

2017~2019年百色市玉米真菌毒素污染状况 调查及分析

陈皆全*

(广西百色市粮油质量检验中心, 百色 533000)

摘要: 目的 对2017~2019年百色市收获期玉米受真菌毒素的污染状况进行调查分析。**方法** 在2017~2019年间连续3年对百色市12个县(市、区)随机抽取186份玉米样品,采用高效液相色谱法对样品中黄曲霉毒素B₁(afatoxin B₁, AFB₁)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)及玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)的含量进行检测,并按照GB 2761-2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》对结果进行分析评价。**结果** AFB₁的检出率为91.94%,最高含量为3089.0 μg/kg,超标率为68.28%;DON的检出率为5.38%,其中最高含量为292.9 μg/kg,无样品超标;ZEN检出率为45.16%,其中最高含量为4221.0 μg/kg,超标率为22.04%。**结论** 百色市收获期玉米受真菌毒素污染较普遍,其中黄曲霉毒素AFB₁的污染比其余的2种毒素污染严重,Don污染程度最轻,需引起有关部门的足够重视。

关键词: 百色; 玉米; 真菌毒素; 污染状况

Investigation and analysis on mycotoxin pollution of maize in Baise city from 2017 to 2019

CHEN Jie-Quan *

(Guangxi Baise Grain and Oil Quality Inspection Center, Baise 533000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate and analyze the mycotoxin pollution of maize in Baise city from 2017-2019. **Methods** Totally 186 maize samples were randomly selected from 12 counties of Baise city from 2017 to 2019. Aflatoxin B₁(AFB₁), deoxynivalenol(DON) and zearalenone(ZEN) were determined by high performance liquid chromatography and the results were analyzed and evaluated according to the GB 2761-2017 *National Food Safety Standard-Limit of Mycotoxins in Food*. **Results** The detection rate of AFB₁ was 91.94%, the highest content was 3089.0 μg/kg, and 68.28% was over the national standard rate. The detection rate of DON was 5.38%, and the highest content was 292.9 μg/kg, with no sample exceeding the standard. The detection rate of ZEN was 45.16%, and the highest content was 4221.0 μg/kg, and 22.04% was over the standard rate. **Conclusion** The mycotoxin pollution of maize in harvest period in Baise is common, AFB₁ pollution is more serious than the other 2 toxins, and DON pollution is the least, which needs to be paid more attention by the relevant departments.

KEY WORDS: Baise; maize; mycotoxin; pollution

*通讯作者: 陈皆全, 助理工程师, 主要研究方向为粮食质量安全检测。E-mail: 404828902@qq.com

*Corresponding author: CHEN Jie-Quan, Assistant Engineer, Baise Grain and Oil Quality Inspection Center, No.181, Chengdong Road, Youjiang District, Baise 533000, China. E-mail: 404828902@qq.com

1 引言

真菌毒素是指真菌在其所污染的谷物或饲料中所产生的一类有毒的次级代谢产物,目前,人们发现的真菌毒素已有 400 多种^[1,2]。真菌毒素广泛存在于粮食和饲料原料中,其中花生、玉米、小麦等农产品谷物及其制品中最容易受到黄曲霉毒素(aflatoxin B₁, AFB₁)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、单端孢霉烯族化合物[常见的为脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)]等真菌毒素的污染^[3-5]。真菌毒素的污染不仅给动物带来危害,而且会通过食物链直接或间接传入人体,危害人类健康,少量摄入可引起发烧、呕吐、厌食、腹泻、恶心、发冷、头痛等症状,大剂量的黄曲霉毒素可引起肝脏突发病变并导致死亡,ZEN 急性中毒时会造成神经系统的亢奋并在脏器当中造成很多出血点使动物突然死亡,大量摄入被 DON 污染的食物可损害造血系统并造成死亡^[6-9]。因此对粮食中的真菌毒素含量进严格的监管与防治是必要的。

