

风险监测

2019年云南省市售散装大米中多组分真菌毒素污染状况调查

李文廷¹,李洁¹,农蕊瑜¹,申颖¹,陈俊秀¹,栾杰²

(1. 昆明市疾病预防控制中心,云南昆明 650228;

2. 云南省疾病预防控制中心,云南昆明 650022)

摘要:目的 了解2019年云南省市售散装大米中多组分真菌毒素污染状况。方法 在云南省11个州市地区采集市售大米样品90份,采用超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS/MS)检测16种真菌毒素。结果 90份大米样品中,黄曲霉毒素B₁(AFB₁)的检出率为13.33%(12/90);超过GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》规定(10 μg/kg)的样品共9份,超标率为10.00%(9/90),其他种类真菌毒素均未超过限量标准。结论 云南省市售散装大米受多种真菌毒素污染,但污染水平较低。

关键词:大米;真菌毒素;食品安全;食品污染物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)01-0065-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.01.013

Natural occurrence of multi-mycotoxin in commercial loose-packed rice from Yunnan Province in 2019

LI Wenting¹, LI Jie¹, NONG Ruiyu¹, SHEN Ying¹, CHEN Junxiu¹, LUAN Jie²

(1. Kunming Center for Disease Control and Prevention, Yunnan Kunming 650228, China;

2. Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Yunnan Kunming 650022, China)

Abstract: Objective To elucidate the natural occurrence of multi-mycotoxin in commercial loose-packed rice from Yunnan Province in 2019. **Methods** A total of 90 rice samples collected from 11 cities in Yunnan Province were analyzed for 16 kinds of mycotoxin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** Among the 90 rice samples, the detection rate of aflatoxin B₁ (AFB₁) was 13.33% (12/90), exceeding the 10 μg/kg stipulated by the national food safety standard GB 2761-2017 for the limit of mycotoxin in food, and the exceeded rate was 10.00% (9/90). Other mycotoxins did not exceed the limit. **Conclusion** The commercial loose-packed rice samples in Yunnan Province were contaminated by multi-mycotoxins in this study, but the levels of contamination were low.

Key words: Rice; mycotoxin; food safety; food contaminations

真菌毒素是产毒真菌产生的小分子次级代谢产物,截至目前已分离得到100多种真菌,可产生约300种有毒的次级代谢产物^[1]。常见的真菌毒素有黄曲霉毒素(aflatoxin, AFT) [包括黄曲霉毒素B₁(AFB₁)、黄曲霉毒素B₂(AFB₂)、黄曲霉毒素G₁(AFG₁)、黄曲霉毒素G₂(AFG₂)]^[2-3]、单端孢霉烯族毒素(trichothecenes) [包括雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol, NIV)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇

(deoxynivalenol, DON)、3-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-acetyldeoxynivalenol, 3-ACDON)以及15-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-acetyldeoxynivalenol, 15-ACDON)]、伏马毒素(fumonisin, FB) [包括伏马毒素B₁(FB₁)、伏马毒素B₂(FB₂)、伏马毒素B₃(FB₃)]^[4-5]、赭曲霉毒素(ochratoxin, OTA)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、杂色曲霉毒素(sterigmatocystin, ST)、T₂毒素及HT₂毒素^[6-7]。

在我国的粮食生产中,大米有着举足轻重的地位,全国有60%的人以大米为主粮。大米在储存、运输、加工等一系列过程中,极易受到各种真菌毒素的污染^[8],真菌毒素通过食物链的传递对人或动物的健康产生急性或慢性的危害^[9-10]。联合国粮食和农业组织(FAO)估计全世界约有25%的农产品受到真菌毒素的污染,造成了巨大的经济损失^[11]。近年来,云南省市售散装大米中真菌毒素污染情况

收稿日期:2020-10-27

基金项目:昆明市卫生科技人才培养项目“千”工程[2018-sw(后备)-20];昆明市卫生计生科研项目(2017-12-06-003);昆明市卫生科研项目(2020-12-06-001)

作者简介:李文廷 男 主管技师 研究方向为食品理化检验

E-mail:lwt0883@qq.com

通信作者:栾杰 女 主管技师 研究方向为食品理化检验

E-mail:250453179@qq.com

鲜有报道,云南省市售散装大米中的真菌毒素污染状况未知。本研究旨在分析评估云南省市售散装大米中真菌毒素的污染情况,为风险管理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

2019年市售大米样品采自云南省11个州市的农贸市场或商店等流通环节,共90份。其中,保山市4份、楚雄州4份、大理州19份、红河州8份、临沧市18份、怒江州9份、普洱市4份、曲靖市8份、文山州4份、玉溪市4份、昭通市8份。

1.1.2 主要仪器与试剂

Thermo TSQ ACCESSMAX液质联用仪(美国Thermo),1290 Infinity II超高效液相色谱(美国Agilent Technologies),QTRAP 4500质谱仪(美国AB SCIEX)。

