

我国大陆地区食品中柄曲霉素和黄曲霉毒素 B₁ 的污染调查

赵亚荣^{1,2}, 曾睿^{1,2}, 陈佩榕^{1,2}, 王琼珊³, 王旭^{1,2}, 刘香香^{1,2}, 王富华^{1,2*}

(1. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广州 510640;
2. 农业农村部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广州 510640; 3. 广东食品药品职业学院, 广州 510520)

摘要: 目的 了解我国食品中黄曲霉毒素 B₁(aflatoxin B₁, AFB₁)和柄曲霉素(sterigmatocystin, STC)的污染情况。**方法** 对采集自我国大陆地区的 1137 份食品样品以及 315 份室温储存 1~2 年的米粉样品, 采用高效液相色谱-串联质谱方法分析其中 AFB₁ 和 STC 的含量, 采用 Pearson 等级相关对 AFB₁ 和 STC 的相关性进行分析。**结果** 谷物类和谷物基加工品 AFB₁ 检出率分别为 0.2%和 7.8%, 含量范围为 0.03~6.40 μg/kg。坚果检出率为 8.7%, 其中有 2 份样品中 AFB₁ 含量超标, 啤酒中 AFB₁ 的检出率为 0%。STC 检出率为 12.9%, 平均含量为 0.39 μg/kg。相比于所采集的超市和农贸市场样品, 米粉样品中 AFB₁ 和 STC 的检出率均较高, 分别为 4.4%和 84.8%, 平均含量为 0.84 μg/kg 和 2.38 μg/kg。**结论** 我国大陆地区食品中 STC 的检出率较高, 尤其是储存多年的米粉样品中, 需要有关部门加强监管, 并规定 STC 的限量标准。

关键词: 储藏米粉; 黄曲霉毒素 B₁; 柄曲霉素

Investigation on the contamination of sterigmatocystin and aflatoxin B₁ in food from mainland China

ZHAO Ya-Rong^{1,2}, ZENG Rui^{1,2}, CHEN Pei-Rong^{1,2}, WANG Qiong-Shan³, WANG Xu^{1,2},
LIU Xiang-Xiang^{1,2}, WANG Fu-Hua^{1,2*}

(1. *Public Monitoring Center for Agro-Product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China*; 2. *Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510640, China*. 3. *Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China*)

ABSTRACT: Objective To investigate the contamination of aflatoxin B₁ (AFB₁) and sterigmatocystin (STC) in food from China. **Methods** A total of 1137 food samples collected from mainland of China and 315 rice flour samples stored at room temperature for 1-2 years were detected for AFB₁ and STC by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Pearson level correlation was used to analyze the correlation between the two mycotoxins. **Results** The detection rates of AFB₁ in cereals and cereal based processed products were 0.2% and 7.8% respectively, and the content range was 0.03–6.40 μg/kg. The detection rate of nuts was 8.7%, two of which exceeded the limits and 0% for beer was contaminated by AFB₁. STC was detected in 12.9% of all

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605602)、广东省农产品质量安全风险评估重点实验室项目(2019B121203009)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1605602), and Guangdong Provincial Key Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-Products (2019 B121203009)

*通讯作者: 王富华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: wfhwqs@163.com

*Corresponding author: WANG Fu-Hua, Professor, Public Monitoring Center for Agro-product of Guangdong Academy of Agricultural Science, Innovation Building No.20 Jinying Road, Tianhe District, Guangzhou, China. E-mail: wfhwqs@163.com

samples with average content 0.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Compared with samples from supermarkets and farmer-market, the detection rate of AFB₁ and STC was higher with 4.4% and 84.8%, and the mean levels were 0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 2.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The detection rate for STC in food from mainland of China is higher, especially in storage rice flour samples for many years. It is necessary for relevant departments to strengthen supervision and stipulate the limit standard of STC

