

综述

食用植物油中真菌毒素研究进展

黄常刚^{1,2}, 闫兆凤^{1,3}, 杨欣¹, 杨大进¹(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 2. 武汉市疾病预防控制中心, 湖北 武汉 430020;
3. 威海市疾病预防控制中心, 山东 威海 264200)

摘要: 真菌毒素早已被证实是一类对人类极其有害的物质, 食用植物油中含有的多种真菌毒素可致癌、致突变, 对人体产生遗传毒性。本文就食用植物油中真菌毒素的来源、危害、检测方法、限量标准、污染现状和污染防治等方面的研究进展进行了综述。

关键词: 食用植物油; 真菌毒素; 研究进展

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2023)06-0967-08

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.06.028

Research progress of mycotoxins in edible vegetable oilHUANG Changgang^{1,2}, YAN Zhaofeng^{1,3}, YANG Xin¹, YANG Dajin¹

(1. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China;

2. Wuhan Center for Disease Prevention and Control, Hubei Wuhan 430020, China;

3. Weihai Centre for Disease Control and Prevention, Shandong Weihai 264200, China)

Abstract: Mycotoxins have proven to be harmful substances to human health. Edible vegetable oils contain a variety of mycotoxins that are carcinogenic, mutagenic, and genotoxic to the human body. This paper comprehensively discusses the research progress on mycotoxins in edible vegetable oils, covering aspects such as their sources, harmful effects, detection methods, limit standards, pollution status, and pollution control.

Key words: Edible vegetable oils; mycotoxins; research progress

真菌毒素是由产毒真菌在生长过程中产生的易对人和动物产生危害的小分子次级代谢化合物^[1]。目前,全世界已知的真菌毒素有400多种,主要包括黄曲霉毒素(Aflatoxins, AFs)、赭曲霉毒素、展青霉素、单端孢霉烯族毒素、玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)、伏马毒素(Fumonisin, FBs)、杂色曲霉毒素、串珠镰刀菌毒素、橘霉素等,这些毒素均能够对人类健康产生危害,但人们接触较多的只是其中少数几类,包括AFs、赭曲霉毒素、单端孢霉烯族毒素、ZEN和FBs等^[2]。在农作物生长、收获、贮存、加工直到送上餐桌的全过程中,油料作物和食

用植物油作为其中易受真菌污染的一类食品原料,极易被真菌毒素污染。据联合国粮农组织估计,全世界范围内受到真菌毒素污染的农作物及产品每年约占25%,并带来每年高达数千万美元的直接经济损失,间接损失预估达十几亿美元^[3]。研究发现,油料作物中的真菌毒素通过不同加工方式都可以迁移到食用植物油中,且由于真菌毒素存在热稳定性强的特点,使得食用植物油中真菌毒素具有较大的潜在健康风险^[4-5]。

1 食用植物油中常见的真菌毒素

受食用植物油来源的作物品种限制,不是所有的真菌毒素都能在食用植物油中被发现,相关报道显示,AFs、赭曲霉毒素A(Ochratoxin A, OTA)、FBs、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON)和ZEN是目前食用植物油中污染较为严重的几类真菌毒素^[6-7]。

1.1 黄曲霉毒素

AFs是一类由黄曲霉和寄生曲霉代谢产生的双呋喃环类毒素^[8],其衍生物共有约20种,主要种类

收稿日期:2022-03-22

基金项目:武汉市公共卫生及卫生政策科研项目(WG17C03);湖北省自然科学基金项目(2016CFB177);国家重点研发计划(2019YFC1605200,2019YFC1605202)

作者简介:黄常刚 男 主管技师 研究方向为食品卫生与检验

E-mail:hcg@whcdc.org

通信作者:杨欣 女 研究员 研究方向为食品卫生

E-mail:yangxin@cfsa.net.cn

的结构见图1。

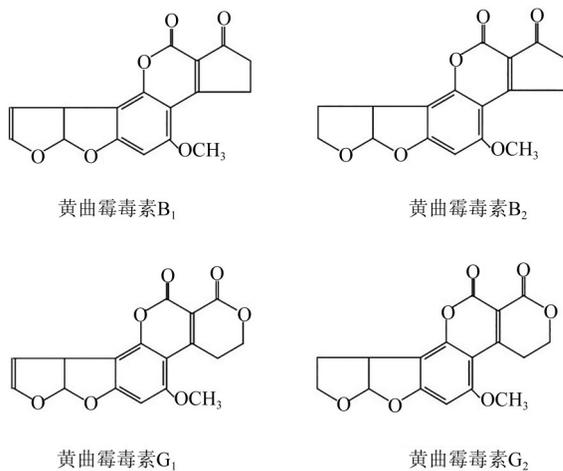


图1 黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂结构图

Figure 1 Structures of aflatoxin B₁, B₂, G₁ and G₂

在油料作物和食用植物油中,常见的AFs包括AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂,能够污染油料作物如玉米、大豆、花生、菜籽等,其中又以AFB₁污染最为严重^[6]。在毒性方面,AFs是公认的强致癌物种类,国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将AFB₁、AFB₂、AFG₁和AFG₂确立为I类致癌物质^[1],是所有真菌毒素中毒性最强的一类。AFs对人体和动物的危害表现为致突变性、致癌性(特别是导致肝癌)、致畸性和免疫毒性等,且同时表现为急性中毒症状和慢性积累效应^[9]。

