

调查研究

河南省粮食及其制品中真菌毒素污染情况调查

李俊玲,王书舟,吴俊威,申磊,姚秀娟

(安阳市疾病预防控制中心,河南 安阳 455000)

摘要:目的 了解河南省市售粮食及其制品中真菌毒素污染的种类和程度。方法 2018—2019年采集河南省市售粮食及其制品,采用同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法测定16种真菌毒素含量,检测结果按照GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》进行评价分析。结果 100份玉米面、玉米渣及玉米粒中伏马菌素、玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇是主要污染真菌毒素,检出率范围为0.0%~95.7%;220份小麦粉、面条和馒头中脱氧雪腐镰刀菌烯醇检出率分别为78.0%(124/159)、64.3%(18/28)和87.9%(29/33);其他真菌毒素含量较低或未检出。结论 河南省粮食及其制品中存在不同程度的真菌毒素污染问题,尤其是玉米及其制品中伏马菌素有较高的检出率,应及时开展溯源调查,尽快采取相应控制措施。

关键词:粮食;真菌毒素;污染;调查;河南

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2020)04-0418-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2020.04.013

Investigation of mycotoxins in grain and its products in Henan Province

LI Junling, WANG Shuzhou, WU Junwei, SHEN Lei, YAO Xiujuan

(Anyang Center for Disease Control and Prevention, Henan Anyang 455000, China)

Abstract: Objective To understand the types and extent of mycotoxins in grains and its products sold in Henan Province. **Methods** During 2018-2019, 16 kinds of mycotoxins were detected by isotope dilution ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results were evaluated and analyzed according to GB 2761-2017 national food safety standard mycotoxin limit in food. **Results** Fumonisin, zearalenone, aflatoxin and deoxynivalenol were the main mycotoxins in 100 corn flour, corn dregs and corn kernels, the detection rate ranged from 0.0% to 95.7%. The detection rates of deoxynivalenol in 220 wheat flour, noodles and steamed bread were 78.0% (124/159), 64.3% (18/28) and 87.9% (29/33) respectively, and the content of other mycotoxins was very low or not detected. **Conclusion** There were different levels of mycotoxin pollution in grain and its products in Henan Province, especially fumonisin in corn and its products. It is necessary to carry out traceability investigation in time and take corresponding control measures as soon as possible.

Key words: Grain; mycotoxins; contamination; investigation; Henan

真菌毒素(mycotoxin)是真菌产生的对人体危害性很大且具有生物毒性的次级代谢产物。粮食及其制品在生长、收割、贮存、运输及加工中都会暴露或接触到产毒真菌,粮食被污染后,不仅会使其食用价值降低,甚至完全不能食用,而且对人类会造成中毒、致癌和致突变等健康危害^[1-2]。国外对粮食中真菌毒素污染调查也表明,真菌毒素检出率高,部分地区超标严重,据联合国粮农组织估算,全球每年约有25%的粮食受到不同程度真菌毒素污染,造成数千亿元损失,严重影响经济、贸易和社会

发展^[3-4]。无论是发展中国家,还是美国、加拿大、法国、英国、澳大利亚等发达国家都存在严重的真菌毒素污染问题,粮食及其制品中真菌毒素污染问题是世界各国高度关注的食品安全热点问题^[5]。中国是受真菌毒素污染比较严重的国家之一,每年因真菌毒素污染粮油造成的直接经济损失达680亿~850亿元,作为粮食生产大国,玉米和小麦是我国居民的主要食品原料,尤其对于饮食习惯以粮食及其制品如小麦粉、面条和馒头等作为主食的人群,真菌毒素污染问题尤为突出。对于这些粮食及其制品能否安全端上消费者的餐桌,应引起各界广泛关注并运用科学研究进行分析解决^[4,6]。

为了解粮食及其制品中真菌毒素污染情况,也为监管部门制定政策及国家卫生标准提供理论及

收稿日期:2020-04-27

基金项目:安阳市科技攻关项目(2018-78)

