

粮食加工品中玉米赤霉烯酮和呕吐毒素污染情况调查

武亭亭^{1,2}, 杨 丹^{1,2*}

(1. 中粮营养健康研究院有限公司, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209;

2. 国贸食品科技(北京)有限公司, 北京 102209)

摘 要: **目的** 初步了解粮食加工品中玉米赤霉烯酮和呕吐毒素的污染情况。**方法** 对北京地区和网购的 200 批次样品进行随机抽检, 分别采用液相色谱法、免疫亲和层析净化高效液相色谱法对粮食加工品中的玉米赤霉烯酮和呕吐毒素进行了检测。**结果** 初步调查发现玉米碾磨加工品中的玉米赤霉烯酮和小麦粉中的呕吐毒素检出率较高, 分别达 34% 和 74%; 散装样品中玉米赤霉烯酮含量不合格率和检出率明显高于预包装样品。**结论** 建议监管部门加强对散装玉米碾磨加工品和小麦粉等粮食加工品中毒素指标的监控力度和监测频次, 同时针对我国特殊敏感人群加快设定合理限值。

关键词: 粮食加工品; 玉米赤霉烯酮; 呕吐毒素; 污染情况

Investiation on zearalenone and deoxynivalenol contamination in grain-related food

WU Ting-Ting^{1,2}, YANG Dan^{1,2*}

(1. Nutrition & Health Research Institute, COFCO Corporation, Beijing Key Laboratory of Nutrition, Health & Food Safety, Beijing 102209, China; 2. Internal Trade Food Science and Technology (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the contamination of zearalenone and deoxynivalenol in processed food. **Methods** A random sampling of 200 batches of samples from Beijing and online shopping was carried out, and zearalenone and deoxynivalenol in food processed products were detected by liquid chromatography, immunoaffinity chromatography and high performance liquid chromatography. **Results** Preliminary investigation showed that the detection rates of zearalenone in corn milling products and deoxynivalenol in wheat flour were higher (34% and 74%, respectively). The disqualification rate and detection rate of zearalenone in bulk samples were significantly higher than those in prepackaged samples. **Conclusion** It is recommended that the regulatory authorities strengthen the monitoring and monitoring frequency of toxins in food processed products such as bulk corn milled products and wheat flour, and speed up the setting of reasonable limits for special sensitive populations in China.

KEY WORDS: grain-related food; zearalenone; deoxynivalenol; contamination situation

基金项目: 北京市科技计划项目(Z171100001317004)

Fund: Supported by Science and Technology Program of Beijing (Z171100001317004)

*通讯作者: 杨丹, 博士, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: dyang9628@outlook.com

*Corresponding author: YANG Dan, Ph.D, Internal Trade Food Science and Technology (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China. Email: dyang9628@outlook.com

1 引 言

霉菌毒素是真菌在生长过程中产生的有毒次级代谢产物^[1], 全球每年约有 1/4 的粮食受到霉菌毒素的污染, 造成的经济损失达数千亿美元。粮食作为人类食物中最主要的能量供给原料, 其加工品的食用安全问题引起社会广泛关注。目前已知的真菌毒素有 300 多种, 粮食中的真菌毒素常见的有玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、呕吐毒素(vomitoxin, 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 deoxynivalenol, DON)、黄曲霉毒素(aflatoxin, AFT)、赭曲霉毒素(ochratoxin, OTA)、烟曲霉毒素(fumonisin, FUM)等^[2-4], 它们可通过饲料或食品进入人和动物体内导致中枢神经系统、免疫系统、生殖器官等多系统器官的损伤, 部分毒素还具有致癌、致畸和致突变的毒害作用^[5]。

玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)又称 F-2 毒素, 是禾谷镰刀菌在玉米、大麦、小麦等作物上产生的二次代谢产物。它是一种热稳定的非固醇类具有雌激素性质的真菌毒素, 具有生殖发育毒性、免疫毒性和基因毒性, 并且对肿瘤的形成有促进作用^[6]。ZEN 广泛存在于自然界, 最初于 1962 年由 Stob 等人从污染了的镰刀菌的发霉玉米中分离得到^[7], 对动物的生长发育有着重要影响, 对人类有明显的毒害作用。ZEN 主要污染玉米、大小麦和燕麦等, 它在体内会有一定的残留和蓄积, 一般毒素代谢出体外要半年之久, 造成的损失大、时间长^[8]。