1.2 赭曲霉毒素A

曲霉属的7种曲霉和青霉属的6种青霉均可产生赭曲霉毒素^[8],其中以OTA毒性最大,也最重要^[10]。OTA能够污染花生、葵花籽、玉米、橄榄、亚麻籽等油料作物和相应的食用植物油^[6]。OTA对生物体存在致癌性等多种危害,以对肾脏的不可逆损伤为主,是危害性仅次于AFs的一类真菌毒素,IARC将OTA确立为II B类致癌物质^[1]。

1.3 伏马毒素

FBs是一类由多种多氢醇和丙三羧酸组成的双酯化合物,主要由串珠镰刀菌和一些镰孢菌产生,已知的FBs包括A、B、C和P4个组,但其中只有B组和A组被认为是重要和有研究价值的^[11],且其中主要是FB₁(FB₁和FB₂均被IARC确立为II B类致癌物)^[1]。不同于前两种真菌毒素,FBs一般主要污染花生和玉米两种油料作物,特别是在玉米中的污染最为严重^[6,9]。FBs对生物体的危害表现为致癌性、肝肾毒性和免疫毒性^[8-9]。

1.4 脱氧雪腐镰刀菌烯醇

单端孢霉烯族化合物是一类由镰刀菌属等多种菌属产生的真菌毒素,包含4种类型,其中C、D

型研究报道较少,A型在植物油中不常见,B型的代表毒素为DON及其衍生物^[11-12]。DON又称呕吐毒素,被IARC列为III类致癌物,表明其对人体致癌性弱于前几种(属于对人体致癌性尚无法分类级)^[11,12]。但是人体摄入DON会导致急性和慢性中毒,其中急性中毒的典型症状为呕吐,其他危害包括导致消化系统紊乱,氧化损伤,以及对动物和人类的生殖毒性^[11]。DON主要污染油料作物为玉米,另外还包括大豆、红花籽、亚麻籽等^[6]。

1.5 玉米赤霉烯酮

ZEN又称F-2毒素,首次发现是从有赤霉病的玉米中分离得到,可以由禾谷镰刀菌、黄色镰刀菌、木贼镰刀菌、三线镰刀菌等菌种产生,包含多种衍生物^[8-9,11]。玉米是ZEN最主要的污染油料作物,此外该毒素也污染花生和大豆。ZEN具有雌激素属性,主要作用于动物生殖系统,对生物体产生生殖毒性、肝肾毒性和免疫毒性等,但对人体不致癌(III类致癌物,IARC)^[1,11]。

2 检测方法

食用植物油中含有的大量油脂、脂肪酸和色素,会对检测造成干扰,因而发展合适的样品前处理技术,采用高灵敏度的检测技术对食用植物油中真菌毒素进行定性定量分析,已成为近年来的热点。

2.1 前处理技术

目前分析报道中食用植物油的前处理技术很多^[13],本文简要介绍以下几种。

2.1.1 液-液萃取

液-液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)操作简便,张宇等^[14]在乙腈/水体系中加入甲酸辅助提取测定植物油中16种真菌毒素,获得了较为理想的结果,可用于植物油的快速检测分析。单纯的LLE获得的制备液中杂质较多,往往需要进一步稀释来消除干扰。另外,现在已普遍应用的低温高速冷冻离心也可以在一定程度上脱脂,配合LLE使用。

2.1.2 固相萃取

免疫亲和柱萃取(Immunoaffinity column, IAC)特异性强,在食用植物油检测中应用广泛,从单个到多种真菌毒素均有报道,如张昆仑等^[15]使用Zearastar COIAC 4000免疫亲和柱分析植物油中ZEN,净化后使用液相色谱测定,相关系数达到0.9999以上,回收率在87.5%~111.5%之间,准确度高,重现性好。邹淼等^[16]使用六合一型免疫亲和柱同时净化食用植物油中16种真菌毒素,液质分析测定,平均回收

率在 75.9%~104.5% 之间,实验结果表明该方法净化效果好,具有良好的精密度和准确度。

目前已有的报道显示多功能净化柱萃取(Multifunction cleanup column, MFC)可满足植物油中至少两种毒素的同时净化。如邢亚楠等^[17]使用 MycoSep[®] 226 多功能净化柱,净化食用植物油中 AFs 和 OTA,获得相关系数>0.999 6,回收率超过 74% 的净化结果,稳定性和精密性均良好。刘丹等^[18]使用 MultiSep 226 多功能净化柱净化植物油中 13 种真菌毒素,除个别毒素外,回收率均保持在 70% 以上,方法重现性好,准确可靠。杨帅等^[19]应用一种改进的 Captival EMR-Lipid 固相萃取净化柱对样品进行净化,可同时分析食用植物油中 28 种真菌毒素,且线性相关系数均>0.999,回收率在 60%~120% 之间,是目前已检索到同时检测食用植物油中真菌毒素最多的公开报道。

