

## 综述

## 食品中杂色曲霉毒素污染状况研究进展

赵亚荣<sup>1</sup>, 刘香香<sup>2</sup>, 赵洁<sup>2</sup>, 王富华<sup>2</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 广东省农业科学院农产品公共监测中心 农业部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 杂色曲霉毒素是由杂色曲霉(*Aspergillus versicolor*)等真菌代谢产生的一种真菌毒素, 主要污染谷物及谷物制品, 对人类和动物具有潜在的致癌性。本文通过综述近几年杂色曲霉毒素在谷物、谷物加工品、奶酪、坚果和啤酒中的污染现状, 旨在为同行提供一些参考。

**关键词:** 杂色曲霉毒素; 污染; 食品; 真菌毒素; 食品污染物; 综述

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)05-0680-03

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.05.027

## Research progress of sterigmatocystin pollution in food

ZHAO Ya-rong, LIU Xiang-xiang, ZHAO Jie, WANG Fu-hua

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract: Objective** Sterigmatocystin, a kind of mycotoxins that were produced by fungi (*Aspergillus versicolor*), mainly contaminates the cereals and cereal-based foods and has potential carcinogenicity to humans and animals. This article summarizes the latest contamination data of sterigmatocystin in cereals, cereal-based foods, cheese, nuts and beers, aiming at providing references for further research.

**Key words:** Sterigmatocystin; contamination; foodstuffs; mycotoxin; food contaminant; review

杂色曲霉毒素(sterigmatocystin, STC)是1954年由初田勇一和久山真平首次从杂色曲霉(*Aspergillus versicolor*)培养物中分离出来, 是含呋喃环的氧杂蒽酮类化合物(见图1), 微黄色针状晶体。最初发现STC时, 并未引起人们的重视, 到60年代末, 各国学者对STC产生了兴趣并开始对其进行研究, 尤其是在致癌性方面, 做了大量的研究工作, 积累了大量资料。从70年代末开始, 各国将研究重点集中于检测方法的优化和生化代谢领域。1974年, Van Der Watt等<sup>[1]</sup>对STC的分子结构和理化性质进行了综述, 1987年, 王殿升等<sup>[2]</sup>对STC再次进行综述, 并指出STC的产毒菌种多, 如黄曲霉(*Aspergillus flavus*)、寄生曲霉(*Aspergillus parasiticus*)、构巢曲霉(*Aspergillus nidulans*)等。其中约80%均可产毒且产量较高, 所以STC对自然界的污染可能不亚于黄

曲霉毒素。1992年楼建龙等<sup>[3]</sup>综述了STC的产毒真菌、代谢途径、生物效应、中毒病例和检测方法。1997年赵宝玉等<sup>[4]</sup>对STC的产生、危害、理化特性、体内代谢、毒性、致癌性及检测方法的研究进行了综述。2004年胡伟莲等<sup>[5]</sup>对STC毒性及检测方法进行了综述。Versilovskis等<sup>[6]</sup>于2010年综述了食品和饲料中STC检出情况。2014年高伟等<sup>[7]</sup>综述了STC的毒理学研究进展。本文主要综述近几年食品中STC的污染状况。

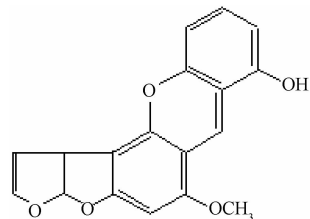


图1 杂色曲霉毒素的化学结构式

Figure 1 Chemical structures of sterigmatocystin

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 农业部农产品质量安全检测与评价重点实验室开放课题项目(NK201501)