呕吐毒素(vomitoxin) 又称脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON), 主要由镰刀菌属产生的有毒代谢产物, 属于单端孢霉烯族化合物, 其化学性质稳定, 受热不分解^[9]。呕吐毒素具有很强的免疫抑制和细胞毒性, 引起的细胞损害和辐射所致相似, 被欧盟列为三级致癌物^[10]。呕吐毒素能够导致呕吐、腹泻和拒食, 是一种很常见的真菌毒素, 具有较高的污染率, 一般在小麦、玉米中含量较高, 在大米和黑麦中浓度较低。DON 主要在胃肠道吸收, 经血液循环进入肝脏代谢后经肾脏随尿液排出, 造成各器官的广泛损伤。它在人体中的半衰期为 2~4 h, 代谢迅速, 8 h 后就检测不到呕吐毒素和它的代谢物^[11]。因此精确测得含有 DON 的食品十分重要。

近几年, 粮食加工品食品安全事件频发, 市民中毒事件相继报道, 监管部门任重道远。本研究随机抽取 200 批次粮食加工品, 其中 150 批次进行玉米赤霉烯酮检测, 100 批次进行呕吐毒素检测, 通过对粮食加工品中这 2 种毒素的初步调查, 为监管部门制定食品安全监测方案和标准法规提供数据支持。

2 材料与方法

2.1 材 料

2.1.1 样品来源

在北京市昌平区、朝阳区、丰台区、海淀区、顺义区、通州区以及网购共抽取粮食加工品样品 200 批次, 样品种类有玉米碾磨加工品、大米、小麦粉、谷物加工品(包括黑米、高粱米、糙米和小米), 样品抽样情况如表 1。

本文实验样品遵照《食品安全监督抽检和风险监测工作规范》^[12]、《食品安全监督抽检和风险监测实施细则》^[13]标准规范进行随机抽样, 本实验样品均以市场价格购得。

2.1.2 试 剂

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 氯化钠(分析纯)、氯化钾(分析纯)、磷酸氢二钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、吐温-20(化学纯)、盐酸(优级纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

2.1.3 标准品

玉米赤霉烯酮(C₁₈H₂₂O₅, CAS 号: 17924-92-4, 纯度≥98.0%)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(C₁₅H₂₀O₆, CAS 号: 51481-10-8, 纯度≥99%, ROMER[国际贸易(北京)有限公司]。

2.1.4 仪 器

1260 Infinity 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司); FW100 高速粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); 10 speed 均质器(美国 Oster 公司); TTL-DCII 型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司); SHZ-IIID 循环水式多用真空泵(上海知信实验仪器技术有限公司); BSA224S-CW 天平(瑞士赛多利斯科学仪器有限公司); Allegra 64R 高速离心机(美国贝克曼库尔特公司)。

表 1 样品抽样情况
Table 1 Sampling situation

样品种类/抽样数量	昌平区/批次	朝阳区/批次	丰台区/批次	海淀区/批次	顺义区/批次	通州区/批次	网购/批次	合计/批次
玉米碾磨加工品	9	4	4	4	9	4	16	50
大米	8	6	7	4	6	4	15	50
小麦粉	9	7	2	3	6	4	19	50
谷物加工品	11	6	5	4	13	4	7	50
合计	37	23	18	15	34	16	57	200

2.2 检测方法

2.2.1 检测方法

玉米赤霉烯酮(ZEN)参照 GB 5009.209-2016 第一法液相色谱法^[14], 呕吐毒素(脱氧雪腐镰刀菌烯醇, DON)参照 GB 5009.111-2016 第二法 免疫亲和层析净化高效液相色谱法^[15]。

2.2.2 质量控制方法

本文采用加标回收的方法进行质量控制, 每 20 个样品选择 1 个样品进行加标回收, 加标回收率均符合 GB/T 27404-2008^[16]标准规定的规定, 如表 2。

表 2 质量控制结果
Table 2 Quality control results

序号	检测项目	回收率/%	GB/T 27404 要求/%
1	ZEN	96.6	60~120
2	ZEN	100.5	60~120
3	ZEN	92.5	60~120
4	ZEN	95.1	60~120
5	ZEN	96	60~120
6	ZEN	92	60~120
7	ZEN	105	60~120
8	DON	96.9	60~120
9	DON	99.1	60~120
10	DON	98	60~120
11	DON	100.9	60~120
12	DON	95	60~120

3 结果与分析

3.1 粮食加工品中 ZEN 污染情况调查

3.1.1 玉米碾磨加工品、大米和谷物加工品中 ZEN 污染情况调查

玉米碾磨加工品、大米和谷物加工品中 ZEN 污染调查结果如表 3, 在玉米碾磨加工品、大米和谷物加工品 3 类 150 批次样品中, 检出 17 批次 ZEN 阳性样品, 数值范围在 7~80 µg/kg, 阳性样品均为玉米碾磨加工品, 即玉米碾磨加工品中玉米赤霉烯酮指标的阳性率达 34%。其中有 1 批次样品检出值为 78.6 µg/kg, 国家标准限值为 60 µg/kg^[17], 超标 31%。