在新型固相萃取技术方面,宋月等^[20]选用的 Al₂O₃-C₁₈ 能吸附极性到非极性的化合物杂质,而 AFs 和 ZEN 等毒素不被吸附,方法回收率和重现性好,净化效果优于传统免疫亲和柱。ZHOU 等^[21]开发了一种基于腐殖酸结合二氧化硅的固相萃取方法(Humic acid-bonded silica-solid-phase extraction, HAS-SPE)用于同时净化 4 种 AFs,回收率在 82%~106% 之间,该方法在满足回收率和较好净化需求的同时,减少了溶剂使用量,简化了实验步骤。

2.1.3 QuEChERS

QuEChERS 法是一种操作极为简便的样品前处理方法,如周鸿等^[22]以 PSA 和 C₁₈ 对样品进行净化,去除提取液中的脂肪酸和脂类物质,消除了部分基质干扰,4 种 AFs 线性相关系数不低于 0.999 2,回收率在 85.9%~104% 之间。SHARMILI 等^[23]比较了多种吸附剂的净化效果,实验发现当 C₁₈ 和石墨化炭黑比例为 3:1 时,可以获得对食用植物油中多种真菌毒素最佳和可接受的结果,回收率在 87.9%~106.6% 之间,且该方法相对于免疫亲和柱法分析耗用时间更短,更具应用价值。

2.1.4 动态共价化学肼

动态共价化学肼(Dynamic covalent hydrazine chemistry, DCHC)净化法其实是一种改进的固相萃取法,DRZYMALA 等^[24]将基于 DCHC 的固相萃取和高效液相色谱串联成一体化在线分析系统,用于分析食用植物油中的 ZEN,对 3 种样品进行加标回收实验得到的平均回收率为 78%,这种 DCHC-SPE-HPLC 在线分析系统减少了前处理操作步骤,节省了时间和试剂消耗,更加廉价高效。

2.2 检测技术

真菌毒素检测技术包括薄层色谱分析(Thin layer chromatography, TLC)法、免疫分析技术、毛细管电泳法(Capillary electrophoresis, CE)、气相色谱法(Gas chromatography, GC)、高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)、气质联用法(GC-MS)、液质联用法(LC-MS)、生物学检测方法等多种方法^[13]。其中 TLC 灵敏度较差,操作较为繁琐且准确度低,已被逐渐淘汰,GC、GC-MS 仅能用于少部分热稳定真菌毒素分析,CE 稳定性差,常规分析应用较少,这几类方法在食用植物油中真菌毒素检测方面鲜有报道。本文只介绍免疫分析技术、HPLC、LC-MS 和生物学检测方法。

2.2.1 免疫分析技术

免疫分析技术中最常用的是酶联免疫分析法(Enzyme linked immunosorbent assay, ELISA),该方法比较成熟,目前文献中没有更为优化和改进的新报道。YU 等^[25]提出了一种基于 MWCNTs/RTIL 的薄膜免疫传感器电化学分析法用于橄榄油中 AFB₁ 测定,检出限能低至 0.03 ng/mL,方法简便、快速、灵敏、可靠,可将其推广应用至其他相关产品中真菌毒素检测。免疫层析法基于抗原-抗体特异性作用,以某种新型介质(如量子点)为背景信号,能够快速直接测定食用植物油中真菌毒素,如江湖等^[26]制备了一种肉眼观测的多色荧光免疫层析试纸条,可同时快速检测粮油制品中 AFB₁、OTA、ZEN、DON 和 FB₁ 5 种真菌毒素。

2.2.2 HPLC

基于真菌毒素的结构特点,在使用 HPLC 进行测定时,一般需要对真菌毒素进行衍生化以获得荧光特性,然后使用荧光检测器(Fluorescence detector, FLD)进行定性定量确证^[27]。HPLC-FLD 测定食用植物油中真菌毒素多聚焦于单个真菌毒素或者检测方法较为成熟的 4 种 AFs^[15,24,27],只有个别报道^[17,28]同时分析了两种或两种以上真菌毒素,但是当液相色谱-荧光检测器法同时分析的真菌毒素过多时,会导致分离效果变差和一定程度的灵敏度下降。

2.2.3 LC-MS

随着时代发展,在食用植物油中的真菌毒素检测中,LC-MS 正发挥越来越主导的作用,由近 5 年文献报道(表 1)可看出,LC-MS 均用来同时分析多种真菌毒素,最多可同时检测 28 种^[19];除个别真菌毒素(如 DON)外,使用该方法获得的方法检出限基本上低于 1.0 μg/kg。

LC-MS 使用超高效液相色谱后分析时间大大

缩短,16种真菌毒素能够在10 min内分析完毕^[14]。在液相色谱分离后,LC-MS更多依赖质谱对目标物的分析确证,表1测定多种真菌毒素时,均采用电喷雾电离(Electrospray ionization, ESI)源对目标

物进行离子化;根据真菌毒素的不同结构特点,分别采用正、负离子模式^[18]。样品分析时,通常对所有目标物均采用同步加入¹³C同位素取代内标进行校准,以消除基质干扰并获得准确的定量结果^[14]。