KEY WORDS: storage rice flour; aflatoxin B₁; sterigmatocystin

1 引言

黄曲霉毒素(aflatoxins, AFs)是由黄曲霉(*Aspergillus flavus*)、寄生曲霉(*Aspergillus parasiticus*)等真菌产生的有毒次级代谢产物^[1], 其中黄曲霉毒素 B₁(aflatoxin B₁, AFB₁)是国际癌症研究机构划分的 1A 类强致癌物, 其毒性分别为砒霜和氰化钾的 68 倍和 10 倍^[2]。2020 年, 欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)对食品中的 5 种黄曲霉毒素(AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂、AFM₁)进行了风险评估后表明, 谷物和谷物基样本中 AFB₁ 对不同年龄组人群的慢性膳食暴露贡献最大, 且液态奶和发酵乳制品是 AFM₁ 暴露的主要食品。研究指出, 应采用更为灵敏的检测技术持续监控由于气候改变所引起的食品中 AFs 的潜在增加^[3]。

柄曲霉素(sterigmatocystin, STC)是 AFB₁ 和 AFG₁ 的合成前体, 最初分离自杂色曲霉(*A. versicolor*)培养物中^[4]。STC 具有致癌性, 由于缺乏相关报道或流行病学研究数据来评估其致癌性, 目前国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC), 将其划分为 2B 类致癌物, 各国也未制定食品中 STC 的污染限量值^[5,6]。前期研究发现^[7,8], 野生型构巢曲霉和杂色曲霉不能将 STC 代谢为氧甲基柄曲霉素, 导致其污染的基质中含有较高的 STC, 而被黄曲霉和寄生曲霉污染的基质中则包含少量的 STC, 其余大部分均代谢为 AFs。毒理学研究^[9,10]发现, AFB₁ 和 STC 共存时, 二者对 HepG2 细胞的损伤具有加和作用, 说明这 2 种毒素共存时, 可增强其对人体的毒性效应。本研究采用课题组前期建立的高效液相色谱串联质谱法, 对我国大陆地区食品中 STC 和 AFB₁ 含量特征进行分析, 为我国食品中 STC 的暴露评估提供数据支撑。

2 材料与方法

2.1 采样方案

根据我国行政区域划分, 分别在我国华北、华东、

东北、华南、华中、西南、西北七个地区进行采样, 每个地区随机选取两个城市进行采样。样品类型包括大米、小麦、燕麦、玉米及其制品、核桃、花生和啤酒, 通过资料搜集花生和核桃主产地, 并对各主要产区的产量进行比对和排序, 然后在各主要产区选择采样。对于啤酒样品, 全部采集自某市超市。共抽取样品总数 1137 份, 其中啤酒样品 101 份, 样品详细信息见表 1。2015 年和 2016 年采集的稻谷样品共 315 份, 磨粉后室温储存。

2.2 材料与试剂

AFB₁ 标准品、STC 标准品(纯度 $\geq 99\%$)、甲酸(纯度 $\geq 98\%$)(美国 Sigma 公司); 乙腈(HPLC 级, 德国 Merck 公司); 甲酸铵(纯度 ≥ 99 , 上海阿拉丁公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(天津博纳艾杰尔公司); 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯、国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 仪器与设备

LC-30AD 高效液相色谱仪、LCMS-8050 三重四级杆质谱仪(带电喷雾离子源)(日本岛津公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); H2050R 高速离心机(湖南湘仪公司); AL204 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); QL-866 高速涡旋仪(海门其林贝尔公司); HU20500B 超声仪(天津恒奥公司)。

2.4 实验方法

2.4.1 色谱条件

日本岛津公司 XR-ODSIII C₁₈ 色谱柱(75 mm \times 2.0 mm, 1.6 μm); 流动相 A: 0.1%甲酸水(V/V)+5 mmol/L 甲酸铵; 流动相 B: 乙腈; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 5 μL ; 流动相及梯度洗脱条件见表 2。

2.4.2 质谱条件

质谱检测采用正离子模式; 离子源: 电喷雾离子源; 检测方式: 多反应监测; 离子源接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 加热块温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气流速: 3 L/min; 加热气流速: 10 L/min; 干燥气流速: 10 L/min。

