒素 G_1 (aflatoxin G_1, $AFTG_1$, 质量浓度 0.503 μg/mL)、黄曲霉毒素 G_2 (aflatoxin G_2, $AFTG_2$, 质量浓度 0.496 μg/mL)、赭曲霉毒素 A (OTA, 质量浓度 0.509 μg/mL)、伏马毒素 B_1 (fumonisin B_1, FB_1, 质量浓度 10.010 μg/mL)、伏马毒素 B_2 (fumonisin B_2, FB_2, 质量浓度 10.080 μg/mL)、伏马毒素 B_3 (fumonisin B_3, FB_3, 质量浓度 10.020 μg/mL)、DON(质量浓度 50.010 μg/mL)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3acetyl deoxynivalenol, 3Ac-DON, 质量浓度 50.020 μg/mL)、15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15acetyl deoxynivalenol, 15Ac-DON, 质量浓度 50.090 μg/mL)、NIV(质量浓度 50.000 μg/mL)、ZEN(质量浓度 5.020 μg/mL)、T-2(质量浓度 5.040 μg/mL)、HT2(质量浓度 10.000 μg/mL)、ST(质量浓度 0.499 μg/mL) 16 种毒素混合标准储备溶液、16 种真菌毒素单标准储备溶液($AFTB_1$、$AFTB_2$、$AFTG_1$、$AFTG_2$、OTA、DON、3Ac-DON、15Ac-DON、NIV、ZEN、T-2、HT-2、ST 质量浓度 100.000 μg/mL, FB_1、FB_2、FB_3 质量浓度 50.000 μg/mL)(青岛普瑞邦生物工程有限公司)。

本研究中所用的“重庆小面”的新鲜湿面条与干面条均从市场采购；所用于模拟空白基质提取的样品为本实验室前期未检出真菌毒素的空白面粉样品。

1.2 仪器与设备

ExionLC AD 超高效液相色谱串联 AB SCIEX QTRAP 6500+质谱仪(美国 SCIEX 科技公司)；Multifuge X1R 高速冷冻离心机(美国赛默飞世尔科技公司)；EL 303 千分之一电子天平(精度 0.001 g，瑞士 Mettler-Toledo 有限公司)；Waters ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm，美国 Waters 公司)；明澈-D 型纯水机(美国 Millipore 公司)；JYL-C012 型高速粉碎机(中国九阳股份有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

16 种毒素混合标准中间液：取 20 μL 16 种毒素混合标准储备溶液，用乙腈稀释至 1 mL，配制成 16 种毒素混合标准中间液，其中各毒素质量浓度为：$AFTB_1$、$AFTB_2$、$AFTG_1$、$AFTG_2$、OTA、ST 为 10 ng/mL；ZEN、T2 为 100 ng/mL；FB_1、FB_2、FB_3、HT2 为 200 ng/mL；DON、3Ac-DON、15Ac-DON、NIV 为 1000 ng/mL。

取 16 种毒素混合标准中间液适量，用空白面粉样品基质提取液稀释。本研究依据 GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》并参考《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》中食品中真菌毒素多组分测定的标准操作程序，结合本研究所用分析仪器性能，配制成以下不同浓度点的混合标准基质曲线(表 1)。

1.3.2 仪器条件

色谱条件：色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)；柱温：40 ℃；进样体积：5 μL；流动相：A 为 0.2%甲酸水溶液；B 为乙腈。流速为 0.4 mL/min。梯度洗脱程序见表 2。

质谱条件：离子源为电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)；质谱采集方式：多重反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)；气帘气(curtain gas, CUR)：30 psi；碰撞气(collision gas, CAD)：中；喷雾气(ion source gas1, GS1)：50 psi；辅助加热气(ion source gas2, GS2)：55 psi；离子源温度(temperature, TEM)：500 ℃；正离子扫描模式(ESI^+)喷雾电压：5500 V；负离子扫描模式(ESI^-)喷雾电压：–4500 V。16 种真菌毒素的保留时间和质谱参数见表 3。

表 1　标准系列溶液的质量浓度(ng/mL)

Table 1　Mass concentration of the standard series solutions (ng/mL)

名称	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6	系列 7
$AFTB_1$	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
$AFTB_2$	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
$AFTG_1$	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
$AFTG_2$	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
OTA	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
ST	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
NIV	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	400.00
DON	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	400.00
3Ac-DON	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	400.00
15Ac-DON	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	400.00
ZEN	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	40.00
T2	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	40.00
HT2	1.00	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00	80.00
FB_1	1.00	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00	80.00
FB_2	1.00	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00	80.00
FB_3	1.00	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00	80.00

表 2　梯度洗脱程序

Table 2　Gradient elution program

时间/min	A/%	B/%
0	80.0	20.0
0.5	80.0	20.0
2.5	7.0	30.0
5.0	5.0	95.0
8.0	5.0	95.0
8.1	80.0	20.0
10.0	80.0	20.0