作者简介:李俊玲 女 副主任技师 研究方向为理化检验

E-mail:lijunlingf@163.com

数据支持^[7],本研究于2018—2019年分别对河南省新收获玉米及其制品、小麦及其制品同时进行16种真菌毒素检测与分析,其中黄曲霉毒素(aflatoxin, AF)包括AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂,伏马菌素(fumonisin, FB)包括FB₁、FB₂、FB₃,此外还有雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol, NIV)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、赭曲霉毒素A(ochratoxin A, OTA)、杂色曲霉毒素(sterigmatocytin, ST)、T-2毒素、HT-2毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)及其乙酰化衍生物3-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-ADON)和15-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-ADON)。这些毒素也是主要贸易国(地区)食品中重点关注和监控的真菌毒素以及粮食及其制品中常见的易被污染危害人类健康的十几种真菌毒素^[8-10],以期望为真菌毒素研究提供初步调查和参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

按照监测计划要求并根据河南省居民的饮食消费情况,2018—2019年在河南省采集市售样品共320份,其中玉米及其制品100份、小麦及其制品220份,具体品种包括玉米面、玉米渣、玉米粒、小麦粉、面条、馒头,采样情况见表1。

表1 粮食及其制品采样情况

Table 1 Sampling of grain and its products

| 食品种类 | 食品类别 | 样品份数 |
|--------|------|------|
| 玉米及其制品 | 玉米渣 | 37 |
| | 玉米粒 | 16 |
| | 玉米面 | 47 |
| 小麦及其制品 | 小麦粉 | 159 |
| | 面条 | 28 |
| | 馒头 | 33 |

1.1.2 主要仪器与试剂

TQ-S超高效液相色谱-串联质谱仪(美国Waters),电子天平(感量0.001g),高速粉碎机,多位试管涡旋振荡器,漩涡混匀器。

Multitoxin标准物质(QCM7C1),16种真菌毒素标准品AFB₁(L18204A)、AFB₂(L18204A)、AFG₁(L18204A)、AFG₂(L18204A)、DON(L17012M)、3-ADON(L17012M)、15-ADON(L17012M)、NIV(L17012M)、ZEN(L16165M)、OTA(L18304B)、FB₁(L18025M)、FB₂(L18025M)、FB₃(L18415C)、ST(18325S)、T-2毒素(L19302M)和HT-2毒素(L19302M),以及相应的15种¹³C同位素内标标准溶液(无15-ADON)均购自美国ROMER;乙腈(CH₃CN,色谱纯)。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

采用同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱测定方法,严格按照操作规程进行检测,并采用平行样品和加标样品进行质量控制,相对标准偏差(RSD)和加标回收范围分别为4.4%~7.6%和85.2%~105.0%,对超标样品及时进行复测^[11]。AFB₁、AFB₂、AFG₁的检测限均为0.1μg/kg,AFG₂为0.5μg/kg,OTA和T-2毒素均为1.0μg/kg,DON、3-ADON、15-ADON、ZEN、FB₁、FB₂、ST和HT-2毒素均为5.0μg/kg,FB₃为10.0μg/kg,NIV为35.0μg/kg。

1.2.2 评价方法

按照GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》^[12]对检测结果进行评价分析。

1.3 统计学分析

所测数据全部输入Excel数据库,数据比较采用PEMS 3.1统计软件进行。

2 结果与分析

2.1 玉米及其制品监测结果

本次调查同时对100份玉米及其制品中的16种真菌毒素进行检测与分析,结果显示FB₁、FB₂、FB₃、DON、AFB₁和ZEN是污染玉米及其制品的主要真菌毒素,总检出率分别为94.0%(94/100)、90.0%(90/100)、88.0%(88/100)、56.0%(56/100)、55.0%(55/100)和33.0%(33/100);15-ADON、AFB₂和OTA检出率较低;3-ADON、NIV、AFG₁、AFG₂、ST、T-2毒素、HT-2毒素均未检出,见表2。