作者简介: 赵亚荣 女 博士生 研究方向为致病微生物及其控制  
E-mail: zyr520zyr@163.com

通信作者: 王富华 男 研究员 研究方向为农产品质量安全  
E-mail: wfhwqs@163.com

## 1 食品中杂色曲霉毒素的污染

STC主要由杂色曲霉(*Aspergillus versicolor*)等真菌在霉变的谷物及其制品、坚果、奶酪等食品中产生。

### 1.1 谷物中杂色曲霉素的污染

谷物在收获、运输和贮藏过程中容易感染多种微生物,当谷物中水分含量超过 15% 时,大量的真菌生长繁殖。李军等<sup>[8]</sup>调查发现,1999 年山东省小麦、玉米和大米中 STC 的检出率分别为 89.8%、45.3% 和 41.5%。孙武长等<sup>[9]</sup>采集吉林省 3 个地区的库存新玉米、陈玉米、新水稻、陈水稻和新小麦、陈小麦样品共 170 份,其中 STC 的检出率范围为 52.5% ~ 100.0%,阳性率从大到小的排列顺序为小麦 > 陈水稻 > 陈玉米 > 新水稻 > 新玉米。除陈玉米外,其他谷物中 STC 的含量均很高,由此看出,储藏期更有利于真菌产生 STC。Versilovskis 等<sup>[10]</sup>调查了拉脱维亚 2006 年和 2007 年共 95 份谷物样品,STC 阳性检出率为 26%,其中小麦和大麦中含量较高。杜娟<sup>[11]</sup>对江苏省 12 个地区 200 份谷物样品调查发现,6 份样品中含有 STC,含量范围在 20 ~ 67  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国学者为了完善 STC 膳食摄入量评估,对来自我国东北、华东、华中、西南、西北地区共 12 个省市的小麦、玉米和大米共 1 580 份样品进行了检测,发现 STC 的污染量和污染率存在明显的种类差异和地域差异。初步掌握中国三大主粮中 STC 的污染状况,并对以上结果进行了初步分析及评价,发现三大主粮中,除大米污染率为 72% 外,小麦和玉米的污染率均在 90% 左右,结合动物实验及流行病学资料,考虑 STC 可能与人类肿瘤发生相关,因此粮食中 STC 的污染状况需引起重视<sup>[12]</sup>。Kovalenko 等<sup>[13]</sup>对俄罗斯 350 份谷物样品中 STC 含量进行调查,小麦、玉米和大麦中的检出率分别为 0% ~ 21%、5% ~ 8% 和 1% ~ 23%。2015 年,为了收集有关 STC 污染的数据,欧洲食品安全局(EFSA)调查了来自九个欧洲国家共 400 份谷物样品,其中 2% ~ 6% 的小麦、黑麦、玉米及大麦样品中检出了 STC,含量均低于 1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而稻谷中 STC 的检出率高达 96%,含量高于 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品占 4%,大米中的检出率为 21%<sup>[14]</sup>。该项研究结果可明确地说明,未经脱壳的谷物样品中 STC 含量高于脱壳谷物,脱壳能有效地降低 STC 的含量。

### 1.2 谷物加工品中杂色曲霉素的污染

STC 的性质较稳定,在加工过程中很难被破坏,造成谷物加工品的污染。一般情况下,加工过程会减少毒素的含量,但不同的加工工艺对其影响却不尽相同。Versilovskis 等<sup>[15]</sup>研究面包加工过程中 STC 的稳定性,结果显示在整个面包制作过程中,STC 的含量未发生改变,具有很好的稳定性。调查拉脱维亚市售 29 份面包样品发现,面包中 STC 的检出率为 17%,含量范围 2 ~ 7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,80% 的污染

样品属于全麦面包,说明面包中的 STC 主要来自其原料。EFSA 调查结果发现,500 份谷物加工品中,小麦粉、玉米粉、燕麦粉、燕麦片及意面中 STC 的检出率为 5%,多数含量低于 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;而面包、饼干以及谷基婴幼儿食品等可直接食用的食品中,STC 的检出率为 7%,谷物类早餐中 STC 的检出率为 19%<sup>[14]</sup>。可直接食用的食品中 STC 污染严重,对人类健康造成潜在的威胁。