百色市地处广西西部,属亚热带季风气候,夏长冬短,雨热同季,土壤气候环境适合种植玉米。近年来,玉米逐渐成为百色市的主要粮食作物,与稻谷年产量相当。为了解百色市玉米中真菌毒素的检出及污染状况,本研究对 2017~2019 年间百色市 12 个县(市、区)收获期的玉米真菌毒素污染状况进行调查,采取高效液相色谱的方法进行真菌毒素的检测和分析,为日后真菌毒素的污染防控提供依据。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 样品采集

根据百色市玉米产区分布特点,样品覆盖全市 12 个县(市、区),依据各县(市、区)玉米产量设定采样计划表,以行政村作为一个采样单位,每一份村级样品至少为 10 个农户的混合样品,每份不少于 4 kg,样本的收获时间为当年 9 月初至 11 月底。2017 年抽取 68 份样品,2018 年抽取 68 份样品,2019 年抽取 50 份样品,总计 186 份玉米样品。

2.1.2 实验仪器

1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); VORTEX-6 旋涡混合器(海门市其林贝尔公司); SPT-H 氮空吹扫浓缩仪(北京斯科特公司); H1850 离心机(湖南湘仪公司); T25 均质器(广州艾卡公司); HY-5 回旋振荡器(金坛市杰瑞尔公司); Practum224-1CN 电子天平(德国赛多利斯公司); LM3100 旋风磨(瑞典波通公司); BLH-5700 水分磨、BLH-6000 电动分样器(浙江伯利恒公司); SB-5200DT 超声波清洗器(宁波新芝公司); T-50 溶剂过滤器(天津津腾公司); Direct-Q8 UV-R 超纯水机(美国默克密理博公司)。

2.1.3 实验试剂

甲醇(色谱纯,天津四友公司); 乙腈(色谱纯,美国 TEDIA 公司); 聚乙二醇 8000(分析纯,天津光复公司); 次氯酸钠(分析纯,天津致远公司); 氯化钠(分析纯,成都西陇公司); COIAC1004 黄曲霉毒素免疫亲和柱、COIAC5000 呕吐毒素免疫亲和柱、COIAC1004 玉米赤霉烯酮免疫亲和柱[ROMER 国际贸易(北京)有限公司];

标准溶液及物质: 黄曲霉毒素 B₁ 标准溶液[批号: GBW(E)090015a]、脱氧雪腐镰刀菌烯醇标准溶液[批号: GBW(E)100304]、玉米赤霉烯酮标准溶液[批号: GBW(E)100301]、黄曲霉毒素 B₁ 标准物质[批号: GBW(E)100386]; 呕吐毒素和玉米赤霉烯酮标准物质[批号: GBW(E)100383](国家粮食局科学研究院)。

2.2 实验方法

2.2.1 测定方法

黄曲霉毒素 B₁ 依据 GB 5009.22-2016《食品安全国家标准 食品中黄曲毒素 B 族和 G 族的测定》^[10]第三法 高效液相色谱-柱后衍生法进行检测; 呕吐毒素依据 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》^[11]第二法 免疫亲和层析净化高效液相色谱法进行检测; 玉米赤霉烯酮依据 GB 5009.209-2016《食品安全国家标准 食品中玉米赤霉烯酮的测定》^[12]第一法 液相色谱法进行检测。

2.2.2 评价指标

依据 GB 2761-2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》^[13]中的要求对检测结果进行评价,玉米中真菌毒素的限量标准分别是: AFB₁ 不得超过 20 μg/kg, DON 不得超过 1000 μg/kg, ZEN 不得超过 60 μg/kg。

3 结果与分析

3.1 方法学验证

3 种真菌毒素检测方法的线性关系,检出限与定量限如表 1 所示。可知,方法线性关系均较高,方法灵敏度高。在本研究中,以样品浓度超过检测限为阳性,低于检测限的样本含量以“0”代替。