16种混合真菌毒素(AFB_1 、 AFB_2 、 AFG_1 、 AFG_2 、 OTA 、 FB_1 、 FB_2 、 FB_3 、 T_2 毒素、 HT_2 毒素、 ST 毒素、 NIV 、 DON 、 3-ACDON 、 15-ACDON 、 ZEN)标准品(MAS-400, Lot#1100C22)及其对应同位素内标均购自中国PriboFast。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

样品用高速粉碎机粉碎,经孔径 $<1\text{ mm}$ 试验筛过筛,混匀后用四分法缩分至每份约 100 g 后储于样品瓶中,密封保存。准确称取 5 g (精确到 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈-水-甲酸($70:29:1, V/V$)溶液,并用涡旋混合器混匀 1 min ,置于旋转摇床上振荡提取 30 min ,取 1.00 mL 提取液至 1.5 mL 离心管中,以 $10\ 000\text{ r/min}$ 离心 5 min (离心半径 94 mm)。准确转移 0.5 mL 上清液于另一 1.5 mL 离心管中,加入 1.0 mL 水,涡旋混匀后,于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $10\ 000\text{ r/min}$ 离心 5 min (离心半径 94 mm),吸取上清液以 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。吸取 $180\text{ }\mu\text{L}$ 处理好的样品滤液于 $300\text{ }\mu\text{L}$ 内插管中,加入定量同位素内标混合溶液,涡旋混匀,待测。

1.2.2 大米中真菌毒素含量测定

大米中真菌毒素含量测定参照LS/T 6133—2018《粮油检验 主要谷物中16种真菌毒素的测定液相色谱-串联质谱法》^[12]进行分析,内标法定量。

1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱:Waters BEH C_{18} 柱($150\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}, 1.7\text{ }\mu\text{m}$);柱温: $40\text{ }^\circ\text{C}$;进样量: $10\text{ }\mu\text{L}$;流速: 0.3 mL/min ;流动相:A相为水(电喷雾电离源

负离子模式, ESI^-)/ 0.2% 甲酸水溶液(ESI^+),B相为乙腈。

质谱:ESI,质谱扫描方式为多重反应监测模式(MRM)。

1.2.4 质量控制

样品的采集、检测、质量控制参照《2019年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[13],含量测定参照LS/T 6133—2018^[12]进行分析检测,仪器按期进行计量认证检定及维护保养。试验采用标准物质测定、加标回收试验、平行样测定等方法进行质控,保证检测数据的准确性。

1.2.5 数据处理

所有数据运用Excel 2013和SPSS 22.0进行分析和统计。对未检出(ND)值的处理,根据世界卫生组织(WHO)发布的“食品中低水平污染物可信评价”的推荐性程序^[14],若检出值小于检出限(LOD)的数据量比例 $\leq 60\%$,以 $1/2\text{ LOD}$ 值代替ND值代入系统计算;若检出值小于LOD的数据量比例 $>60\%$,以0和LOD值分别代替未检出值代入统计计算;若检出值小于LOD的数据量比例 $>80\%$,应根据膳食暴露评估结果,合理选择合适当值代替ND值。本研究选择以LOD值代替ND值统计。

2 结果与分析

2.1 云南省市售散装大米中真菌毒素污染情况分析

云南省市售散装大米中AFT污染水平范围为 $0.10\sim 56.80\text{ }\mu\text{g/kg}$,其中 AFB_1 的检出率为 13.33% ($12/90$),9份样品的检出值超过GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》^[15]规定的 $10\text{ }\mu\text{g/kg}$ 限量值,超标率为 10.00% ($9/90$);3种毒素ZEN、OTA、DON的检测含量均未超过国家标准规定的限量值;3种毒素15-ACDON、NIV、 FB_1 有一定检出率,但国家标准未规定限量值;其他9种真菌毒素检测结果均为未检出,检出情况结果见表1。

2.2 云南省不同地区市售散装大米污染情况分析

云南省不同地区市售散装大米真菌毒素的污染情况见表2,污染情况较严重的地区为昭通市、普洱市、怒江州。怒江州 AFB_1 的检出率和超标率均为 100.00% ($9/9$)。昭通市、普洱市、怒江州样品中 FB_1 检出率均为 100.00% ,表明 FB_1 在该地区污染严重。此外,楚雄州、红河州、普洱市、昭通市样品中ZEN污染水平较高,检出率分别为 100.00% ($4/4$)、 75.00% ($6/8$)、 75.00% ($3/4$)和 62.50% ($5/8$)。

表1 云南省市售散装大米中16种真菌毒素的污染情况($n=90$)