表1 高效液相色谱-质谱法检测食用植物油中真菌毒素

Table 1 Mycotoxins in edible vegetable oils detected by HPLC-MS

真菌毒素种类	样品种类	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	调和油等10种食用植物油	0.012~0.035	0.039~0.12	82~106	4.4~8.2	[21]
AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂	食用植物油	0.3~0.5	1.0~1.7	91.1~104	3.2~8.9	[22]
AFB ₁ 、AFB ₂ 、AFG ₁ 、AFG ₂ 、ZEN、 α -ZEL	花生油、玉米油	0.03~0.3	0.1~1.0	70.3~108.0	4.2~10.5	[20]
AFB ₁ 等11种	花椒调味油	0.02~0.10	0.15~2.00	68.5~102.5	0.81~6.87	[29]
AFB ₁ 等13种	花生油、玉米油	0.05~3.0	0.10~10	66.6~114.9	1.2~17.9	[18]
AFB ₁ 等16种	食用植物油	0.1~16.5	0.3~50	75.9~104.5	2.3~9.2	[16]
AFB ₁ 等16种	食用植物油	0.10~10	0.30~30	88.3~104.6	1.1~7.4	[14]
AFB ₁ 等28种	食用植物油	0.002~0.486	0.007~1.619	60.2~123.1	2.4~12.2	[19]

2.2.4 生物学检测方法

生物学检测方法有别于仪器检测技术和免疫分析技术,主要是利用高灵敏的生物传感器快速检测痕量真菌毒素^[30]。WU等^[31]开发了一种基于二茂铁和 β -环糊精主客体识别的电化学适配体传感器用于花生油中AFB₁的检测分析,可获得0.049 pg/mL的超低检出限,用于实际样品测定回收率在94.5%~106.7%之间,RSD<11.51%。

3 限量标准

各国对食品中真菌毒素陆续出台了一些限量标准并在持续更新中,但能够查阅到的标准还比较少见(表2)^[32-33],基本上只有个别指标有明确限值。因此,在报道食用植物油中真菌毒素污染时,通常难以判定是否超标。但是,相关的油料作物(如玉米、花生等)中真菌毒素限量标准要更为丰富,所以部分公开报道会引用原料标准进行评判。

表2 不同国家或组织的食用植物油中真菌毒素限量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)Table 2 Mycotoxins limits in edible vegetable oils from different countries and organizations/($\mu\text{g}/\text{kg}$)

真菌毒素	食品种类	中国	国际食品法典委员会	美国	欧盟
AFB总量	所有食品	—	—	20(牛奶除外)	—
AFB ₁	植物油(花生油、玉米油除外)	10	—	—	—
	花生油、玉米油	20	—	—	—
FB ₁ +FB ₂	玉米胚芽油及精制玉米油	—	—	—	1 000
ZEN	玉米胚芽油及精制玉米油	—	—	—	200

4 污染状况

食用植物油作为居民日常油脂摄入最常见的来源,其安全状况关系到居民的健康。目前,AFs仍然是食用植物油中报道最多的污染毒素,但是其他真菌毒素污染也越来越受关注^[7]。

4.1 AFs

AFs作为人们最早关注的真菌毒素,其在食用植物油中的污染被重视,特别是近年来,国内更加注重相关污染状况的研究(表3)。公开报道显示,研究的食用植物油样本均能检出AFs,但是真正超标样品占总样本量的比例较低,较高的超标率报道来自广西^[34],AFB₁在180份食用植物油中超标率达到25.56%。多个研究同时显示,在所有植物油中,花生油的污染是最严重的,其次是玉米油^[34,42]。程恒怡等^[34]的研究还显示散装花生油中AFB₁的污染显著高于定型包装,提示散装花生油中真菌毒素污染更严重,食用散装花生油无疑会带来更多的健康

风险。

4.2 ZEN

ZEN容易污染生产食用油的谷物,且极有可能在加工过程中富集,最终对人体造成损害。李昕等^[36]在分析山东地区多种食用植物油样品时发现,265份样品中ZEN检出率达到72.1%,浓度范围为0.0~437.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,中位数为4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,该研究还发现ZEN在玉米油中污染最严重。张毅等^[37]研究天津市食用植物油中ZEN污染,结果显示100份样品中ZEN检出率达到53%,芝麻油、菜籽油、花生油及大豆油中ZEN检出率均超过50%,其中1份菜籽油中ZEN含量高达384.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。何景和杨丹^[38]检测了北京地区120份小包装食用油样品,结果显示21份玉米油ZEN阳性,含量在12.06~325.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,中位数为61.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。谢丹等^[43]分析了30份食用植物油样品,发现ZEN全部检出,含量范围在1.95~333 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均值为67.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表3 食用植物油中黄曲霉毒素污染现状