3.2 真菌毒素污染总体情况

百色市收获期玉米真菌毒素污染总体情况见表 2。在采集的 186 份样品中,黄曲霉毒素的污染最为严重,检出率达到了 91.94%,平均值为 177.87 μg/kg,远超出国家限量标准值 20 μg/kg; 玉米赤霉烯酮的污染程度次之,检出率为 45.16%,平均值为 78.79 μg/kg,已超出国家限量标准值 60 μg/kg; 呕吐毒素的污染情况较轻,检出率仅为 5.38%,平均值为 5.44 μg/kg,仅为国家限量标准值 1000 μg/kg 的 0.5%。

3.2.1 黄曲霉毒素 B₁ 污染情况

玉米样品中黄曲霉毒素 B₁ 污染状况见表 3。可以看出, 在检测的 186 份样品中, 超标率达到了 68.28%, 最高为 3089.0 μg/kg, 是国家标准玉米黄曲霉毒素 B₁ 限量值 (20 μg/kg) 的 154.45 倍。样品含量主要集中在 20 μg/kg 以上, 且有部分超标样品的含量远超国家标准限量值, 表明玉米极易受到 AFB₁ 的污染, 且污染情况较严重。

3.2.2 呕吐毒素污染情况

玉米样品中呕吐毒素污染状况见表 4。可以看出, 在检测的 186 份样品中, 超标率为 0, 最高为 292.9 μg/kg, 样

品 DON 检出率极低, 且检出最高值低于国家标准限量值 (1000 μg/kg) 的 1/3, 表明玉米受 DON 污染水平较低, 但仍需要注意控制。

3.2.3 玉米赤霉烯酮污染情况

玉米样品中玉米赤霉烯酮污染状况见表 5。可以看出, 在检测的 186 份样品中, 超标率为 22.04%, 最高为 4221.0 μg/kg, 是国家标准玉米赤霉烯酮限量值 (60 μg/kg) 的 70.35 倍。样品 ZEN 含量主要集中在 60 μg/kg 以内, 超标个数不多, 但超标样品的含量远超国家标准限量值, 单个样品污染程度差异较大, 表明玉米 ZEN 总体上属于轻度污染。

表 1 3 种真菌毒素检测方法的线性关系、检出限与定量限
Table 1 Linear relationship, detection limit and quantitative limit of 3 mycotoxins detection methods

毒素名称	线性范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
黄曲霉毒素 B ₁	0.102 ~ 20.400	$Y=2.32329X-0.0287007$	1.00000	0.0185	0.0485
呕吐毒素	50.35 ~ 1510.50	$Y=0.0253817X-0.0328871$	0.99988	97.1	174.0
玉米赤霉烯酮	2.052 ~ 205.200	$Y=0.0179688X+0.00415581$	0.99997	4.69	16.8

表 2 百色市收获期玉米真菌毒素污染总体情况
Table 2 General situation of mycotoxin pollution of maize in harvest period in Baise city

项目	AFB ₁	DON	ZEN
总样本数/个	186	186	186
阳性样本数/个	171	10	84
检出率/%	91.94	5.38	45.16
毒素平均值/(μg/kg)	177.87	5.44	78.79
阳性样本中值/(μg/kg)	79.24	62.4	59.0

注: 本表中平均值计算, 未检出样品含量用“0”代替。

表 3 玉米中 AFB₁ 污染水平
Table 3 AFB₁ pollution level in maize

检出率/%	最大值/(μg/kg)	超标率/%	含量分布/%		
			< 20 μg/kg	20~200 μg/kg	> 200 μg/kg
91.94	3089.0	68.28	31.72	48.92	19.35

表 4 玉米中 DON 污染水平
Table 4 DON pollution level in maize

检出率/%	最大值/(μg/kg)	超标率/%	含量分布/%		
			< 10 ³ μg/kg	10 ³ ~2 × 10 ³ μg/kg	> 2 × 10 ³ μg/kg
5.38	292.9	0	100	0	0

