

市售穀類及其製品中脫氧雪腐鐮刀菌烯醇及 玉米赤黴烯酮含量調查

陳映君 蘇瑋婷 廖家鼎 林旭陽 闕麗卿 施養志

食品藥物管理局研究檢驗組

摘 要

黴菌毒素是黴菌產生之二級代謝產物，會對人體腎臟與肝臟等器官造成危害，影響民眾健康甚鉅。鑑於歷年本局調查市售花生製品污染黃麴毒素之狀況，發現有部份產品不符合規定，為保障民眾健康，將持續進行市售產品黴菌毒素調查。因衛生署尚未針對脫氧雪腐鐮刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)及玉米赤黴烯酮(zearalenone, ZON)訂定法規限量標準，透過本調查，藉以瞭解市售食品中污染情形，建立背景資料，並將檢驗結果提供衛生管理單位供作未來訂定限量標準之參考。於100年3-4月至大台北地區各大賣場、超市抽購穀類產品共70件，依衛生署公告檢驗方法分別進行DON及ZON檢驗，結果有3件檢體檢出DON，檢出率為4.29%，含量介於148.12-2133.24 ppb，國際間DON之限量標準大多介於300-2000 ppb；2件檢體檢出ZON，檢出率為2.86%，惟含量皆低，介於10.53-11.58 ppb之間，遠低於國際間主要之限量標準(1000 ppb)。本調查結果，發現少數檢體污染DON及ZON，惟污染量不高，僅1件爆米花之DON含量高於國際間之限量標準，藉由本調查結果，瞭解市售穀類製品中DON及ZON污染情形，可作為衛生管理單位訂定限量標準之參考。

關鍵詞：穀類、脫氧雪腐鐮刀菌烯醇、玉米赤黴烯酮

前 言

脫氧雪腐鐮刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)是分佈最廣泛的鐮刀黴菌毒素之一，屬鐮刀黴菌毒素(trichothecenes)的一種，為全球性穀物污染較嚴重的毒素。不僅可以污染農作物，也會污染穀物加工品，人畜食入被DON污染的穀物或產品後，會嚴重危害健康。其中*Fusarium graminearum*和*F. culmorum*是主要產DON毒素之菌株^(1,2)。

研究發現DON的毒性沒有其他的鐮刀黴菌毒素強，然而高劑量的DON也能引起突發死亡。DON最顯著的特點是引起動物的嘔吐，進入人體或動物體的DON會引起腹痛、腹瀉、腸胃炎、出血性腹瀉等急性毒性，以及厭食、體重減輕、消

化能力下降等慢性中毒症狀⁽³⁾。

美國食品藥物管理局(Food and Drug Administration, FDA)建議食用小麥製品中DON的含量為1 ppm以下，牛和雞之穀物飼料DON的含量為10 ppm以下，豬和其他的動物飼料DON的含量為5 ppm以下。歐盟訂定未加工穀物、小麥、燕麥及玉米中DON含量小於1.25 ppm，穀物麵粉、玉米粉則小於0.5 ppm，嬰兒及小孩食用之穀物加工品含量小於0.2 ppm，其餘如加拿大、日本、中國、澳洲及俄羅斯等，嬰兒食品以外之穀物製品限量則介於0.75-2 ppm。JECFA則建議DON之每日容許攝取量為1 µg/kg bw。目前各國訂定之DON限量標準大多介於300-2000 ppb之間，其中以訂定750 ppb的國家最多(19國)⁽⁴⁾。

玉米赤黴烯酮(zearalenone, ZON)，又稱F-2毒素，其主要產生菌是*Fusarium graminearum*、*F. culmorum*、*F. crookwellense*等，其中又以禾穀鐮刀菌(*F. graminearum*)為主。所有穀類中以玉米最易受ZON污染，其次是大麥、小麥、燕麥、裸麥與高粱等，亦發生在以穀類為原料之食品，如餅乾、麵包、玉米煎餅及啤酒等⁽⁵⁾。Zinedine等人彙整了近年來全世界各國發生食品及飼料中ZON污染之案例，包括歐洲、非洲、南美洲、北美洲、亞洲及大洋洲等數十個國家。發生污染之產品以玉米及小麥製品較多，大麥、燕麥、白米及乾燥蔬果亦有部分案例。ZON污染量之範圍廣，少則小於10 ppb，多則高達數十ppm⁽⁶⁾。

在毒性方面，由於ZON之化學結構式與雌激素相似，若食入過量ZON，會造成女性荷爾蒙過多，導致生殖障礙、噁心、眩暈、嘔吐、腹泄、頭痛等臨床症狀。在美國、中國、日本及澳洲等地皆曾出現上述人體臨床症狀之案例^(7,8)。