1.3.3　样品前处理

面条样品采样量为 1 kg, 混匀后用高速破壁机将其粉碎成粒径小于 1 mm 的颗粒, 取 100 g 于样品瓶中密封保存。准确称取 5 g(精确到 0.001 g)试样于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 的乙腈-甲酸-水溶液(70:1:29, *V*:*V*:*V*)并用涡旋混合器混匀 1 min, 置于摇床上振荡提取 30 min, 在 4 ℃下以 10000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 1.0 mL 上清液于 5 mL 离心管中, 加入2.0 mL 水, 涡旋混匀后, 在4 ℃下以 10000 r/min 离心 5 min, 吸取 1.5 mL 上清液过 0.22 μm 滤膜, 并定容至 1.0 mL, 待仪器分析。

表 3　16 种真菌毒素的保留时间和质谱参数

Table 3　Retention times and mass spectrometry parameters for 16 kinds of mycotoxins

化合物	质荷比(*m*/*z*)		保留时间/min	去簇电压/V	碰撞电压/V	扫描模式
	母离子	子离子				
$AFTB_1$	313.0	285.0*, 269.0	3.97	100	30, 43	ESI^+
$AFTB_2$	315.0	287.0*, 259.0	3.73	100	34, 38	ESI^+
$AFTG_1$	329.0	243.0*, 311.0	3.71	100	35, 38	ESI^+
$AFTG_2$	331.0	313.0*, 245.0	3.29	145	32, 40	ESI^+
OTA	404.0	239.0*, 358.0	4.74	60	30, 26	ESI^+
ST	325.0	281.0*, 310.0	4.87	100	36, 33	ESI^+
DON	296.9	249.1*, 231.1	0.90	60	12, 18	ESI^+
3Ac-DON	339.0	231.0*, 203.0	2.17	40	15, 19	ESI^+
15Ac-DON	339.1	321.3*, 137.2	2.11	40	11, 15	ESI^+
T2	484.1	305.0*, 184.9	4.65	33	18, 25	ESI^+
HT2	442.1	263.1*, 215.0	4.24	30	15, 15	ESI^+
FB_1	722.5	334.3*, 352.3	3.93	100	54, 49	ESI^+
FB_2	706.5	336.3*, 318.2	4.09	100	50, 43	ESI^+
FB_3	706.5	336.3*, 318.2	4.19	100	50, 43	ESI^+
ZEN	317.0	175.0*, 131.0	4.80	–110	–30, –35	ESI^-
NIV	357.0*, 311.0	281.0	0.70	–30, –70	–16, –15	ESI^-

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

使用 SCIEX OS 2.0.0.45330 软件对面条中 16 种真菌毒素进行定量分析; GraphPad Prism 5、OriginPro 2024 软件进行图表绘制; IBM SPSS Statistics 22 进行数据统计分析, 未检出值按 1/2 方法检出限(limits of detection, LOD)参与计算。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

本研究将 16 种真菌毒素单标储备液用甲醇稀释至 50 ng/mL, 通过针泵注入质谱仪, 进行母离子(Q1 MS)扫描, 以选择合适的电离模式。结果显示, 除 ZEN、NIV 两种毒素在 ESI^-模式下响应较高, 其他 14 种毒素均在 ESI^+模式下响应较高。随后进行碎片离子扫描, 选择响应最高的离子作为定量离子, 响应第二高的离子作为定性离子, 并建立 MRM 模式, 逐一对检测离子对进行去簇电压与碰撞电压的优化, 使各离子对响应强度最大化。质谱优化参数见表 3。