按照GB 2761—2017^[12]中限量标准,玉米、玉米面(渣)及其制品中AFB₁为20μg/kg,ZEN为60μg/kg,OTA为5.0μg/kg,DON为1000μg/kg,其他无标准。由此得出玉米及其制品中,AFB₁、ZEN和DON总超标率分别为1.0%(1/100)、6.0%(6/100)和0.0%(0/100)。对于国内暂无FB限量标准,参考国际食品污染物法典委员会(CCCF)标准,以FB₁、FB₂总和计,玉米为4000μg/kg,玉米面(渣)为2000μg/kg,得出玉米及其制品中FB超标率为8.0%(8/100),其中玉米渣、玉米面和玉米粒超标率分别为5.4%(2/37)、12.8%(6/47)和0.0%(0/16)。

2.2 小麦及其制品监测结果

220份小麦及其制品中DON、ZEN、FB₁以及NIV总检出率分别为77.7%(171/220)、0.9%(2/220)、1.4%(3/220)和0.5%(1/220),ZEN和DON的总超标率为0.5%(1/220)和

表2 玉米及其制品中真菌毒素监测情况

Table 2 Monitoring of mycotoxins in corn and its products

| 污染物 | 食品类别 | 平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | P50/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 最大值/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 检出率/% | 超标率/% |
|------------------|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------|
| DON | 玉米渣 | 69.40 | 24.80 | 542.88 | 59.5(22/37) | 0.0(0/37) |
| | 玉米粒 | 42.00 | 2.50 | 192.60 | 31.3(5/16) | 0.0(0/16) |
| | 玉米面 | 83.18 | 32.30 | 628.68 | 61.7(29/47) | 0.0(0/47) |
| AFB ₁ | 玉米渣 | 1.11 | 0.24 | 6.61 | 54.1(20/37) | 0.0(0/37) |
| | 玉米粒 | 0.14 | 0.05 | 0.72 | 25.0(4/16) | 0.0(0/16) |
| | 玉米面 | 4.26 | 0.48 | 140.30 | 66.0(31/47) | 2.1(1/47) |
| ZEN | 玉米渣 | 15.55 | 2.50 | 336.48 | 29.7(11/37) | 5.4(2/37) |
| | 玉米粒 | 7.44 | 2.50 | 39.24 | 18.8(3/16) | 0.0(0/16) |
| | 玉米面 | 22.18 | 2.50 | 347.40 | 40.4(19/47) | 8.5(4/47) |
| FB ₁ | 玉米渣 | 629.84 | 159.48 | 10 302.24 | 94.6(35/37) | — |
| | 玉米粒 | 344.39 | 127.92 | 2 417.64 | 87.5(14/16) | — |
| | 玉米面 | 819.15 | 286.08 | 9 191.64 | 95.7(45/47) | — |
| FB ₂ | 玉米渣 | 103.81 | 27.24 | 1 851.12 | 91.9(34/37) | — |
| | 玉米粒 | 52.17 | 8.88 | 394.08 | 75.0(12/16) | — |
| | 玉米面 | 143.36 | 40.56 | 1 725.00 | 93.6(44/47) | — |
| FB ₃ | 玉米渣 | 98.85 | 29.28 | 1 727.28 | 89.2(33/37) | — |
| | 玉米粒 | 43.90 | 15.24 | 180.36 | 75.0(12/16) | — |
| | 玉米面 | 122.94 | 34.08 | 1 543.80 | 91.5(43/47) | — |
| 15-ADON | 玉米渣 | 4.81 | 2.50 | 55.56 | 8.1(3/37) | — |
| | 玉米粒 | 5.31 | 2.50 | 47.52 | 6.3(1/16) | — |
| | 玉米面 | 7.57 | 2.50 | 120.60 | 8.5(4/47) | — |
| AFB ₂ | 玉米渣 | 0.07 | 0.05 | 0.48 | 10.8(4/37) | — |
| | 玉米粒 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.0(0/16) | — |
| | 玉米面 | 0.25 | 0.05 | 7.92 | 12.8(6/47) | — |
| OTA | 玉米渣 | 0.10 | 0.05 | 1.84 | 2.7(1/37) | 0.0(0/37) |
| | 玉米粒 | 0.11 | 0.05 | 0.96 | 6.3(1/16) | 0.0(0/16) |
| | 玉米面 | 0.17 | 0.05 | 2.16 | 6.4(3/47) | 0.0(0/47) |