目前已有許多國家訂有食品及飼料中之ZON限量標準，於食品中之限量從不得檢出至1000 ppb皆有⁽⁹⁾。較嚴格者如義大利要求嬰兒食品中不得高於20 ppb、法國要求穀類製品不得高於50 ppb等。飼料中之限量則介於20 ppb-100 ppm。國際間暫定之每日攝取容許量PTDI (provisional tolerable daily intake)，JECFA (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)為0.5 µg/kg bw/day，Eu-SCF (Scientific Committee on Food)則為0.2 µg/kg bw/day。目前各國之ZON限量標準大多介於50-1000 ppb之間，其中以訂定1000 ppb的國家為最多(8國)⁽⁴⁾。

材料與方法

一、檢體來源

於100年3-4月至大台北地區各大賣場、超市抽購穀類產品共70件。先行拍照存證並儘速檢驗，無法立即檢驗者及驗餘檢體均以冷藏方式保存。

二、材料與試劑

(一)標準品：DON及ZON標準品皆購自Sigma公司，各為5 mg裝，使用時以甲醇溶解並定容至10 mL，作為標準原液；使用時再以移動相溶液稀釋，供作標準溶液。

(二)免疫親和性管柱：DON及ZON分析分別採用美國Vicom公司DONtest™管柱及Zearala Test™管柱。

(三)試藥：聚乙二醇、氯化鉀採用試藥特級，甲醇及乙腈採用液相層析級，配製液相層析用移動相水使用去離子水。

(四)針筒過濾器：Nylon, 0.22 µm, Micro Separations Inc., Massachusetts, USA。

(五)濾紙：直徑11 cm，Whatman No.1。

(六)玻璃纖維濾紙：直徑11 cm，Whatman GF/A。

三、儀器設備

(一)均質機：STM Process Homogenizer, Japan。

(二)高速振盪器：Recipro shaker, Taitec Co., Ltd., Japan。

(三)離心機：Allegra 25R centrifuge, Beckman Coulter Inc., CA, USA。

(四)氮氣吹乾裝置：N-EVAP™, Organomation Associates, Inc., Berlin, MA, USA。

(五)液相層析管柱：採用日本Nacalai Tesque公司製造之Cosmosil 5C18-AR (5 µm，內徑4.6 mm × 250 mm)管柱。

(六)高效液相層析儀：日本Hitachi公司製造之L-2130幫浦、L-2485螢光偵測器、L2455紫外光偵測器、L-2200自動樣品注射器，數據處理則以EZ Chrom Elite數據處理系統(EZ Chrom Elite for Version 317)進行。

四、檢驗方法

(一)DON檢驗⁽¹⁰⁾

檢體充分混合後取200 g磨碎混勻，秤取混勻之檢體約50 g，精確稱定，置於不銹鋼杯中，加入聚乙二醇10 g及水200 mL，均質1分鐘後，以濾紙過濾，濾液續以玻璃纖維濾紙

做細過濾，精確量取濾液1 mL，以1滴/秒之流速通過DONtest™免疫親和管柱，待濾液完全通過管柱後，再以去離子水5 mL清洗免疫親和管(流速：1滴/秒)，待管柱內水排淨後，取甲醇1 mL以每秒1滴之流速沖提，收集沖提液，以氮氣吹乾，殘留物以移動相0.3 mL溶解，續以針筒過濾器過濾，取濾液供作檢液。

(二)ZON檢驗⁽¹¹⁾

取磨碎混勻之檢體約5 g，精確稱定，置於離心管中，加氯化鉀0.5 g，再加入90%乙腈溶液12.5 mL，以旋渦混和器震盪2分鐘，以3000 rpm離心3分鐘後，再以濾紙過濾。精確量取濾液2 mL加水18 mL混勻後，以玻璃纖維濾紙過濾。精確量取濾液10 mL，以每秒1滴之流速通過Zearala Test™免疫親和管柱，待濾液完全通過管柱後，以水10 mL沖洗2次，流速每秒1滴。待管柱內水排淨後，取甲醇1 mL，以每秒1滴之流速沖提，收集沖提液，以氮氣吹乾，殘留物以移動相溶解，並定容至1 mL，續以針筒過濾器過濾，取濾液供作檢液。

ZON檢量線之製作：精確量取各標準溶液添加於檢體中，依ZON檢驗方法調製檢液，並參照下列條件進行高效液相層析測定，就檢液波峰面積與對應之標準品添加濃度製作檢量線。