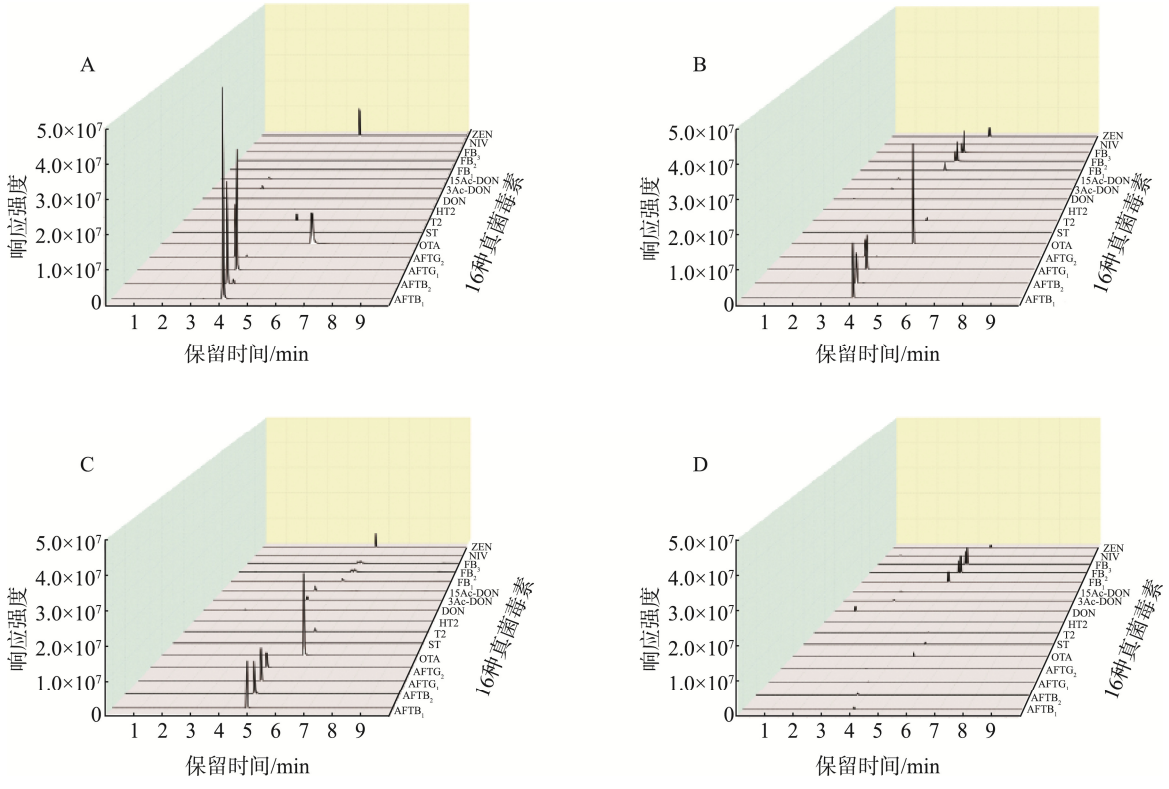
2.2 色谱条件优化

本研究比较 4 种流动相体系(乙腈-水、乙腈-0.2%乙酸水溶液、甲醇-0.2%乙酸水溶液、乙腈-0.2%甲酸水溶液)对毒素响应的影响。结果表明, $AFTB_1$、$AFTB_2$、$AFTG_1$、$AFTG_2$、OTA、T2、DON、3Ac-DON、15Ac-DON 及 ZEN 在 4 种流动相体系下响应良好; FB_1、FB_2 及 FB_3 在乙腈-水体系无响应, 在酸性体系中乙腈-0.2%甲酸水响应最高; ST、NIV 及 HT2 仅在乙腈-0.2%甲酸水中有明显响应。结果见图 1。故选定乙腈-0.2%甲酸水溶液为流动相。16 种毒素的 MRM 色谱图见图 2, 保留时间见表 3。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性范围、检出限与定量限

以空白面粉样品基质提取液配制标准系列溶液, 以待测物的峰面积为纵坐标(Y), 对应的质量浓度为横坐标(X, ng/mL)绘制标准曲线, 并以标准溶液最低点的 3 倍信噪比(S/N)计算 LOD, 10 倍信噪比计算定量限(limits of quantitation, LOQ)。16 种真菌毒素标准曲线方程见表 4。结果显示, 16 种真菌毒素的在各自的线性范围内相关系数(r)为 0.9986~0.9999, 线性关系良好, LODs 范围为 0.0156~31.5792 μg/kg, LOQs 范围为 0.0516~105.2628 μg/kg。上述结果表明本研究建立的方法能够满足 16 种真菌毒素的测定需求。详见表 4。



注: A. 乙腈-水; B. 乙腈-0.2%乙酸水溶液;
C. 甲醇-0.2%乙酸水溶液; D. 乙腈-0.2%甲酸水溶液。

图 1 16 种真菌毒素在不同流动相体系下的色谱图

Fig.1 Chromatograms of 16 kinds of mycotoxins under different mobile phase component

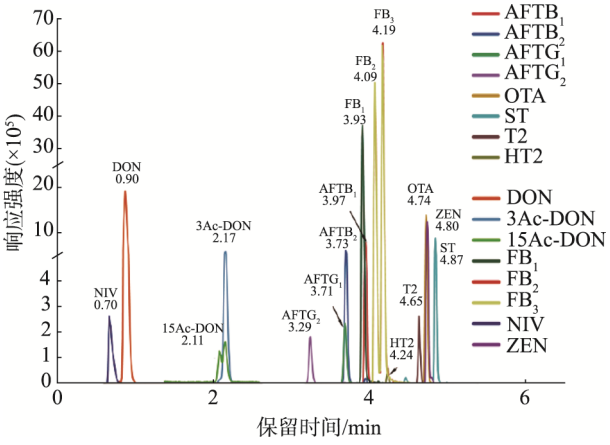


图 2　16 种真菌毒素在乙腈-0.2%甲酸水溶液流动相中的离子色谱图

Fig.2　Ion chromatograms of 16 kinds of mycotoxins in the mobile phase of acetonitrile-0.2% formic acid-water solution