### 1.3 奶酪中杂色曲霉素的污染

早在 1979 年,法国学者 Lafont 等<sup>[16]</sup>首次对奶酪中的 STC 进行研究,发现在 235 份奶酪样品中,有 3 份硬质奶酪被 STC 污染,污染集中在奶酪外层 2 cm 以内。Van Egmond 等<sup>[17]</sup>对奶酪不同部位 STC 含量研究发现,从表层到内部,STC 含量逐渐减少。以上两项研究结果说明 STC 对奶酪的污染首先发生在表层,随后在后熟阶段和储存期间进入内部。Versilovskis 等<sup>[18]</sup>采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法分析来自拉脱维亚和比利时奶酪样品,结果发现 13 份比利时样品中,两份含有 STC,浓度分别为 0.52 和 1.23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而拉脱维亚 8 份样品中 STC 检出率为 50%。

### 1.4 坚果中杂色曲霉素的污染

自 20 世纪 60 年代起,由于食用发霉的花生粉而导致英格兰南部和东部地区几十万只火鸡死亡,使得花生中的黄曲霉毒素成为研究热点,随后坚果中真菌毒素的相关研究陆续被报道。1977 年,Schroeder 和 Hein 首次报道了坚果中 STC 的污染,检测零售店 40 份核桃样品,发现仅 1 份样品检出 STC<sup>[19]</sup>。之后很多文献报道的坚果中 STC 的检出结果均呈阴性。EFSA 于 2015 年调查不同国家 50 份坚果样品中也未检出 STC。2008 年 Youssef 等<sup>[20]</sup>研究了生的、烤熟和烤熟并腌制的可供消费者直接食用的花生中 STC 污染情况,其检出率分别为 0%、15% 和 5%

### 1.5 啤酒中杂色曲霉素的污染

啤酒中真菌毒素的污染主要来源于大麦、麦芽等原料。啤酒作为一种常见的酒精饮料,消费量大,之前未见相关文献报道啤酒中 STC 的污染,直到 2008 年, Versilovskis 等<sup>[21]</sup>建立并采用高效液相色谱法(HPLC)对 26 份啤酒样品中 STC 进行分析,结果发现有 2 份样品含有 STC,含量分别为 4.0 和 7.8  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,随后便相继开展了一部分检测啤酒中 STC 含量的工作。2011 年, Rubert 等<sup>[22]</sup>利用线性离子阱-高分辨质谱技术对 25 份啤酒中的多种真菌毒素检测,未检出 STC。2014 年, Matumba 等<sup>[23]</sup>利用 LC-MS/MS 技术对非洲国家马拉维检测 9 份传统玉

米发酵啤酒中的多种真菌毒素,也未检出 STC。EFSA 于 2015 年采用 LC-MS/MS 分析了 50 份啤酒样品,结果未检出 STC。说明啤酒中 STC 污染较轻,这可能是因为酿造啤酒原料未被真菌污染或酿造时发酵过程可降低 STC 的含量。

## 2 展望

国际癌症研究机构 (IARC) 将 STC 列为 2B 级致癌物,多年来有关该毒素的研究文献很多,但大多数研究工作集中于毒理学,更多的是对 STC 潜在致癌性及其作用靶器官的分析和探讨,而 STC 在食品以及饲料中的污染状况研究较少。国际上,食品中 STC 的限量值目前还属于空白,而限量值的制定除了需要进行毒理学评价外,污染数据收集也是必不可少的一部分。因此,开展食品中 STC 含量的调查研究不仅有助于了解 STC 的污染情况,同时为 STC 风险监测和评估奠定了基础。进而提出有效的管控办法,保证食品安全。

## 参考文献

[1] Van Der Watt J J. Mycotoxins, purchase IFH (ed) [M]. Amsterdam Oxford New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1974:369.