Table 3 Contamination status of aflatoxins in edible vegetable oils

报道地区	黄曲霉毒素	样品种类	样品份数	检出份数	超标率/%	平均值或中位值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
广西	AFB ₁	花生油等8种植物油	180	115	25.56	25.09	0.50~320	[34]
广州	AFB ₁	花生油、玉米油	193	126	5.70	2.50	0.125~39.3	[35]
山东	AFB ₁	调和油等9种植物油	265	118	7.2	0.0	0.0~137.6	[36]
天津	AFB ₁	花生油等9种植物油	100	23	4	—	ND~34.81	[37]
北京	AFB ₁	玉米油等9种植物油	120	8	0.0	2.39	2.03~3.61	[38]
广东	AFB ₁	煎炸油等6种植物油	150	150	6	—	0.7~40.4	[39]
重庆	AFB ₁	菜籽油、花生油	71	71	0.0	—	0.02~3.24	[40]
济南	AFB ₁	花生油等4种植物油	150	78	0.0	3.50	3.30~7.38	[41]
	AFB ₂			36		0.88	0.86~1.16	
	AFG ₁			10		0.61	0.43~3.16	
	AFG ₂			8		0.44	0.40~0.48	
	AFB总量			738		19.30	0.06~221.0	[42]
中国8省	AFB ₁	花生油等8种植物油	738	127	3.52	16.20	0.06~206.0	
	AFB ₂			128		3.04	0.05~29.3	
	AFG ₁			111		0.82	0.09~13.1	
	AFG ₂			30		0.24	0.05~2.50	

ESCOBAR 等^[44]在分析西班牙市售玉米油样品中真菌毒素污染时发现,25份玉米油样品中有8份检出ZEN,检测最高值为67 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4.3 DON

DON 尽管对人体毒性较低,但在玉米、大豆等油料作物中含量较高,能够迁移到食用植物油中。许利丽^[45]检测了30份玉米毛油、40份玉米成品油,发现在两类油中均存在DON污染,检出率分别达到20%和12.5%,最高检出值分别为340.5和207.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值分别为40.7和14.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。相对于我国玉米中DON 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的限量值而言,上述玉米油中检出值水平并不高。另外,何景和杨丹^[38]、谢丹等^[43]在分析北京地区销售的食用植物油样品时发现,所有样品均未检出DON,显示我国食用植物油中DON污染状况并不严重。ESCOBAR 等^[44]的研究显示,25份玉米油样品中有两份检出DON,检出值分别为106和216 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。综上,食用植物油中DON的污染较AFs和ZEN而言,污染程度和水平均比较轻。

4.4 OTA

OTA在玉米、大豆等多种油料作物中存在不同程度污染^[10],但近年来在植物油中污染报道较少,鉴于其危害性,未来会有越来越多的报道关注该真菌毒素。邓春丽等^[46]报道了购于北京某超市的39份花生油、玉米油、大豆油、调和油中OTA污染问题,结果发现检出率达到48.7%,检出值范围在0.006~0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中花生油中OTA污染最为严重,检出率达到100%且检出浓度比其他食用植物油高出10倍。该研究同时还检出了赭曲霉毒素B,检出率也达到了33.3%,最高检出值为0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4.5 FBs

已知报道中关于FBs的污染主要集中在玉米中,且FBs污染水平较高,一般达到几十至数千微克每千克^[9],但食用植物油中FBs污染目前检索到的文献较少,且污染水平也明显比油料作物原料要低。ESCOBAR 等^[44]分析的25份玉米油中仅有1件检出FB₁,含量值为77 $\mu\text{g}/\text{kg}$,未检出FB₂,明显比玉米胚芽中检出率和检出值要低。邓春丽等^[46]分析的39份食用植物油中,分别有6份检出FB₁,4份检出FB₂,且检出值分别不超过0.2和0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$,检出率和检出值均较低。

综上,食用植物油中真菌毒素污染的主要种类为AFB₁,其次为ZEN,另外还有少量的DON、OTA和FBs报道。从食用植物油品种来看,花生油、玉米油成为被真菌毒素污染的主要品种,而且可能存在被两种或以上真菌毒素同时污染的情况^[46],给人类健康带来不小的风险和挑战。

5 防治措施

食用植物油中真菌毒素污染来源包括油料作物生长、收获和贮存环节,如湿度较大且温暖的环境下真菌易快速生长繁殖,导致更多的真菌毒素产生和污染;也包括植物油生产、加工环节,加工场所选取不当、加工过程的环境条件控制不严均有利于真菌毒素的产生乃至累积,并将污染进一步延伸至终端产品。通过对油料作物及后续处理过程的科学管控可以在一定程度上降低真菌毒素污染,从而减少真菌毒素通过食物链对人体的危害。围绕真菌毒素防治的研究已开展多年,出现了诸多研究结论和报道^[47]。

在油料作物真菌毒素污染防控方面,主要是通

通过对相关环境的控制来达到目的,这涵盖了油料作物栽培、生长、收获、贮存,一直到加工成成品油的全过程。比如最为重要的贮存环节,谷物中水分需降低到13%左右才能更好地防范真菌繁殖^[7]。静平等^[48]综述了各类研究报道,认为油料作物中真菌毒素污染防控的主要手段有3种,包括通过转基因技术提高作物对真菌病害的抗性、化学方法和生物防治法。

在成品油中真菌毒素消除方面,目前报道的常用技术包括物理方法、化学方法和生物学方法^[7,48]。常用的物理方法包括吸附法和紫外辐照法,其中紫外辐照法使用一定波长紫外光照射使真菌毒素光降解,操作简单,性能稳定,处理费用低。常用的化学方法为碱炼法,通过强碱和真菌毒素反应以达到去除真菌的目的,但该方法存在过程繁琐、耗费高、油耗大等不足。生物学方法主要是利用多种微生物或酶制剂把毒性较高的真菌毒素转变为其他毒性较低的反应产物,从而达到降毒去毒目的。