五、HPLC之條件

(一)DON檢驗

層析管柱：Cosmosil 5C18-AR，5 μm，內徑4.6 mm × 25 cm

紫外光檢出器：波長220 nm

移動相溶液：10%乙腈水溶液

注射量：50 μL

移動相流速：0.7 mL/min

(二)ZON檢驗

層析管柱：Cosmosil 5C18-AR，5 μm，內徑4.6 mm × 25 cm

螢光檢出器：激發波長274 nm，發射波長440 nm

移動相溶液：50%乙腈水溶液

注射量：50 μL

移動相流速：1.0 mL/min

六、檢體中DON及ZON含量

(一)DON之含量(ppb)

檢體中DON含量(ppb) = $C \times V \times F/M$

C：由標準曲線求得檢液中DON之濃度(ng/mL)

V：檢液之體積(mL)

F：200

M：取樣分析之檢體量(g)

(二)ZON之含量(ppb)

檢體中ZON含量(ppb) = $C \times V/M$

C：由檢量線求得檢液中ZON之濃度(ng/mL)

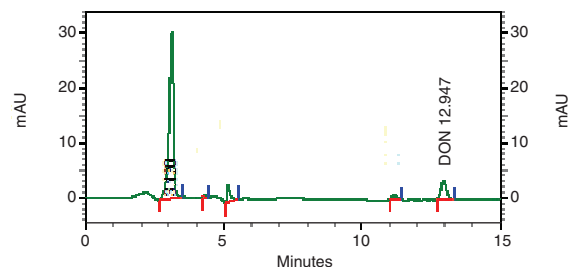
V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

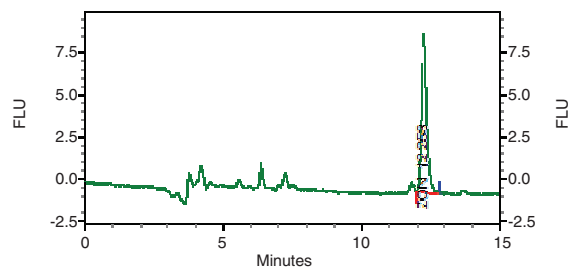
結果與討論

本調查共計抽驗穀類製品70件，DON及ZON

(A)



(B)



圖一、DON (A)及ZON (B)標準品之HPLC圖譜

表一、穀類及其製品中檢出DON及ZON件數

產品類別	件數	檢出DON件數	檢出ZON件數
米及其製品	15	-	-
玉米及其製品	15	1	2
小麥、燕麥等穀類及其製品	40	2	-
總計	70	3	2

註：1. DON檢驗方法之檢出限量為80 ppb

2. ZON檢驗方法之檢出限量為5 ppb

3. "-" - "未檢出"

表二、穀類及其製品檢出DON及ZON之含量

產品名稱	DON (ppb)	ZON (ppb)
爆米花	-	11.58
奶油爆米花	2133.24	10.53
麥片	181.64	-
雜糧餅乾	148.12	-

註："-" - "未檢出"

標準品之HPLC層析圖如圖一所示，其中有3件檢體檢出DON，檢出產品為餅乾、麥片、爆米花各一件，2件爆米花檢體檢出ZON (表一)。產品檢出含量如表二所示，DON檢出量分別為148.12、181.64及2133.24 ppb，國際間DON之限量標準大多介於300-2000 ppb，其中以750 ppb為最多國家所制定，本調查結果顯示1件爆米花之DON含量高於國際間之限量標準2000 ppb；ZON檢出量分別為10.53及11.58 ppb，均遠低於國際間主要之限量標準1000 ppb。

目前國際間所訂定之DON限量標準大多介於300-2000 ppb，Bensassi等人(2010)檢測65件小麥中DON含量，結果有83%檢出DON，含量介於7200-54000 ppb⁽¹²⁾。2011年Al-Hazmi於沙特阿拉伯吉達市場(Jeddah market)抽驗42件小麥，42件小麥均檢出DON⁽¹³⁾。2008年印度學者調查130件市售產品中DON、ZON及玉米赤黴烯醇(zearalenol, ZOL)污染情形，結果有6.92%檢出DON，13.07%檢出ZON，1件檢出ZOL⁽¹⁴⁾。本研究結果顯示，70件檢體中，結果有3件檢出DON，其餘67件米、玉米、小麥、燕麥等穀類及其製品均未檢出DON，檢出率為4.29%，相較國際間DON的污染