表 5 玉米中 ZEN 污染水平
Table 5 ZEN pollution level in maize

检出率/%	最大值/(μg/kg)	超标率/%	含量分布/%		
			< 60 μg/kg	60~1000 μg/kg	> 1000 μg/kg
45.16	4221.0	22.04	77.96	21.54	0.54

3.3 不同年份污染情况比较

比较了 2017~2019 年 3 年间同时段抽取的玉米样品的毒素污染情况, 检出率、平均值及超标率见表 6。通过对数据进行深入分析可以发现, 3 种真菌毒素对玉米的污染情况差异较大。2017~2019 年收获期玉米黄曲霉毒素 B₁ 污染较为普遍, 其中 2018 年玉米污染情况最为严重, 检出率达到 100%, 样品含量平均值也远超国家标准限量值(20 μg/kg); 玉米赤霉烯酮污染水平呈上升趋势, 超标率逐年递增; 呕吐毒素污染程度较轻, 检出率低, 平均值逐年递减。

3.4 真菌毒素混合污染状况

玉米样品受真菌毒素混合污染状况见图 1。抽取的 186 份玉米样品中, 94.09% 的样品均受到真菌毒素污染, 同时检出 3 种真菌毒素的样品为 4.84%, 只检出 2 种真菌毒素的样品为 38.71%, 只检出 1 种真菌毒素的样品为 50.54%, 极少数样品为未检出真菌毒素。结果表明, 玉米受单种真菌污染的情况较为普遍, 同时受 AFB₁、DON 及 ZEN 3 种毒素污染的概率较低, 样品在感染某种真菌毒素后是否较易受到其他毒素污染仍需进一步研究。

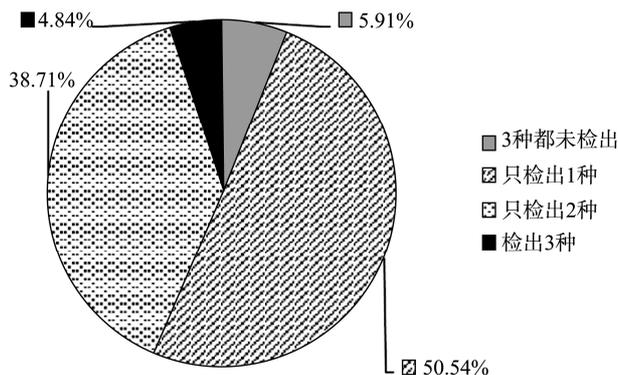


图 1 玉米样品中多种毒素污染情况

Fig.1 Contamination of various toxins in maize samples

4 结论与讨论

本研究对 2017~2019 年百色市收获期玉米受真菌毒

素的污染状况进行调查分析。百色市收获期玉米真菌毒素总体检出率为 94.09%，主要存在黄曲霉毒素、玉米赤霉烯酮污染，而脱氧雪腐镰刀菌烯醇污染水平较低，AFB₁ 的检出率及超标率均高于 ZEN 及 DON，说明百色市收获期玉米主要受 AFB₁ 的污染，调查结果与 2011 高秀芬等^[14]对中国部分地区玉米中 4 种黄曲霉毒素污染调查结果、2017 年孟之航等^[15]检测玉米制品和坚果制品中黄曲霉毒素的结果、2018 年宫春波等^[16]对烟台市市售谷类及其制品中真菌毒素污染状况调查分析结论大体一致。