注:—表示我国无限量标准,故该项不统计

0.0%(0/220),其他12种真菌毒素均未检出,见表3。DON是污染小麦及其制品的主要真菌毒素,此次检测最大值为馒头739.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表3 小麦及其制品中真菌毒素监测情况

Table 3 Monitoring of deoxynivalenol in wheat and its products

| 污染物 | 食品类别 | 平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | P50/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 最大值/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 检出率/% | 超标率/% |
|-----------------|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|------------|
| DON | 小麦粉 | 99.81 | 47.51 | 690.95 | 78.0(124/159) | 0.0(0/159) |
| | 面条 | 196.23 | 136.56 | 589.81 | 64.3(18/28) | 0.0(0/28) |
| | 馒头 | 154.53 | 83.04 | 739.64 | 87.9(29/33) | 0.0(0/33) |
| ZEN | 小麦粉 | 3.23 | 2.50 | 119.30 | 0.6(1/159) | 0.6(1/159) |
| | 面条 | 2.75 | 2.50 | 9.50 | 3.6(1/28) | 0.0(0/28) |
| | 馒头 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 0.0(0/33) | 0.0(0/33) |
| FB ₁ | 小麦粉 | 2.58 | 2.50 | 15.28 | 0.6(1/159) | — |
| | 面条 | 3.59 | 2.50 | 23.95 | 7.1(2/28) | — |
| | 馒头 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 0.0(0/33) | — |
| NIV | 小麦粉 | 17.50 | 17.50 | 17.50 | 0.0(0/159) | — |
| | 面条 | 19.08 | 17.50 | 61.70 | 3.6(1/28) | — |
| | 馒头 | 17.50 | 17.50 | 17.50 | 0.0(0/33) | — |

注:—表示我国无限量标准,故该项不统计

3 讨论

我国主要粮食受镰刀菌毒素污染较严重,据化学结构不同,镰刀菌毒素分为单端孢霉烯族化合物、ZEN、FB等类型,DON属于单端孢霉烯族化合物B类化合物^[13]。从本次监测结果可以得出,玉米及其制品中FB、ZEN、DON以及AF较其他几种真菌

毒素污染水平高。2014—2015年河南省部分粮食中真菌毒素污染状况调查的玉米面(碴、片)中,FB平均值、最大值以及检出率范围分别为56.8~161 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1 130~7 650 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以及55.2%~65.6%^[14],本研究远高于此结果,提示应及时开展溯源调查,采取相应控制措施。本研究中,玉米及其制品中ZEN检出率(33.0%)高于2013年和2014—2015年

河南省检测结果(24.4%、2.78%),超标率(6.0%)与2010—2013年河南省玉米中真菌毒素污染调查结果(6.9%)相当,但高于2014—2015年河南省相关调查结果(0.0%)^[13-15]。本次调查发现干瘪、没有正常长成成熟的玉米籽粒易被真菌毒素污染,与文献报道的结果^[15]一致。玉米易长霉菌,尤其对于FB的高检出、高含量,通过每日耐受摄入量完善其健康指导值和限量标准,切实保障居民食品安全和公共健康。DON的污染范围广泛,小麦粉、馒头、面条、玉米中均有检出^[16]。本次调查提示小麦及其制品中普遍存在DON污染,虽然样品中DON未超出限量标准,但仍存在高检出现象,含量也不容乐观,对以面食为主的消费人群,长期、高摄入量人群或是固定品牌食用者还可能存在一定的健康风险,应引起足够的重视。