2.3.2　精密度与加标回收率

按照样品前处理方法制备 7 份空白面粉加标样品，浓度同标准系列 2，进行检测分析，计算测定值的相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)，并制备 3 份加标样品，浓度同标准系列 4，进行加标回收试验，计算回收率。结果显示，16 种真菌毒素的 7 次空白面粉加标平行测定结果 RSDs 均小于 10%，加标样品回收率为 92.7%~124.4%。上述结果表明该方法的精密度与准确度可满足实际样品的检测需求。结果见表 5。

2.4　实际样品检测

采用本方法对 60 份市售样品(新鲜湿面条及干面条各 30 份)进行检测，污染特征如下。结果如表 6，在两种面制品中普遍检出了 DON、FB_1、FB_2、FB_3、ZEN，其中 DON 检出率最高为 100%；FB_1 在新鲜湿面条和干面条中检出率为

表 4　16 种真菌毒素的线性范围、LODs 与 LOQs

Table 4　Linear ranges, LODs and LOQs of 16 kinds of mycotoxins

化合物	线性范围/(ng/mL)	线性回归方程	相关系数(r)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)	信噪比(S/N)
$AFTB_1$	0.05~4.00	Y=4.11e5X+9515.31	0.9993	0.0624	0.2064	29.0
$AFTB_2$	0.05~4.00	Y=3.77e5X+2625.41	0.9997	0.0324	0.1080	55.3
$AFTG_1$	0.05~4.00	Y=1.70e5X+326.19	0.9992	0.0576	0.1920	31.2
$AFTG_2$	0.05~4.00	Y=1.32e5X-266.35	0.9998	0.0840	0.2808	21.4
OTA	0.05~4.00	Y=6.06e5X+2579.25	0.9999	0.0156	0.0516	116.8
ST	0.05~4.00	Y=3.87e5X+6503.95	0.9992	0.0480	0.1608	37.4
DON	5.0~400.0	Y=1.59e6X–800.16	0.9998	1.2480	4.1604	144.2
3Ac-DON	5.0~400.0	Y=5.18e5X+632.68	0.9998	1.9668	6.5568	91.5
15Ac-DON	5.0~4000	Y=2.28e5X+2986.90	0.9997	31.5792	105.2628	5.7
T2	0.5~40.0	Y=1.03e5X–89.43	0.9986	0.3228	1.0752	55.8
HT2	1.0~80.0	Y=1.96e5X–298.11	0.9990	3.5640	11.8812	10.1
FB_1	1.0~80.0	Y=1.79e6X–117.41	0.9998	0.0780	0.2604	460.5
FB_2	1.0~80.0	Y=2.27e6X+1.34e5	0.9998	0.1296	0.4332	276.8
FB_3	1.0~80.0	Y=2.94e6X+1.12e5	0.9997	0.1284	0.4272	280.8
ZEN	0.5~40.0	Y=5.50e5X+1771.73	0.9999	0.0840	0.2808	213.5
NIV	5.0~400.0	Y=2.38e5X+1033.67	0.9998	1.3860	4.6188	129.9

表 5　16 种真菌毒素的精密度与准确度

Table 5　Precision and accuracy of 16 kinds of mycotoxins

化合物	加标量/(μg/kg)	加标回收率/%(n=3)	RSDs/% (n=7)	化合物	加标量/(μg/kg)	加标回收率/%(n=3)	RSDs/% (n=7)
$AFTB_1$	6	114.2~116.2	6.36	15Ac-DON	600	97.8~107.1	6.68
$AFTB_2$	6	107.6~124.4	7.23	T2	60	107.6~115.9	9.32
$AFTG_1$	6	105.8~116.1	8.67	HT2	120	103.8~108.7	5.39
$AFTG_2$	6	112.6~120.5	5.62	FB_1	120	99.3~104.3	2.90
OTA	6	101.1~110.4	2.75	FB_2	120	100.4~103.0	3.81
ST	6	92.7~102.4	1.95	FB_3	120	101.8~104.0	2.32
DON	600	117.9~121.6	3.35	ZEN	60	107.1~109.4	3.58
3Ac-DON	600	105.3~109.4	2.67	NIV	600	99.8~108.6	5.22

表 6 实际样品中 16 种真菌毒素的检出率及含量

Table 6 Detection rates and content of 16 kinds of mycotoxins in actual samples

化合物	新鲜湿面条(n=30)			干面条(n=30)		
	检测率/%	含量/(μg/kg)	阳性样品均值/(μg/kg)	检测率/%	含量/(μg/kg)	阳性样品均值/(μg/kg)
$AFTB_1$	0	ND	/	20.0	0.092~0.813	0.336
$AFTB_2$	0	ND	/	10.0	0.087~0.220	0.174
$AFTG_1$	0	ND	/	0	ND	/
$AFTG_2$	0	ND	/	0	ND	/
OTA	0	ND	/	0	ND	/
ST	0	ND	/	0	ND	/
DON	100.0	67.900~169.000	114.000	100.0	21.200~229.000	104.000
3Ac-DON	0	ND	/	0	ND	/
15Ac-DON	0	ND	/	0	ND	/
T2	0	ND	/	0	ND	/
HT2	0	ND	/	0	ND	/
FB_1	93.3	0.112~0.677	0.290	83.3	0.096~1.670	0.505
FB_2	60.0	0.023~1.500	0.495	13.3	0.120~0.455	0.239
FB_3	10.0	1.600~1.830	1.730	3.3	1.820~1.820	1.820
ZEN	100.0	0.259~3.420	1.280	66.7	0.119~2.020	0.607
NIV	0	ND	/	0	ND	/