研究显示, 百色市玉米存在多种真菌毒素混合污染同一样品情况, 同时存在 2 种及以上真菌毒素的多重污染率为 43.55%, 其中 2018 年收获期玉米受真菌毒素污染最为严重, 不仅检出率高于其他年份, 检出最高值也远大于其他年份。可能的原因是 2018 年玉米收获季节气温偏高、空气湿度大, 农户采摘储存玉米时未能及时在日光下晾晒或用烘干机烘干, 或在样品运送途中不注意保持外包装洁净以及样品存放时未能有效控制室内的温湿度, 从而导致玉米中所含水分含量升高, 致使真菌毒素的生长繁殖; 也有可能是农户将不同地块收获的玉米混合一起存放导致采集的样品不均匀, 在采集分取样品时一粒发霉的玉米粒就有可能导致检测结果产生极大差异。此外, ZEN 的检出率逐年上升, 但是平均值有所降低, 说明玉米受 ZEN 的污染概率逐年提升, 如不加以控制几年后可能达到 AFB₁ 的污染水平, 造成农户玉米产量质量双重损失。另外, 近 3 年玉米 DON 的检出率及含量都偏低, DON 属田间毒素, 说明玉米在生长和收获期间 DON 污染控制措施实施较到位, 需加以总结经验继续保持。

本次调查对百色市 12 个县(市、区)的 113 个村级玉米样品进行随机抽取, 由于条件所限, 安排采集的监测点仅占到自然村(百色市总计 3652 个)的 3.0%, 对所抽取的所有样品也只检测了 AFB₁、DON 及 ZEN 3 种真菌毒素, 不能得到玉米样品所有真菌毒素的污染水平, 存在一些不足, 但所采集的 186 份玉米样品的检出率及超标率较高, 由此而存在的粮食安全的重大隐患是不容忽视的, 需引起相关部门的足够重视。

表 6 2017~2019 年各毒素污染水平
Table 6 Pollution levels of toxins in 2017-2019

毒素种类	2017 年			2018 年			2019 年		
	检出率/%	平均值/(μg/kg)	超标率/%	检出率/%	平均值/(μg/kg)	超标率/%	检出率/%	平均值/(μg/kg)	超标率/%
AFB ₁	85.29	53.13	70.00	100.0	275.82	73.53	90.0	222.13	61.86
DON	4.41	10.4	0.00	8.82	3.37	0.00	2.0	1.54	0.00
ZEN	32.35	80.3	16.00	54.41	110.64	23.53	50.0	33.0	25.00

注: 本表中平均值计算, 未检出样品含量用“0”代替。

综上所述, 百色市收获期玉米真菌毒素污染较为普遍, 其中 AFB₁ 的污染比其余的 2 种毒素污染严重, DON 污染程度最轻。为减轻真菌毒素污染带来的风险, 应采取相应的措施进行防控。要加强宣传指导, 对农户从种植、收获及储存等环节进行系统地培训, 如选用抗性玉米品种, 种植期调整种植密度保持通风以控制温度、合理灌溉控制湿度, 选择合适的收获期、避免在雨天收获, 收货后尽量分成小堆堆放、适时剥皮脱粒晾干, 收获及储存时尽量减少人为损伤, 及时剔除破损粒及霉变粒, 添加防霉剂, 选用合理的道具存储并做好存储温湿度控制等方式, 控制玉米中真菌毒素的含量。粮食质量管理涉及到农业、粮食、质检、工商、卫生等多个部门, 各部门应从不同渠道加强协作, 从播种、生产、收获到储存、运输、加工、销售等环节, 参与粮食质量安全的监督和管理, 保障粮食质量安全。