表 1 采集样品信息
Table 1 The detailed information of samples collected

采样地区	样品数量														合计	
	谷物加工品					谷物					坚果					
	大米	面包	谷物早餐	谷物基婴幼儿米粉	意大利面	饼干	小麦粉	玉米粉 玉米碴	燕麦粉	水稻	玉米	小麦	燕麦	花生	核桃	
省份 1	10	1	6	6	0	6	2	8	4	3	5	3	—	1	—	55
省份 2	8	7	5	2	3	4	2	4	3	22	9	1	—	1	—	71
省份 3	8	7	11	3	3	4	1	3	4	—	—	7	—	—	3	54
省份 4	2	5	2	0	0	5	2	1	—	—	—	5	—	—	6	28
省份 5	3	7	9	3	2	4	2	3	1	—	2	3	—	—	—	39
省份 6	7	9	5	2	1	2	3	3	6	—	13	17	236	—	—	304
省份 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	6
省份 8	12	7	10	2	3	4	2	5	1	6	3	—	—	—	—	55
省份 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	3
省份 10	8	7	10	—	—	3	1	6	—	—	2	12	—	10	—	59
省份 11	4	11	—	—	3	7	3	6	1	—	1	2	—	—	—	38
省份 12	3	8	5	3	2	4	3	5	1	—	—	10	—	3	—	47
省份 13	11	9	9	6	4	5	4	5	—	17	20	—	—	—	—	90
省份 14	9	6	20	2	3	5	2	4	—	8	4	—	—	—	—	63
省份 15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5
省份 16	4	7	11	3	2	3	2	5	—	—	—	9	—	—	—	46
省份 17	6	10	9	3	3	—	4	3	—	—	5	—	—	5	—	48
省份 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	25
合计	95	101	112	35	29	56	33	61	21	56	64	69	236	28	40	1036

注：“—”表示未采集该类型样品。

表 2 流动相及梯度洗脱条件
Table 2 Conditions of mobile phase and gradient elution

时间/min	水/%	乙腈/%
1.00	90	10
4.50	5	95
6.50	5	95
6.60	90	10

2.4.3 样品前处理方法

(1) 谷物、谷物加工品及坚果的前处理方法

准确称取样品粉末 5.00 g, 置于 50 mL 离心管中, 精确加入乙腈水溶液 25 mL (95:5, V:V), 涡旋混匀 1 min 后, 超声波提取 3 min, 加入 1 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 离心 5 min(4500 r/min)。准确吸取上清液 5 mL 置于 10 mL 离心管中, 加入 0.05 g PSA, 涡旋混匀 1 min 后, 以 4500 r/min 的速度再次离心处理, 取 1 mL 上清液, 经

0.22 μm 滤膜过滤至样品瓶后, 高效液相色谱串联质谱法 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 测定。

(2) 啤酒前处理方法

将啤酒超声 15 min, 取超声后的啤酒样品 5 mL 置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 超声 3 min, 加入 1 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 离心 5 min(4500 r/min)。取上清液, 加入 0.05 g PSA, 涡旋 1 min, 离心 5 min(4500 r/min)。取上清液, 经 0.22 μm 滤膜过滤至样品瓶后, HPLC-MS/MS 测定。