JECFA 暂定的 ZEN 的每日最大耐受量(provisional

maximum tolerable daily intake, PMTDI)为 0.5 µg/kg·bw, 对于体重为 60 kg 的成人来说, 每天摄入量不能超过 30 µg。如果按照消耗 400 g/人/天玉米制品计算, 其摄入量在 2.8~32 µg, 有 1 批次样品超出 PMTDI 计算出的限量, 即 75 µg/kg。

3.1.2 散装、预包装玉米碾磨加工品中 ZEN 污染情况调查
散装、预包装玉米碾磨加工品中 ZEN 污染调查结果如表 4, 在随机抽检的 24 批次散装玉米碾磨加工品中, ZEN 阳性率为 37.5%, 含量不合格率为 4.2%; 26 批次预包装玉米碾磨加工品中, ZEN 阳性率为 30.8%, 数据显示散装样品的 ZEN 检出率和含量不合格率明显高于预包装样品。

表 3 玉米碾磨加工品、大米和谷物加工品中 ZEN 污染调查结果
Table 3 Investigation on ZEN contamination in corn related food, rice and grain-rated food

样品种类	抽样数 /批次	检出数 /批次	检出率 /%	检出值范围 /(µg/kg)
玉米碾磨加工品	50	17	34	7.68~78.6
大米	50	0	0	0
谷物加工品	50	0	0	0

3.2 粮食加工品中 DON 污染情况调查

小麦粉和谷物加工品中 DON 污染调查结果如表 5, 在小麦粉和谷物加工品 2 类 100 批次样品中, 检出 37 批次 DON 阳性样品, 数值范围在 21.9~236 µg/kg, 阳性样品均为小麦粉, 即小麦粉中呕吐毒素指标的阳性率达 74.0%。

JECFA 提出 DON 的 PMTDI 为 1 µg/kg·bw, 对于体重为 60 kg 的成人, 每天摄入的限量为 60 µg, DON 国家标准限量为 1000 µg/kg^[17], 如果按照消耗 400 g/人/天小麦粉计算, 成人每天摄入限量为 400 µg, 这个数值是 PMTDI 的 6.6 倍, 即小麦粉中 DON 含量应在 151 µg/kg 以下。本次抽检若按照 PMTDI 为依据, 则有 8 批次样品超出此含量, 即有 16%的小麦粉样品超出 PMTDI 计算出的限量, 最高超出 1.6 倍。

4 结论与讨论

初步调查发现玉米碾磨加工品中的玉米赤霉烯酮和小麦粉中的呕吐毒素呈阳性样品较多。与其他国家相比, 我国的玉米赤霉烯酮限量标准处于较低水平, 且我国没有针对特殊敏感人群(如婴幼儿)设定限量, 而欧盟针对婴幼儿设定的供婴幼儿食用的加工玉米食品及加工谷物食品限量为 20 µg/kg。目前婴幼儿会食用玉米淀粉类辅食, 同时很多婴幼儿配方奶粉的基质为玉米油, 而此次 ZEN 阳性样品较多, 含量在 7~80 µg/kg, 并且 1 批次样品超标达 31%, 原因可能是生产环节对原料的品质把控不严, 或者样品在流通环节储存不当造成的, 建议生产厂家严格把关原料来

表 4 散装、预包装玉米碾磨加工品中 ZEN 污染调查结果
Table 4 Investigation on ZEN contamination in bulk and prepackaging corn related food

包装	抽样数/批次	检出数/批次	检出率/%	限值/(μg/kg)	超标数/批次	不合格率/%	检出值范围/(μg/kg)
散装	24	9	37.5	60	1	4.2	7.68~78.6
预包装	26	8	30.8	60	0	0	7.94~43.7

表 5 小麦粉和谷物加工品中 DON 污染调查结果
Table 5 Investigation on DON contamination in wheat meal and grain-related food

样品种类	抽样数 /批次	检出数 /批次	检出率 /%	检出值范围 /(μg/kg)
小麦粉	50	37	74.0	21.9~236
谷物加工品	50	0	0	0

源,做好出厂检验工作,经销商应增强食品安全意识,保管好进销存记录,妥善储存货品。同时监管部门应加强监测婴幼儿食品中 ZEN 含量,及时评估 ZEN 在婴幼儿食品中的暴露程度,更好地保护我国婴幼儿健康。

小麦粉中 DON 阳性率达 74%,小麦粉中呕吐毒素来源于小麦生长本身产生毒素以及小麦粉储存环境潮湿引起的毒素生长,超额含量的小麦粉进入市场流入餐桌将会造成严重的食品安全问题^[18],应加强监管面制品,如面包、糕点、馒头等中 DON 的含量,更准确评估其膳食暴露量。与 ZEN 一样,我国同样未对特殊敏感人群设定单独限量,

综上所述,相关部门应加强对散装玉米碾磨加工品和小麦粉等粮食加工品中毒素指标的监控力度和监测频次,同时尽快结合特殊群体饮食习惯及膳食摄入量,监测食物中真菌毒素含量,设定合理限值。

参考文献

[1] 胥革非. 粮食发热与霉变[J]. 粮油储藏与检验, 2001, 1: 30-38.
Xu GF. Grain fever and mildew [J]. J Grain Oil Stor Inspect, 2001, 1: 30-38.