6 展望

食用植物油中真菌毒素污染的研究随着社会的发展逐渐得到重视,在持续研究食用植物油中真菌毒素危害、检测方法等基础上,关于真菌毒素污染的报道也越来越多。在目前限量标准较为有限的情况下,分析食用植物油中多种真菌毒素污染状况,可以为各国政府制定或扩充食用植物油中真菌毒素限量标准提供依据。同时,根据不同种类食用植物油中真菌毒素污染的种类和程度,可以进一步探索由粮油作物到加工成成品油过程中真菌毒素的迁移规律,从而找寻更多安全高效的脱毒技术,将成品油中真菌毒素含量降至安全水平,减少因真菌毒素污染而导致的经济损失和对人类的危害。在现有基础上,还可以进一步研究和评估经食用植物油膳食摄入暴露的真菌毒素健康风险,从而更好地保护人类健康,并采取有效措施共同应对。

参考文献

- [1] OSTRY V, MALIR F, TOMAN J, et al. Mycotoxins as human carcinogens-the IARC Monographs classification[J]. *Mycotoxin Research*, 2017, 33(1): 65-73.
- [2] ÜNÜSAN N. Systematic review of mycotoxins in food and feeds in Turkey[J]. *Food Control*, 2019, 97: 1-14.
- [3] CHILAKA C A, DE BOEVRE M, ATANDA O O, et al. The status of *Fusarium* mycotoxins in sub-Saharan Africa: A review of emerging trends and post-harvest mitigation strategies towards food control[J]. *Toxins*, 2017, 9(1): 19.
- [4] BORDIN K, SAWADA M M, DA COSTA RODRIGUES C E, et al. Incidence of aflatoxins in oil seeds and possible transfer to oil: A review[J]. *Food Engineering Reviews*, 2014, 6(1-2): 20-28.
- [5] RATERS M, MATISSEK R. Thermal stability of aflatoxin B₁ and ochratoxin A[J]. *Mycotoxin Research*, 2008, 24(3): 130-134.
- [6] BHAT R, REDDY K R N. Challenges and issues concerning mycotoxins contamination in oil seeds and their edible oils: Updates from last decade[J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 425-437.
- [7] 马治良, 徐同城, 刘丽娜, 等. 食用油及油料作物中真菌毒素研究进展[J]. *农产品加工: 学刊*, 2014(4): 45-48.
MA Z L, XU T C, LIU L N, et al. The progress of mycotoxins research in food oil and oil crops[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2014(4): 45-48.
- [8] BENNETT J W, KLICH M. Mycotoxins[J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 2003, 16(3): 497-516.
- [9] BUSZEWSKA-FORAJTA M. Mycotoxins, invisible danger of feedstuff with toxic effect on animals[J]. *Toxicon*, 2020, 182: 34-53.
- [10] 张太, 毛丹, 王少敏, 等. 赭曲霉毒素A的研究进展[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(5): 699-705.
ZHANG T, MAO D, WANG S M, et al. Research progress of ochratoxin A[J]. *Journal of Analytical Science*, 2021, 37(5): 699-705.
- [11] JI F, HE D, OLANIRAN A O, et al. Occurrence, toxicity, production and detection of *Fusarium* mycotoxin: A review[J]. *Food Production, Processing and Nutrition*, 2019, 1(1): 1-14.
- [12] KHANEGHAH A M, MARTINS L M, VON HERTWIG A M, et al. Deoxynivalenol and its masked forms: Characteristics, incidence, control and fate during wheat and wheat based products processing - A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 71: 13-24.
- [13] 李双青, 李晓敏, 张庆合. 植物油中真菌毒素检测技术的研究进展[J]. *色谱*, 2019, 37(6): 569-580.
LI S Q, LI X M, ZHANG Q H. Advances in the development of detection techniques for mycotoxins in vegetable oil[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(6): 569-580.
- [14] 张宇, 李俊玲, 王书舟, 等. 同位素稀释-超高效液相色谱串联质谱法快速测定植物油中16种真菌毒素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2021, 31(16): 1921-1926.
ZHANG Y, LI J L, WANG S Z, et al. Rapid determination of 16 mycotoxins in vegetable oil by isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2021, 31(16): 1921-1926.
- [15] 张昆仑, 陈晓明, 刘玉娇, 等. 免疫亲和柱净化: 液相色谱法测定玉米油中的玉米赤霉烯酮含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(22): 7750-7755.
ZHANG K L, CHEN X M, LIU Y J, et al. Determination of zearalenone in corn oil by immunoaffinity column purification and liquid chromatography[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(22): 7750-7755.
- [16] 邹森, 陈曦, 刘思飞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食用油中16种真菌毒素[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(6):