注: ND 为低于 LOD。/为未有相关数据。

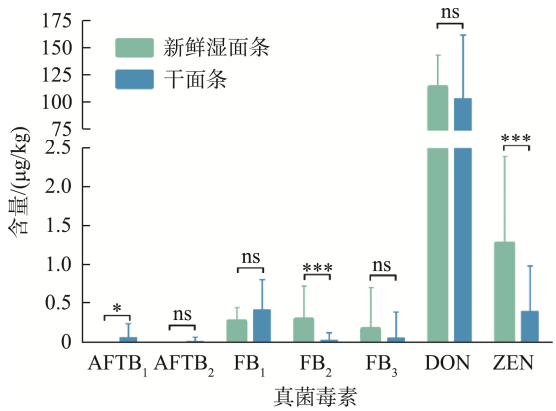
93.3%和 83.3%, 且为 FBs 中的主要污染物; ZEN 在新鲜湿面条和干面条中检出率为 100.0%和 66.7%; $AFTB_1$、$AFTB_2$ 仅在干面条样品中检出。其他真菌毒素未检出。

2.5 新鲜湿面条及干面条中真菌毒素污染差异

本研究对实际样品中检出的 7 种毒素进行组间差异分析。利用 Shapiro-Wilk 检验, 发现仅 DON 符合正态分布, 遂对两种类型的面条中的 DON 进行独立样本 t 检验, 对 FB_1、FB_2、FB_3、ZEN、$AFTB_1$、$AFTB_2$ 等进行 Mann-Whitney U 检验。结果显示, $AFTB_2$、DON、FB_1、FB_3 含量在新鲜湿面条和干面条中的污染无显著差异(P>0.05), $AFTB_1$、FB_2、ZEN 含量在两种类型面条中的污染存在强极显著差异(P<0.001)。结果见图 3。

2.6 同类方法的比较

本研究建立的方法, 从样品前处理、LOD、检测成本及分析效率等多方面, 与已有文献方法及国家现行标准进行了综合比较。结果显示, 相较于何卓霖等[24]采用同位素内标法检测小麦和玉米中 19 种真菌毒素的研究, 本方法不仅展现出更低的检出限, 且在前处理过程中无需水浴、氮吹等烦琐步骤, 简化了操作流程, 有效缩短了分析时间, 提升了检测效率, 并在保证高灵敏度的前提下降低了成本。此外, GB 5009.22—2016《食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定》、GB 5009.96—2016《食品中赭曲霉毒素 A 的测定》及 GB 5009.111—2016《食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定》均依赖同位素内标法和免疫亲和柱净化, 步骤繁复、成本较高; 而 GB 5009.118—2016《食品中 T-2 毒素的测定》与 GB 5009.209—2016《食品中玉米赤霉烯酮的测定》目前亦缺乏面向粮食及制品的基于液相色谱-串联质谱的推荐检测方法。



注: DON 毒素使用独立样本 t 检验分析, $AFTB_1$、$AFTB_2$、FB_1、FB_2、FB_3、ZEN 毒素使用 Mann-Whitney U 检验分析。ns 表示不具有统计学差异; *表示具有显著性差异, P<0.05; ***表示具有强极显著差异, P<0.001。

图 3 新鲜湿面条与干面条中真菌毒素污染特征差异

Fig.3 Differences in the characteristics of mycotoxin contamination between fresh wet noodles and dry noodles

综上所述, 本研究所建立的方法前处理操作更为简

便, 无需使用同位素内标与免疫亲和柱, 不仅显著降低了试剂耗材与检测过程中的综合成本, 兼顾了检测效率和环境友好性, 更实现了 16 种真菌毒素的同步检测, 大幅提升了分析通量和检测效率, 在实际食品安全监测与风险评估中展现出显著的综合优势。

3　讨　论

本研究建立了一种可同时快速测定面条中 16 种真菌毒素的 UPLC-MS/MS 方法。本研究基于多部国家标准的分项检测模式进行“一站式”检测的初步尝试, 将目标真菌毒素扩展至 16 种, 实现了统一、高效的同步筛查。本方法采用外标法定量, 且样品提取液无需免疫亲和柱净化, 显著降低了检测成本与时间。然而, 本研究仍存在以下局限性: 本方法仅在面条基质中得到充分验证, 效果良好。但对于含油脂、蛋白质等干扰物质的复杂食品基质, 其适用性仍需通过优化净化步骤来进一步验证。在 NIV 毒素的检测中, 所选定量离子对为 *m*/*z* 357.0/281.0, 其母离子(*m*/*z* 357.0)为甲酸加合离子, 这可能与该化合物与流动相中甲酸根离子结合有关。