[2] Mishra HN, Chitrangada D. A review on biological control and metabolism of aflatoxin [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2003, 43: 245-264.

[3] 龚阿琼, 罗金玲, 胡骏鹏. 2014 年我国饲料原料中霉菌毒素含量的测定与分析[J]. 中国饲料, 2015, (7): 40-41.
Gong AQ, Long JL, Hu JP. Detection and analysis of mycotoxin contamination of feed stuff in china in 2014 [J]. J Chin Feed, 2015, (7): 40-41.

[4] 计成. 霉菌毒素对家禽的危害及降解技术[J]. 中国家禽, 2014, 36(2): 40-42.
Ji C. The harm of mycotoxin to poultry and degradation technology [J]. J

Chin Poul, 2014, 36(2): 40-42.

[5] Mohamed EZ. Impact of mycotoxins on humans and animals [J]. J Saud Chem Soc, 2011, (15): 129-144.

[6] 王怡净, 张立实. 玉米赤霉烯酮毒性研究进展[J]. 中国食品卫生杂志. 2002, 14(5): 41-43.
Wang YJ, Zhang LS. Research progress of zearalenone toxicity [J]. Chin J Food Hyg, 2002, 14(5): 41-43.

[7] 何庆华, 许杨. 玉米赤霉烯酮毒性研究及检测方法进展[J]. 卫生研究, 2005, 34(4): 502-504.
He QH, Xu Y. Advance in study on zearalenone's toxicity and determination [J]. J Hyg Res, 2005, 34(4): 502-504.

[8] 苗丽. 常用饲料原料中玉米赤霉烯酮和呕吐毒素含量研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
Miao L. A field investigation of zearalenone and deoxynivalenol pollution in the common used feedstuffs [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015.

[9] John CL, Josephine H, Irene P, et al. Workshop on Trichothecenes with a focus on DON: Summary report [J]. Toxicol Lett, 2004, 153: 1-22.

[10] Krska R, Baumgartner S, Josephs R. The state-of-the art in the analysis of type-A and-B trichothecene mycotoxins in cereals [J]. Fres J Anal Chem, 2001, 371: 285-299.

[11] Pestka JJ, Islam Z, Amuzie CJ. Immunochemical assessment of deoxynivalenol tissue distribution following oral exposure in the mouse [J]. Toxicol Lett, 2008, 178: 83-87.

[12] 食品安全监督抽检和风险监测工作规范[Z].
Food safety supervision sampling inspection and risk monitoring work specifications [Z].

[13] 食品安全监督抽检和风险监测实施细则[Z].
Detailed rules for the implementation of food safety supervision, sampling inspection and risk monitoring [Z].

[14] GB 5009.209-2016 食品安全国家标准 食品中玉米赤霉烯酮的测定[S].
GB 5009.209-2016 National food safety standard-Determination of zearalenone in food [S].

[15] GB 5009.111-2016 食品安全国家标准 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定[S].
GB 5009.111-2016 National food safety standard-Determination of deoxynivalenol and its acetylated derivatives in food [S].

[16] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

- [17] GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量[S].

GB 2761-2017 National food safety standard-Limit of zearalenone mycotoxins in food [S].

- [18] 庄巧云, 谢卫忠, 方晓斌. 关于小麦粉呕吐毒素(DON)的研究[J]. 现代农业, 2017, 2(10): 78-80.

Zhuang QY, Xie WZ, Fang XB. Study on wheat flour toxin (DON) [J]. J Mod Food, 2017, 2(10): 78-80.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



武亭亭, 硕士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: wutingting@cofco.com

杨丹, 博士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: dyang9628@outlook.com

“发酵食品及其安全性评价”专题征稿函

发酵食品因其独特的风味受到消费者的普遍欢迎。发酵是一种传统的食品储存与加工方法, 是指利用有益微生物加工制造的一类食品, 包括发酵乳制品、酒类、泡菜、酱油、食醋、豆豉等。由于其独特的加工方式, 发酵食品或存在一定的安全隐患, 可能会影响人体健康。

鉴于此, 本刊特别策划了“发酵食品及其安全性评价”专题, 主要围绕(1)菌种的选育和保藏; (2)发酵工艺的条件优化, 发酵机制, 发酵工程动力学; (3)发酵食品的分析与检测; (4)发酵食品的安全性评价及风险评估类; (5)发酵食品的种类与加工方式; (6)发酵食品的营养成分及其对人体健康的影或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 本专题计划在 2019 年 9 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2019 年 7 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部