- 55-59, 65.
- ZOU M, CHEN X, LIU S F, et al. Determination of 16 mycotoxins in edible oil by UPLC-MS[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019, 28(6): 55-59, 65.
- [17] 邢亚楠, 欧阳巧凤, 王绍坤, 等. 多功能净化柱-高效液相色谱法同时检测食用油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素 A[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(16): 242-246.
- XING Y N, OUYANG Q F, WANG S K, et al. Simultaneous determination of aflatoxin and ochratoxin A in edible oil by multifunctional purification column and high performance liquid chromatography[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(16): 242-246.
- [18] 刘丹, 韩小敏, 李凤琴, 等. 花生油和玉米油中多组分真菌毒素高效液相色谱-串联质谱检测方法的建立[J]. *食品科学*, 2017, 38(10): 297-304.
- LIU D, HAN X M, LI F Q, et al. Development of high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for detection of multi-mycotoxins in peanut oil and corn oil[J]. *Food Science*, 2017, 38(10): 297-304.
- [19] 杨帅, 杨永坛, 穆蕾, 等. 液相色谱-串联质谱同时测定食用植物油中的多种真菌毒素[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(5): 309-316.
- YANG S, YANG Y T, MU L, et al. Simultaneous detection of multi-mycotoxins in edible oil using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(5): 309-316.
- [20] 宋月, 杨丽君, 吴平谷, 等. 复合柱净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定粮油中黄曲霉毒素和玉米赤霉烯酮类毒素[J]. *中国食品卫生杂志*, 2020, 32(1): 39-44.
- SONG Y, YANG L J, WU P G, et al. Determination of aflatoxins and zearalenone in vegetable oil and cereal products by solid phase extraction column purification coupled with ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2020, 32(1): 39-44.
- [21] ZHOU N Z, LIU P, SU X C, et al. Low-cost humic acid-bonded silica as an effective solid-phase extraction sorbent for convenient determination of aflatoxins in edible oils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 970: 38-46.
- [22] 周鸿, 李小平, 谢慧英. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中的黄曲霉毒素和氟虫腈[J]. *江西化工*, 2021, 37(3): 59-63.
- ZHOU H, LI X P, XIE H Y. Determination of aflatoxin and fipronil in vegetable oil by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2021, 37(3): 59-63.
- [23] SHARMILI K, JINAP S, SUKOR R. Development, optimization and validation of QuEChERS based liquid chromatography tandem mass spectrometry method for determination of multimycotoxin in vegetable oil[J]. *Food Control*, 2016, 70: 152-160.
- [24] DRZYMALA S S, WEIZ S, HEINZE J, et al. Automated solid-phase extraction coupled online with HPLC-FLD for the quantification of zearalenone in edible oil[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(12): 3489-3497.
- [25] YU L L, ZHANG Y, HU C Y, et al. Highly sensitive electrochemical impedance spectroscopy immunosensor for the detection of AFB₁ in olive oil[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 22-26.
- [26] 江湖, 熊勇华, 赖卫华, 等. 一种裸眼观测的多色荧光免疫层析试纸条的制备方法: CN113092750A[P]. 2021-07-09.
- JIANG H, XIONG Y H, LAI W H, et al. Preparation method of multicolor fluorescence immunochromatography test strip for naked eye observation: CN113092750A[P]. 2021-07-09.
- [27] 李永波, 陈艳, 何丰瑞, 等. 免疫亲和柱净化-柱前衍生-HPLC 荧光法测定粮油食品中的黄曲霉毒素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(17): 2477-2480.
- LI Y B, CHEN Y, HE F R, et al. Determination of aflatoxins in grain and oil food by cleaning up the immunoaffinity column and HPLC-FLD with pre-column derivatization[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2014, 24(17): 2477-2480.
- [28] 刘柱, 陈万勤, 华颖, 等. 凝胶渗透色谱净化-柱后光化学衍生-高效液相色谱法同时测定食用植物油中 9 种真菌毒素[J]. *理化检验: 化学分册*, 2014, 50(12): 1530-1534.
- LIU Z, CHEN W Q, HUA Y, et al. HPLC determination of 9 mycotoxins in edible vegetable oil with purification by GPC and post-column photolytic derivatization[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2014, 50(12): 1530-1534.
- [29] 蒋孟圆, 刘晓松, 胡琳, 等. 自制花椒调味油中 11 种真菌毒素的研究分析[J]. *中国调味品*, 2018, 43(10): 46-51.
- JIANG M Y, LIU X S, HU L, et al. Analysis of 11 kinds of mycotoxins in homemade zanthoxylum bungeanum seasoning oil[J]. *China Condiment*, 2018, 43(10): 46-51.
- [30] 关凯仪, 黄仁堂, 张磊, 等. 高灵敏光学和电化学适配体传感器在真菌毒素快速检测中的研究进展[J]. *分析实验室*, 2022, 41(2): 212-224.
- GUAN K Y, HUANG R T, ZHANG L, et al. A review on the advances of aptamer-based optical and electrochemical biosensors for rapid and sensitive detection of mycotoxins[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(2): 212-224.
- [31] WU S S, WEI M, WEI W, et al. Electrochemical aptasensor for aflatoxin B₁ based on smart host-guest recognition of β -cyclodextrin polymer[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 129: 58-63.
- [32] 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.
- National Health and Family Planning Commission, National Food and Drug Administration. National food safety standard- Maximum levels of mycotoxins in foods: GB 2761—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [33] The Commission of the European Communities. (EC) No 1881/2018 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs[S]. Europe: EC, 2018.
- [34] 程恒怡, 钟延旭, 陈杰, 等. 暴露限值法评估广西食用植物油中黄曲霉毒素 B₁ 的暴露风险[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(4): 496-499.
- CHENG H Y, ZHONG Y X, CHEN J, et al. Exposure risk assessment of aflatoxin B₁ in edible vegetable oil by using the margin of exposure in Guangxi[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2017, 29(4): 496-499.