本研究检测了重庆市售 30 件新鲜湿面条与 30 件干面条中 16 种真菌毒素的污染水平。结果显示, DON 和 FB_1 是两类面制品中污染最普遍的毒素。其中, DON 的检出率为 100.0%, 这与既往研究趋势一致: 商蕾等[25]对河北谷物制品的研究表明, 干面条中 DON 检出率达 100%(均值 244.8 μg/kg), 小麦粉中为 92.8%(均值 216.1 μg/kg); 宇盛好等[26]报道 2017—2021 年上海市售小麦制品中 DON 检出率为 77.3%(均值 226.3 μg/kg)。上述数据印证了小麦源性食品普遍存在 DON 污染的结论[27–28]。然而, 本研究揭示了一个关键差异: 尽管河北与上海研究中均存在 DON 超标样本(中国限量标准: 1000 μg/kg), 但在本工作中重庆市售两类面条的 DON 含量范围(21.2~229 μg/kg)显著低于对比区域数据, 且所有样品均未超标。

值得注意的是, 传统研究认为 FBs 主要污染玉米及其制品[29], 如任贝贝等[30]报道河北玉米制品中 FB_1 检出率 89.2%, 而小麦仅 2.5%; 郭浩等[31]对全国小麦制品的综述也表明 FBs 污染水平普遍较低。已有研究表明, 我国西南地区的玉米样品中 $AFTB_1$、ZEN、DON、FB_1、OTA 等毒素含量显著高于西北和华北地区, DON 和 FB_1 毒素检出率为 100%[32]。但本研究中, 重庆市售新鲜湿面条与干面条的 FB_1 检出率分别高达 93.3%和 83.3%, 显著高于其他地区小麦制品。因此, FB_1 的污染分布呈现地域特殊性[31]。此外, 李俊玲等[33]发现 2016—2019 年河南生干面制品 ZEN 检出率(23.3%)高于湿面制品(8.4%)。因“重庆小面”新鲜湿面条的制作工艺不同于北方地区湿面条, 本研究则观察到相反趋势: 干面条中 ZEN 检出率及污染水平均低于“重庆小面”新鲜湿面条。

这些差异提示了重庆地理因素、区域气候(如温湿度差异)等可能影响产毒真菌群落分布[34–36], 小麦粉制品加工工艺、储存条件、或原料管控措施可能导致区域真菌毒素污染水平分化[37–38]。因此, 仍需对小麦供应链的区域性差异(如原料产地、加工企业及工艺)对真菌毒素积累的动态影响机制进行深入研究, 尤其关注 FB_1 毒素与 ZEN 毒素在小麦制品中的非典型污染路径。

4　结　论

本研究成功建立了基于直接提取法联合 UPLC-MS/MS 的快速筛查与准确定量方法, 可实现面条中 16 种真菌毒素的同步检测。该方法灵敏度高、准确度良好、重复性优异, 且操作便捷。应用此方法对重庆市售新鲜湿面条及干面条进行检测分析, 结果显示: DON 和 FB_1 在两类面条中普遍存在; $AFTB_1$ 更易污染干面条; FB_2 和 ZEN 在新鲜湿面条中污染水平显著性更高(P<0.001)。本研究初步探讨重庆市两类面制品真菌毒素污染分布特征, 为食品安全风险评估提供依据, 并为针对性防控策略制定提供了关键数据支撑。

参考文献

[1] 杨虹, 曹文明, 陈何妍, 等. 谷物及制品中修饰型真菌毒素的风险与防控[J]. 中国农业科学, 2022, 55(6): 1213–1226.
Yang Hong, Cao Wenming, Chen Heyan, et al. Risks and their prevention and control of modified mycotoxins in grain and its products [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2022, 55(6): 1213–1226.

[2] 赵志辉. 农产品和饲料中常见真菌毒素的种类和危害[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(4): 8–11.
Zhao Zhihui. Advances of research on mycotoxins in agricultural products and feed [J]. Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2012, 30(4): 8–11.

[3] Ülger T, Ucar A, Çakiroglu F, et al. Genotoxic effects of mycotoxins [J]. Toxicon, 2020, 185: 104–113.

[4] Hao Wei, Guan Shu, Li Anping, et al. Mycotoxin occurrence in feeds and raw materials in China: a five-year investigation [J]. Toxins, 2023, 15(1): 63.

[5] Deligeorgakis C, Magro C, Skendi A, et al. Fungal and toxin contaminants in cereal grains and flours: systematic review and meta-analysis [J]. Foods, 2023, 12(23): 4328.

[6] Zhang Cheng, Dou Xiaowen, Zhang Lei, et al. Contamination distribution and control measures of aflatoxins in Chinese herbal pieces [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(4): 665–671.