Table 1 Contamination of 16 mycotoxins in bulk rice sold in Yunnan Province

真菌毒素	检出份数 (检出率/%)	超标份数 (超标率/%)	样品含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)						
			P25	P50	P75	P90	P95	最大值	平均值
AFB ₁	12 (13.33)	9 (10.00)	0.05	0.05	0.05	11.08	28.98	56.80	3.25
ZEN	34 (37.78)	0 (0.00)	2.50	2.50	22.43	49.79	56.35	59.30	14.51
OTA	10 (11.11)	0 (0.00)	0.25	0.25	0.25	0.72	1.62	3.21	0.40
DON	6 (6.67)	0 (0.00)	2.50	2.50	2.50	2.50	90.12	501.00	15.42
3-ACDON	0 (0.00)	—	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
15-ACDON	5 (5.56)	—	3.75	3.75	3.75	3.75	18.39	96.10	5.84
AFG ₂	0 (0.00)	—	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
AFG ₁	0 (0.00)	—	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
AFB ₂	0 (0.00)	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
NIV	12 (13.33)	—	17.50	17.50	17.50	344.10	811.25	2 891.00	125.16
T ₂ 毒素	0 (0.00)	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
HT ₂ 毒素	0 (0.00)	—	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
FB ₁	52 (57.78)	—	5.00	19.75	59.30	115.07	222.50	318.00	44.77
FB ₂	0 (0.00)	—	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
FB ₃	0 (0.00)	—	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
ST 毒素	0 (0.00)	—	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
合计	66 (73.33)	9 (10.00)	81.45	123.35	195.98	538.96	1 038.60	2 891.00	259.24

注:GB 2761—2017^[15]规定 AFB₁、ZEN、OTA、DON 的限量值分别为 10、60、5、1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$;—表示未规定限量值,无法统计超标情况

表2 云南省不同地区市售散装大米中真菌毒素污染情况

Table 2 Contamination of mycotoxin in different areas

地区	检测份数	检出份数(检出率/%)						
		NIV	DON	15-ACDON	ZEN	AFB ₁	FB ₁	OTA
保山市	4	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	2 (50.00)	0 (0.00)	1 (25.00)	0 (0.00)
楚雄州	4	0 (0.00)	0 (0.00)	1 (25.00)	4 (100.00)	0 (0.00)	3 (75.00)	0 (0.00)
大理州	19	0 (0.00)	2 (10.53)	2 (10.53)	4 (21.05)	0 (0.00)	5 (26.32)	0 (0.00)
红河州	8	0 (0.00)	1 (12.50)	0 (0.00)	6 (75.00)	0 (0.00)	3 (37.50)	1 (12.50)
临沧市	18	2 (11.11)	1 (5.56)	1 (5.56)	4 (22.22)	2 (11.11)	13 (72.23)	0 (0.00)
怒江州	9	9 (100.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	2 (22.22)	9 (100.00)	9 (100.00)	0 (0.00)
普洱市	4	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	3 (75.00)	0 (0.00)	4 (100.00)	1 (25.00)
曲靖市	8	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	1 (12.50)	2 (25.00)
文山州	4	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	2 (50.00)	0 (0.00)	3 (75.00)	1 (25.00)
玉溪市	4	0 (0.00)	0 (0.00)	0 (0.00)	2 (50.00)	0 (0.00)	2 (50.00)	1 (25.00)
昭通市	8	1 (12.50)	2 (25.00)	1 (12.50)	5 (62.50)	1 (12.50)	8 (100.00)	3 (37.50)
合计	90	12 (13.33)	6 (6.67)	5 (5.56)	34 (37.78)	12 (13.33)	52 (57.78)	9 (10.00)

注:其他9种未检出的真菌毒素未在表中列出

3 讨论

本研究结果显示,云南省市售散装大米中检出的真菌毒素主要是 AFB₁、FB₁ 和 ZEN,昭通市、普洱市、怒江州等地区采集到的市售散装大米受到不同程度的污染。造成大米中 AFB₁、FB₁ 和 ZEN 检出率较高的原因可能是大米赤霉病的流行。赤霉病是小麦、大麦、玉米、稻谷等农作物发生的主要病害之一,主要分布于潮湿和半潮湿区域,气候湿润多雨的温带地区受害严重。2019年云南省第一季度平均降水量为 85.6 mm,较历史同期增加 16.2 mm,增

长 23.3%,而第二和第三季度又频繁出现高温天气。暖湿多雨的气候条件下,大米对真菌侵染抗性降低,易造成大米赤霉病流行,从而导致真菌毒素的污染,这种状况在污染较重的昭通市、普洱市、怒江州、红河州等地区尤为明显。

本研究中 AFB₁ 污染水平与既往资料结果^[16]较为一致,存在超标情况,但此次大米监测中污染情况较为严重的主要集中于怒江州,并且其检出率和超标率均为 100.00%。AFB₁ 可引发肝癌、肾癌、胃癌等,被国际癌症研究机构划定为 IA 类致癌物,应引起重视。从云南省居民膳食结构看,大米的消费