参考文献

- [1] 龚阿琼, 吴晓峰, 陈法科, 等. 2017-2018 年原料及饲料中霉菌毒素变化趋势[J]. 中国饲料, 2019, (7): 89-93.
Gong AQ, Wu XF, Chen FK, *et al.* Change trend of mycotoxins in raw materials and feed in 2017-2018 [J]. Chin Feed, 2019, (7): 89-93.
- [2] 张新中, 丁辉, 彭涛, 等. 真菌毒素检测与限量标准的现状与问题分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6149-6156.
Zhang XZ, Ding H, Peng T, *et al.* Current situation and problems of mycotoxin detection and limitation standards [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(18): 6149-6156.
- [3] 曹冬梅, 许杨, 涂追, 等. 基于纳米抗体-碱性磷酸酶融合蛋白的一步酶联免疫吸附分析法检测黄曲霉毒素 B₁[J]. 分析化学, 2016, 44(7): 1085-1091.
Cao DM, Xu Y, Tu Z, *et al.* One-step enzyme linked immunosorbent assay for detection of aflatoxin B₁ using a nanobody-alkaline phosphatase fusion protein [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(7): 1085-1091.
- [4] 邹忠义, 黄斐, 李洪军. 紫外光辐照对脱氧雪腐镰刀菌烯醇和 T-2 毒素的去除作用[J]. 食品科学, 2015, 36(19): 7-11.
Zou ZY, Huang F, Li HJ. Removal of deoxynivalenol and T-2 Toxin by ultraviolet irradiation [J]. Food Sci, 2015, 36(19): 7-11.
- [5] 王丽娟, 梁利军, 俞寅. 呕吐毒素和玉米赤霉烯酮样品前处理因素探讨[J]. 食品科技, 2018, 43(4): 319-322.
Wang LJ, Liang LJ, Yu Y. Deoxynivalenol and zearalenone discussion on influence factors of sample pretreatment [J]. Food Sci Technol, 2018, 43(4): 319-322.
- [6] 李维, 蔡亮, 刘潇, 等. 2017 年 DDGS 中霉菌毒素污染分析报告[J]. 粮食与饲料工业, 2018, (8): 46-48.
Li W, Cai L, Liu X, *et al.* Analysis report on mycotoxin pollution in DDGS in 2017 [J]. Cere Feed Ind, 2018, (8): 46-48.
- [7] 罗自生, 秦雨, 徐艳群, 等. 黄曲霉毒素的生物合成、代谢和毒性研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(3): 250-257.
Luo ZS, Qin Y, Xu YQ, *et al.* Recent progress in the biosynthesis, metabolism and toxicity of aflatoxins [J]. Food Sci, 2015, 36(3): 250-257.
- [8] 李文廷, 张瑞雨, 张秀清, 等. 大米中 16 种真菌毒素同时检测分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3886-3894.
Li WT, Zhang RY, Zhang XQ, *et al.* Simultaneous detection and analysis of 16 mycotoxins in rice [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(12): 3886-3894.
- [9] 何健, 冯民, 朱臻怡, 等. 国外对真菌毒素的研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2013, (1): 72-74.
He J, Feng M, Zhu ZY, *et al.* Advances in research on mycotoxins abroad [J]. Qual Saf Agro Prod, 2013, (1): 72-74.
- [10] GB 5009.22-2016 食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定[S].
GB 5009.22-2016 National food safety standard-Determination of aflatoxin B and G groups in foods [S].
- [11] 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].
- [12] 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].
- [13] 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 mycotoxin in food [S].
- [14] 高秀芬, 荫士安, 张宏元, 等. 中国部分地区玉米中 4 种黄曲霉毒素污染调查[J]. 卫生研究, 2011, 40(1): 46-49.
Gao XF, Yin SA, Zhang HY, *et al.* Investigation on the pollution of four aflatoxins in maize in some areas of China [J]. Insti Health, 2011, 40(1): 46-49.
- [15] 孟之航, 郁倩. 高效液相色谱法检测玉米制品和坚果制品中黄曲霉毒素[J]. 食品安全导刊, 2017, (11): 74-76.
Meng ZH, Yu Q. Determination of aflatoxin in corn products and nut products by HPLC [J]. Chin Food Saf Magaz, 2017, (11): 74-76.
- [16] 宫春波, 董峰光, 王朝霞. 烟台市售谷类及其制品中真菌毒素污染状况调查分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(16): 189-194.
Gong CB, Dong FG, Wang ZX. Investigation and analysis of mycotoxin pollution in grains and their products sold in Yantai [J]. Food Res Dev, 2018, 39(16): 189-194.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



陈皆全, 助理工程师, 主要研究方向为粮食质量安全检测。

E-mail: 404828902@qq.com