[7] 李雅静, 秦曙, 杨艳梅, 等. 中国谷物真菌毒素污染研究现状[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(3): 186–194.
Li Yajing, Qin Shu, Yang Yanmei, et al. Research status of mycotoxin contamination in grains in China [J]. Journal of the Chinese Cereals and

Oils, 2020, 35(3): 186–194.

[8] Liu Cheng, Van der Fels-Klerx H. Quantitative modeling of climate change impacts on mycotoxins in cereals: a review [J]. Toxins, 2021, 13(4): 276.

[9] 王晓敏, 韩祎陟, 郑书展, 等. 2023 年和 2024 年中国小麦中霉菌毒素污染现状研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 33–40.
Wang Xiaomin, Han Yizhi, Zheng Shuzhan, et al. Investigation on the current situation of mycotoxin contamination in *Triticum aestivum* L. from China in 2023 and 2024 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 33–40.

[10] 王慧芳, 刘骏, 曲蓓, 等. 小麦主要污染物的检测方法及预防措施[J]. 大麦与谷类科学, 2024, 41(4): 1–7.
Wang Huifang, Liu Jun, Qu Bei, et al. Detection methods and preventive measures for major pollutants in wheat [J]. Barley and Cereal Sciences, 2024, 41(4): 1–7.

[11] 刘晓萌, 康柔嘉, 王寿南, 等. 粮食中真菌毒素污染现状及防控对策研究进展[J]. 粮食储藏, 2025, 54(1): 15–23.
Liu Xiaomeng, Kang Roujia, Wang Shounan, et al. Research progress on comprehensive utilization of grain contaminated with mycotoxins [J]. Grain Storage, 2025, 54(1): 15–23.

[12] 吴限鑫, 林秋君, 郭春景, 等. 国内外主要粮油产品中真菌毒素限量、检测标准及风险评估现状分析[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 130–138.
Wu Xianxin, Lin Qiujun, Guo Chunjing, et al. Analysis of limits, testing standards and risk assessment of mycotoxins in major grain and oil products at home and abroad [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2019, 34(9): 130–138.

[13] 邓利玲, 雷雯, 帅天罡, 等. 重庆小面品质特点及评价标准建立[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(4): 31–37, 49.
Deng Liling, Lei Wen, Shuai Tiangang, et al. Establishment of the quality characteristics and evaluation criteria of Chongqing spicy noodles [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2019, 34(4): 31–37, 49.

[14] 李傲荣, 邹勇, 任元元, 等. 碱性电解水对重庆小面面团理化特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(15): 207–213.
Li Aorong, Zhou Yong, Ren Yuanyuan, et al. Effect of alkaline electrolyzed water on physicochemical properties of Chongqing dough [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(15): 207–213.

[15] 石甜. 加快推动重庆小面工业化高质量发展的建议[J]. 重庆行政, 2022, 23(2): 107–108.
Shi Tian. Suggestions for accelerating the high-quality industrial development of Chongqing noodles [J]. Chongqing Administration, 2022, 23(2): 107–108.

[16] 农蕊瑜, 赵丽, 申颖, 等. 多功能净化柱净化-超高液相色谱串联质谱法检测云南所售部分面条及面条制品中的 6 种真菌毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7533–7539.
Nong Ruiyu, Zhao Li, Shen Ying, et al. Determination of 6 fungal toxins in some noodles and noodle products in Yunnan province by multifunctional purification column purification-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(22): 7533–7539.

[17] 邱文倩, 林坚, 李鑫, 等. 福建特色食品线面和面线中常见真菌毒素膳食暴露评估研究[J]. 海峡预防医学杂志, 2023, 29(5): 5–7, 11.
Qiu Wenqian, Lin Jian, Li Xin, et al. Dietary exposure assessment of common mycotoxins in Fujian specialty noodles of xianmian and mianxian [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2023, 29(5): 5–7, 11.

[18] 褚洪强, 诸葛宁军, 陈赛赛, 等. 粮油食品中真菌毒素常见检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 1–9.
Chu Hongqiang, Zhuge Ningjun, Chen Saisai, et al. Research progress on common detection methods of mycotoxins in grain, oil and food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 1–9.

[19] Martinez L, He Lili. Detection of mycotoxins in food using surface-enhanced Raman spectroscopy: a review [J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(1): 295–310.

[20] Adunphatcharaphon S, Elliott C, Sooksimuang T, et al. The evolution of multiplex detection of mycotoxins using immunoassay platform technologies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128706.

[21] 刘文菁, 戴明, 何孟杭, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定乳粉中 28 种真菌毒素[J]. 食品科技, 2025, 50(3): 338–347.
Liu Wenjing, Dai Ming, He Menghang, et al. Rapid determination of 28 kinds of mycotoxins in milk powder by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food Science and Technology, 2025, 50(3): 338–347.