量远多于其他食品,大米暴露量贡献率仍然较高,各地区 AFB₁ 膳食暴露风险为大城市>贫困农村>中小城市>一般农村^[17],因此,应加强大米在生产、储存、加工、运输、销售等过程中的管理,加强大米中 AFB₁ 的监测,并呼吁相关部门制定严格的限量标准,严格监测大米中真菌毒素的含量,科学评价其含量水平,为大米的安全监管提供基础数据和科学依据。

针对 2019 年云南省市售散装大米中多组分真菌毒素的污染现状,提出以下建议:①储存散装大米宜采用抽真空、充氮气、日照等方法,干燥、低温、厌氧环境条件可防止大米霉变;②开发适用于现场抽检监测的快速、准确的真菌毒素快速检测技术和设备;③结合我国居民膳食消费量进行风险评估,制定严格的粮食中真菌毒素限量标准,加强从农田到餐桌各环节中对大米的监督管理,切实保护消费者的健康。

参考文献

- [1] ALASSANE-KPEMBI I, SCHATZMAYR G, TARANU I, et al. Mycotoxins co-contamination: methodological aspects and biological relevance of combined toxicity studies [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57 (16): 3489-3507.
- [2] AIT MIMOUNE N, ARROYO-MANZANARES N, GÁMIZ-GRACIA L, et al. Aspergillus section Flavi and aflatoxins in dried figs and nuts in Algeria [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2018, 11 (2): 119-125.
- [3] 巩桂花,徐淑芝,于淼,等.粮食储藏过程中黄曲霉毒素检测与去除研究进展 [J]. *粮食与油脂*, 2019, 32 (3): 11-13.
- [4] SCHOEMAN A, FLETT B C, RENSBERG B J V. Evaluating three commonly used growth media for assessing fumonisin analogues FB₁, FB₂ and FB₃ production by nine fusarium verticillioides isolates [J]. *Food Additives & Contaminants: Part*

- A, 2017, 34 (2): 291-298.
- [5] 权伍英,谷晶.伏马菌素检测方法研究进展 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20 (4): 948-950.
- [6] SCHÖNEBERG T, JENNY E, WETTSTEIN F E, et al. Occurrence of fusarium species and mycotoxins in Swiss oats-impact of cropping factors [J]. *European Journal of Agronomy*, 2018, 92: 123-132.
- [7] 邹忠义,贺稚非,李洪军,等.单端孢霉烯族毒素及其脱毒微生物国外研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33 (8): 384-389.
- [8] 张娟,李宗军,王远亮.大米中的真菌毒素及其生物脱毒技术的研究 [J]. *农产品加工(学刊)*, 2009 (11): 10-13.
- [9] CORCUERA L A, ARBILLAGA L, VETTORAZZI A, et al. Ochratoxin A reduces aflatoxin B₁ induced DNA damage detected by the comet assay in Hep G₂ cells [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49 (11): 2883-2889.
- [10] TAVARES A, MENDONÇA I, LOURO H, et al. A contribution to hazard assessment of combined exposure to mycotoxins using in vitro toxicity testing [J]. *Toxicology Letters*, 2015, 238 (2): S352-S353.
- [11] 李蓉,黄莹德,王勇,等.食品中真菌毒素检测技术的研究进展 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25 (18): 3195-3198.
- [12] 国家粮食和物资储备局.粮油检验 主要谷物中 16 种真菌毒素的测定 液相色谱-串联质谱法:LS/T 6133—2018 [S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [13] 国家食品安全风险评估中心.2019 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册 [Z]. 2019.
- [14] World Health Organization. Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food [R]. Rome: WHO, 1995.
- [15] 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.
- [16] 唐笑,任文洁,陈波,等.江西省大米中黄曲霉毒素 B₁ 分析及膳食暴露评估 [J]. *食品科技*, 2015, 40 (3): 315-319.
- [17] 李杉,杨丽,袁蒲,等.河南省居民黄曲霉毒素 B₁ 膳食暴露量评估 [J]. *现代预防医学*, 2016, 43 (6): 54-56.

· 公告 ·

关于蝉花子实体(人工培植)等 15 种“三新食品”的公告

2020 年 第 9 号

根据《食品安全法》规定,审评机构组织专家对蝉花子实体(人工培植)等 3 种新食品原料、β-淀粉酶等 5 种食品添加剂新品种和 1,3,5-三(2,2-二甲基丙酰胺)苯等 7 种食品相关产品新品种的安全性评估材料审查并通过。

特此公告。

国家卫生健康委

2020 年 12 月 28 日

(转自国家卫生健康委员会食品安全标准与监测评估司 <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7892/202101/59f6380209494ea6b67a49648e59fd84.shtml>)