情形為低。70件檢體中有2件爆米花檢出ZON，檢出率為2.86%，檢出量分別為10.53及11.58 ppb，均遠低於國際間主要之限量標準1000 ppb。

結 論

於100年3-4月至大台北地區各大賣場、超市抽購穀類產品共70件，結果有3件檢體檢出DON，含量介於148.12-2133.24 ppb，國際間DON之限量標準大多介於300-2000 ppb；2件檢體檢出ZON，惟含量皆低，介於10.53-11.58 ppb之間，遠低於國際間主要之限量標準(1000 ppb)。本調查結果，發現少數檢體污染DON及ZON，惟污染量不高，僅1件爆米花之DON含量高於國際間之限量標準，藉由本調查結果，瞭解市售穀類製品中DON及ZON污染情形，可作為衛生管理單位訂定限量標準之參考。

參考文獻

1. Birzele, B., Prange, A. and Kramer, J. 2000. Deoxynivalenol and ochratoxin A in German wheat and changes of level in relation to storage parameters. Food Addit. Contam. 17(21): 1027-1035.
2. Homdork, S., Fehrmann, H. and Beck, R. 2000. Influence of different storage conditions on the mycotoxins production and quality of *fusarium*-infected wheat grain. J. Phytopathol. 148: 7-15.
3. Li, M., Harkema, J. R., Cuff, C. F. and Pestka, J. J. 2007. Deoxynivalenol exacerbates viral bronchopneumonia induced by respiratory reovirus infection. Toxicol. Sci. 95: 412-426.
4. FAO. 2003. Mycotoxin regulations in 2003 and current developments. [http://www.fao.org/docrep/007/y5499e/y5499e07.htm].
5. Cetin, Y. and Bullerman, L. B. 2005. Evaluation of reduced toxicity of zearalenone by extrusion processing as measured by the MTT cell proliferation assay. J. Agric. Food Chem. 53: 6558-6563.
6. Zinedine, A., Soriano, J. M., Molto, J. C. and Manes, J. 2007. Review on the toxicity,

- occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An oestrogen mycotoxin. *Food Chem. Toxicol.* 45: 1-18.
7. Bilgrami, K. S. and Choudhary, A. K. 1998. Mycotoxins in pre-harvest contamination of agricultural crops. pp. 1-44 in "Mycotoxins in Agricultural and Food Safety" Marcel Dekker Publishers. New York.
 8. Hussein, H. S. and Brasel, J. M. 2001. Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology* 167: 101-134.
 9. Zinedine, A., Soriano, J. M., Juan, C., Mojemmi, B., Molto, J. C., Bouklouze, A., Cherrah, Y., Idrissi, L., El Aouad, R. and Manes, J. 2007. Incidence of ochratoxin A in rice and dried fruits from rabat and sale area, Morocco. *Food Addit. Contam.* 24: 285-291.
 10. 行政院衛生署。2006。食品中黴菌毒素檢驗方法－脫氧雪腐鐮刀菌烯醇之檢驗。95.07.18署授食字第0951800007 號公告。
 11. 行政院衛生署。2008。食品中黴菌毒素檢驗方法－玉米赤黴毒素之檢驗。97.03.31署授食字第0971800105 號公告。
 12. Bensassi, F., Zaied, C., Abid, S., Hajlaoui, M. R. and Bacha, H. 2010. Occurrence of deoxynivalenol in durum wheat in Tunisia. *Food Control* 21: 281-285.
 13. Al-Hazmi, N. A. 2011. Fungal flora and deoxynivalenol (DON) level in wheat from Jeddah market, Saudi Arabia. *African J. Biotechnol.* 10(2): 168-173.
 14. Koul, A. and Sumball, G. 2008. Detection of zearalenone, zearalenol and deoxynivalenol from medicinally important dried rhizomes and root tubers. *African J. Biotechnol.* 7(22): 4136-4139.

A Survey of Deoxynivalenol and Zearalenone in Cereal Products

YING-CHUN CHEN, WEI-TING SU, CHIA-DING LIAO, HSU-YANG LIN,
LIH-CHING CHIUEH AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Division of Research and Analysis, FDA

ABSTRACT

Mycotoxins are known as carcinogenic, and harmful to the health of humans and animals, and even caused huge economic loss. The regulations have not been set for the deoxynivalenol (DON) and zearalenone (ZON) in Taiwan. In order to understand the contamination situation in food, a survey of DON and ZON contents in market products was conducted by TFDA. Seventy products including 15 rice, 15 corn and 40 cereal products were collected from convenient stores, supermarkets and grocery stores from March to April, 2011. The results showed that DON was detected in three samples ranging from 148.12-2133.24 ppb, and ZON in two samples ranging from 10.53-11.58 ppb. The result of this survey also showed that 1 popcorn sample was contaminated with DON levels above the international limits.

Key words: cereals, deoxynivalenol, zearalenone