研究^[17]表明,气象条件、农艺措施、虫害等是田间镰刀菌毒素产生的常见影响因素,也与贮运过程中的机械损伤、虫害、鼠害等有关。应建立风险评估模型(体制),用于预防真菌毒素污染对人体的健康损害。另外,我国与主要贸易国/地区/国际组织制定食品中真菌毒素限量的种类对比,中国目前包括7种、欧盟(加工和未加工粮食作物及其制品真菌毒素标准)9种、美国5种、日本3种、CCCF 5种;除中国外,其他国家/组织均包括AF总量限量,欧盟还包括AFB₁限量。我国对AF总量、T-2毒素和HT-2毒素等还没有限量要求,有待完善。经过物理加工,粮食及其制品中的真菌毒素会有一定的变化,国内缺乏初加工或加工产品的真菌限量标准,还可以对食品类别再进行细分,避免成品粮和原粮采取一样的标准。我国目前真菌毒素限量标准分类和毒素种类均有待补充和细化^[8,17-18],河南省作为小麦、玉米的主产区,更应关注粮食类食品安全,确保消费者身体健康。

参考文献

[1] 黄天培,何佩茹,潘洁茹,等. 食品常见真菌毒素的危害及其防止措施[J]. 生物安全学报, 2011,20(2): 108-112.

- [2] 余超,罗晓燕,李迎月,等. 2013—2015年广州市市售普洱茶真菌毒素污染调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2017,29(6): 719-722.
- [3] 许娇娇,黄百芬,周健,等. 直接稀释-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定谷物及其制品中16种真菌毒素[J]. 中国食品卫生杂志, 2017,29(6): 708-715.
- [4] 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.
- [5] 刘晓庚. 储粮中真菌毒素及其防控[J]. 粮食与油脂, 2008(8): 37-41.
- [6] 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.
- [7] 卢素格,张榕杰,马青青,等. 2016—2017年河南省小麦粉中4种交链孢毒素污染情况调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2018,30(6): 612-615.
- [8] 刘青,邹志飞,余场扬,等. 食品中真菌毒素法规限量标准概述[J]. 中国酿造, 2017,36(1): 12-18.
- [9] 马惠蕊,王玉坤,刘淑艳,等. 食源性真菌毒素检测技术研究进展[J]. 福建分析测试, 2011,20(1): 40-43,49.
- [10] 廉慧锋,赵笑天,王蓉珍,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米、花生、麦仁中的9种真菌毒素[J]. 食品科学, 2010,31(20): 360-366.
- [11] 国家食品安全风险评估中心. 2018年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册[Z]. 2018.
- [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- [13] 解魁,李杉,杨丽,等. 2013年河南省部分食品中真菌毒素污染状况分析[J]. 现代预防医学, 2015,42(21): 3877-3879.
- [14] 李杉,袁蒲,付鹏钰,等. 2014—2015年河南省部分食品中真菌毒素污染状况调查分析[J]. 中国卫生产业, 2017(27): 144-147.
- [15] 李磊,姬建生,赵军锋. 河南省玉米真菌毒素污染调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2017,27(8): 1171-1173.
- [16] 朱惠扬,罗晓燕,林玉娜. 广州地区面粉及其加工食品中呕吐毒素的污染状况调查[J]. 江苏预防医学, 2013, 24(6): 14-15.
- [17] 畅慧霞,王亚平. 粮食及其制品真菌毒素监测与处理技术发展现状与趋势[J]. 河南工业大学学报(社会科学版), 2014, 10(2): 15-20.
- [18] 尚艳娥,杨卫民. CAC、欧盟、美国与中国粮食中真菌毒素限量标准的差异分析[J]. 食品科学技术学报, 2019,37(1): 10-15.