- [35] 张维蔚,何洁仪,李迎月,等.2009—2013年广州市市售粮油食品黄曲霉毒素 B_1 调查[J].中国食品卫生杂志,2015,27(3):291-294.
ZHANG W W, HE J Y, LI Y Y, et al. Analysis on contamination of aflatoxin B_1 in food and oil in Guangzhou from 2009 to 2013 [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 27(3): 291-294.
- [36] 李昕,秦泽明,张维嘉,等.2015年山东部分地区食用植物油中黄曲霉毒素 B_1 和玉米赤霉烯酮污染状况调查[J].食品安全质量检测学报,2018,9(1):198-203.
LI X, QIN Z M, ZHANG W J, et al. Contaminations of aflatoxin B_1 and zearalenone in edible oil in Shandong Province in 2015 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(1): 198-203.
- [37] 张毅,林肖惠,夏义平,等.2017年天津市市售植物油部分真菌毒素污染状况[J].职业与健康,2018,34(24):3353-3356.
ZHANG Y, LIN X H, XIA Y P, et al. Contamination status of some fungal toxins in commercially available vegetable oil in Tianjin in 2017 [J]. Occupation and Health, 2018, 34(24): 3353-3356.
- [38] 何景,杨丹.北京市地区小包装食用油中真菌毒素污染状况调查[J].中国油脂,2019,44(6):79-82.
HE J, YANG D. Contaminations of mycotoxin in small package edible oil in Beijing [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(6): 79-82.
- [39] 李涛,王明月,周慧玲,等.食用植物油中过氧化值和黄曲霉毒素 B_1 调查[J].中国食品卫生杂志,2015,27(S1):35-37.
LI T, WANG M Y, ZHOU H L, et al. Detection and analysis of edible oil peroxide value and aflatoxin B_1 [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 27(S1): 35-37.
- [40] 曹勇,蒲朝文,田应桥,等.重庆市涪陵区农村家庭粮油及调味食品中黄曲霉毒素 B_1 污染调查[J].预防医学情报杂志,2018,34(6):707-710.
CAO Y, PU C W, TIAN Y Q, et al. Aflatoxin B_1 pollution in edible oil and seasoning food of 685 samples collected from rural households of Fuling district [J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2018, 34(6): 707-710.
- [41] 杨晓倩,焦海涛,刘素华,等.济南市2011—2013年市售粮油食品黄曲霉毒素污染调查[J].中国公共卫生管理,2016,32(5):681-683.
YANG X Q, JIAO H T, LIU S H, et al. Aflatoxin contamination investigation of vegetable oil and corn flour samples in Jinan, 2011-2013 [J]. Chinese Journal of Public Health Management, 2016, 32(5): 681-683.
- [42] 徐文静,刘丹,韩小敏,等.2015年我国部分地区市售食用植物油中黄曲霉毒素污染调查[J].中国食品卫生杂志,2018,30(1):63-68.
XU W J, LIU D, HAN X M, et al. Survey on the natural occurrence of aflatoxins in edible vegetable oil collected from some regions of China in 2015 [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(1): 63-68.
- [43] 谢丹,邓春丽,赵云峰,等.北京地区部分市售食用植物油中玉米赤霉烯酮和脱氧雪腐镰刀菌烯醇的污染状况分析[J].食品安全质量检测学报,2016,7(5):2105-2113.
XIE D, DENG C L, ZHAO Y F, et al. Investigation of the contamination status of zearalenone and deoxynivalenol in edible oil [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(5): 2105-2113.
- [44] ESCOBAR J, LORÁN S, GIMÉNEZ I, et al. Occurrence and exposure assessment of *Fusarium* mycotoxins in maize germ, refined corn oil and margarine [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 62: 514-520.
- [45] 许丽丽.玉米胚及加工产物中呕吐毒素的研究[D].郑州:河南工业大学,2017.
XU L L. Research on the contents of deoxynivalenol in maize germ and its products [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2017.
- [46] 邓春丽,李承龙,谢丹,等.植物油中赭曲霉毒素和伏马毒素的污染调查分析[J].卫生研究,2016,45(6):1007-1009,1015.
DENG C L, LI C L, XIE D, et al. Survey and analysis on the natural occurrence of ochratoxin and fumatoxin in edible vegetable oil [J]. Journal of Hygiene Research, 2016, 45(6): 1007-1009, 1015.
- [47] KARLOVSKY P, SUMAN M, BERTHILLER F, et al. Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination [J]. Mycotoxin Research, 2016, 32(4): 179-205.
- [48] 静平,宋琳琳,鲍蕾,等.植物油中真菌毒素污染的防控[J].食品安全质量检测学报,2014,5(12):3843-3847.
JING P, SONG L L, BAO L, et al. The prevention of mycotoxins in vegetable oil [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(12): 3843-3847.