[22] 闫顺华, 苏比努尔·巴克, 麻小圆, 等. HPLC-MS/MS 法测定新疆“凉皮、凉面”中 3 种真菌毒素[J]. 分析仪器, 2023(5): 17–21.
Yan Shunhua, Subinuer Bake, Ma Xiaoyuan, et al. Determination of 3 mycotoxins in cold noodles from Xinjiang by HPLC-MS/MS [J]. Analytical Instrumentation, 2023(5): 17–21.

[23] Rodríguez-Cañás I, González-Jartín J, Alvariño R, et al. Detection of mycotoxins in cheese using an optimized analytical method based on a QuEChERS extraction and UHPLC-MS/MS quantification [J]. Food Chemistry, 2023, 408: 135182.

[24] 何卓霖, 李子琨, 穆蕾, 等. 同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法同时测定小麦和玉米中 19 种真菌毒素[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(7): 150–157.
He Zhuolin, Li Zikun, Mu Lei, et al. Simultaneous determination of isotope internal standard-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry 19 mycotoxins in wheat and corn [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2022, 37(7): 150–157.

[25] 商蕾, 范梦超, 吕俊庆, 等. 谷物制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇污染状况及暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 26–32.
Shang Lei, Fan Mengchao, Lv Junqing, et al. Pollution status and exposure risk assessment of deoxynivalenol in grain products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 26–32.

[26] 宇盛好, 李亦奇, 张露菁, 等. 上海市市售小麦粉及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的膳食暴露评估[J]. 上海预防医学, 2023, 35(8): 729–734.
Yu Shenghao, Li Yiqi, Zhang Lujing, et al. Dietary exposure assessment of deoxynivalenol in wheat flour and its products sold in Shanghai [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2023, 35(8): 729–734.

[27] Xu Anqi, Yu Shenghao, Li Yiqi, et al. Total deoxynivalenol contamination

of wheat products and coarse grains in Shanghai, China: occurrence and health risk assessment [J]. Foods, 2024, 13(21): 3373.

[28] Luan Yujing, Zhang Dawei, Liu Zhinan, et al. Occurrence of regulated, emerging, and masked mycotoxins in Chinese wheat between 2021 and 2022 [J]. Toxicon, 2025, 260: 108344.

[29] Chen Jia, Wen Jun, Tang Yating, et al. Research progress on fumonisin B_1 contamination and toxicity: a review [J]. Molecules, 2021, 26(17): 5238.

[30] 任贝贝, 王丽英, 路杨, 等. 河北省小麦、玉米及其制品中 16 种真菌毒素污染水平调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1669–1676.
Ren Beibei, Wang Liying, Lu Yang, et al. Investigation and analysis of 16 kinds of mycotoxins pollution levels in wheat, corn and products in Hebei Province [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5): 1669–1676.

[31] 郭浩, 李萌萌, 王瑞虎, 等. 小麦中真菌毒素污染现状及色谱同时检测技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(6): 347–359.
Guo Hao, Li Mengmeng, Wang Ruihu, et al. Contamination status of mycotoxins in wheat and research progress of chromatographic simultaneous detection techniques [J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(6): 347–359.

[32] 蒋玉寒. 我国三北和西南地区玉米霉菌毒素调查报告[D]. 南京: 南京农业大学, 2015: 13-19.
Jiang Yuhan. Investigation of the mycotoxins pollution of grain maize from the main region in China [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015: 13-19.

[33] 李俊玲, 吴俊威, 申磊, 等. 河南省面粉及其制品中真菌毒素污染状况[J]. 江苏预防医学, 2020, 31(3): 334–336.
Li Junling, Wu Junwei, Shen Lei, et al. Contamination of mycotoxins in flour and its products in Henan Province [J]. Jiangsu Journal of Preventive Medicine, 2020, 31(3): 334–336.

[34] Qi Zhihui, Tian Lin, Zhang Haiyang, et al. Mycobiome mediates the interaction between environmental factors and mycotoxin contamination in wheat grains [J]. The Science of the Total Environment, 2024, 928: 172494.

[35] Zhang Jing, Tang Xi, Cai Yifan, et al. Mycotoxin contamination status of cereals in China and potential microbial decontamination methods [J]. Metabolites, 2023, 13(4): 551.

[36] Freitag S, Sulyok M, Reiter E, et al. Influence of regional and yearly weather patterns on multi-mycotoxin occurrence in Austrian wheat: a liquid chromatographic-tandem mass spectrometric and multivariate statistics approach [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2024, 104(13): 7788–7796.

[37] 程玲云, 胡明燕, 高牡丹, 等. 小麦粉真菌毒素污染、国内外限量标准与防控研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 38–44.
Cheng Lingyun, Hu Mingyan, Gao Mudan, et al. Research progress on fungal toxins pollution of wheat flour, limit standard and control at home and abroad [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 38–44.

[38] Giannioti Z, Suman M, Roncone A, et al. Isotopic, mycotoxin, and pesticide analysis for organic authentication along the production chain of wheat-derived products [J]. Food Chemistry, 2024, 452: 139519.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)