[2] 王殿升,孙鹤龄,张国柱. 杂色曲霉毒素研究进展[J]. 国外医学卫生学分册,1987(2):68-72.

[3] 楼建龙,孟昭赫. 杂色曲霉毒素研究新进展[J]. 国外医学卫生学分册,1992(4):218-220.

[4] 赵宝玉,曹光荣. 杂色曲霉毒素研究进展[J]. 动物医学进展,1997,18(2):18-21.

[5] 胡伟莲,吕建敏. 杂色曲霉毒素毒性及检测方法研究进展[J]. 中国饲料,2004(23):32-33.

[6] Versilovskis A, De Saeger S. Sterigmatocystin: occurrence in foodstuffs and analytical methods-an overview [J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2010,54(1):136-147.

[7] 高伟,刘晓芳. 杂色曲霉毒素的毒理学研究进展[J]. 毒理学杂志,2014,28(1):72-76.

[8] 李军,李森,颜燕. 几种真菌毒素在山东省主粮中污染状况调查[J]. 粮食储藏,2000,29(2):42-44.

[9] 孙武长,刘桂花,杨红,等. 粮食中真菌及真菌毒素污染调查[J]. 中国公共卫生,2005,21(12):1532-1532.

[10] Versilovskis A, Bartkevics V, Mikelsone V. Sterigmatocystin presence in typical Latvian grains[J]. Food Chemistry, 2008,109(1):243-248.

[11] 杜娟. 高效液相色谱法测定粮食中杂色曲霉毒素的研究[D]. 南京:南京财经大学,2011.

[12] 田禾菁,刘秀梅. 中国粮食中杂色曲霉毒素污染状况调查及分析[J]. 卫生研究,2004,33(5):606-608.

[13] Kovalenko A V, Soldatenko N A, Fetisov L N, et al. More accurate determination of the minimum allowable level of sterigmatocystin in piglet feed[J]. Russian Agricultural Sciences, 2011,37(6):504-507.

[14] Mol H G J, Pietri A, MacDonald S J, et al. Survey on sterigmatocystin in food[J]. EFSA Supporting Publication, 2015,12(3):1-55.

[15] Versilovskis A, Bartkevics V. Stability of sterigmatocystin during the bread making process and its occurrence in bread from the Latvian market[J]. Mycotoxin Research, 2012,28(2):123-129.

[16] Lafont P, Siriwardana M, Lafont G. Contamination of cheeses by mycotoxins[J]. Medecine Et Nutrition, 1979,15(4):257-262.

[17] Van Egmond H, Vreman K, Deyll W. Distribution and stability of sterigmatocystin in hard cheese [C]. Proceedings of the 4th Meeting on Mycotoxins in Animal Disease, Weybridge, UK, 1982:87-89.

[18] Versilovskis A, Van Peteghem C, De Saeger S. Determination of sterigmatocystin in cheese by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Additives and Contaminants, 2009,26(1):127-133.

[19] Schroeder H W, Hein H. Natural occurrence of sterigmatocystin in in-shell pecans[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1977,23(5):639-641.

[20] Youssef M S, Elmaghraby O M O, Ibrahim Y M. Mycobiota and mycotoxins of Egyptian peanut (*Arachis hypogaea L.*) seeds[J]. International Journal of Botany, 2008,4(4):349-360.

[21] Versilovskis A, De Saeger S, Mikelsone V. Determination of sterigmatocystin in beer by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. World Mycotoxin Journal, 2008,1(2):161-166.

[22] Rubert J, Manes J, Janes K J, et al. Application of hybrid linear ion trap-high resolution mass spectrometry to the analysis of mycotoxins in beer[J]. Food Additives and Contaminants, 2011,28(10):1438-1446.

[23] Matumba L, Van Poucke C, Biswick T, et al. A limited survey of mycotoxins in traditional maize based opaque beers in Malawi [J]. Food Control, 2014,36(1):253-256.