2.4.4 数据分析

(1) 2 种毒素污染水平测得数据的计算和表述方法

采用外标法对食品中 AFB₁ 和 STC 含量进行计算, 结果表述为每 kg 食品样品中含有的真菌毒素 μg 数。

(2) 统计学分析

计算 2 种毒素污染水平的最大值、最小值、均值、中

位值及阳性率等参数; 用 SPSS20.0 软件对 2 种毒素的污染水平进行统计分析, 用 Pearson 等级相关对 AFB₁ 和 STC 的相关性进行分析。

3 结果与分析

3.1 我国大陆地区食品中 AFB₁ 的污染状况

我国大陆地区不同类型食品中 AFB₁ 污染情况见表 3。谷物类、谷物基加工品、坚果和啤酒中检出率分别为 0.2%, 7.8%, 8.7% 和 0%。本次实验共采集谷物样品 425 份, 只有一份稻谷中检出含有 AFB₁, 含量为 0.2 μg/kg。谷物加工品中, 小麦粉检出率最高, 达到 25%, 其含量范围为 0.04~0.12 μg/kg; 其次为玉米粉, 检出率为 21%, 含量范围分别为 0.03~6.40 μg/kg。燕麦粉, 意大利面, 面包和谷物基婴幼儿食品中均未检出 AFB₁。坚果中花生的检出率为 21%, 其中 2 份样品中 AFB₁ 的含量高达 187.19 μg/kg 和 63.32 μg/kg, 而核桃和啤酒样品中未检出 AFB₁。综合来看, 2016 年采集的我国大陆地区食品中 AFB₁ 总体检出率较低, 为 4.3%。尽管平均含量为 5.3 μg/kg, 但是并不能代表我国食品总体的污染水平, 这是因为在所检测的样品中有 2 份花生样品中 AFB₁ 的含量极高, 分别为 187.2 μg/kg 和 63.32 μg/kg, 远远超出我国食品中 AFB₁ 的限量标准^[11]。

对不同地区的污染情况分析后发现检出率最高的主要分布于西南高温高湿的地区。而一些相对干燥的北方地区的检出率为 0。该研究结果与黄建锋, 王雯等的研究结果相一致^[12,13]。从不同食品中 AFB₁ 的分布特征可得知, 在正常储存条件下, 食品中 AFB₁ 的检出率仍然很低。表 3 表明燕麦粉、意大利面、面包、谷物基婴幼儿食品中检出率为 0。但是像花生这类含油脂高的食品, 如果保管不善, 便会导致霉变, 极有可能发生 AFB₁ 的严重污染。本实验中, 尽管花生样品采集数量较少, 但是检出率可达 21%。高秀芬等^[14]调查了 197 个花生样本中 AFs 的污染情况, 其中 AFB₁ 的阳性率可达 58.38%, 平均浓度为 77.77 μg/kg。2006 年, 王君等^[15]调查发现, 8 省(区、市)的核桃样品中 AFs 的检出率为 64.58%, 而本实验核桃样品中并未检出 AFB₁。这与产生毒素菌种的生物学特性相关, AFB₁ 的主要是由黄曲霉和寄生曲霉产生, 这两种菌是温暖地区常见的占优势的霉菌, 其最适产毒温度和水活力分别为 30~33 °C 和 0.99 aw, 广泛存在于土壤、谷物、药材、虫草上等, 特别是在热带和亚热带的核果类和谷类上更为常见。对伊朗哈马丹市场核桃中黄曲霉毒素和产毒素真菌的研究表明, AFB₁ 和 AFG₁ 是该市场核桃中主要污染物, 其中在一个毒素含量较高的样品中分离到了黄曲霉^[16]。

表 3 我国大陆地区不同类型食品中黄曲霉毒素 B₁ 和柄曲霉素污染情况
Table 3 Natural occurrence of aflatoxin B₁ and sterigmatocystin in different types of food samples from mainland of China

		样本数	AFB ₁				STC			
			平均值 /(μg/kg)	含量范围 /(μg/kg)	中位数 /(μg/kg)	阳性 率/%	平均值 /(μg/kg)	含量范围 /(μg/kg)	中位数 /(μg/kg)	阳性率 /%
谷物(425)	小麦	69	—	—	—	—	—	—	—	—
	玉米	64	—	—	—	—	—	—	—	—
	燕麦	236	—	—	—	—	0.1	0.1—	0.10	0.42
	稻谷	56	0.20	0.20	0.20	1.7	0.91	0.09—2.04	0.73	16.0
	小麦粉	33	0.06	0.04—0.12	0.05	25.0	0.08	0.03—0.31	0.05	56.0
	燕麦粉	21	—	—	—	—	0.37	0.04—1.78	0.14	50.0
	玉米粉(碴)	61	0.74	0.03—6.40	0.13	21.0	0.26	0.03—0.8	0.22	19.0
谷物加工品(543)	大米	95	0.15	0.03—0.37	0.14	13.0	0.39	0.03—2.76	0.16	24.0
	意大利面	29	—	—	—	—	0.04	0.04—	0.04	3.23
	饼干	56	0.05	0.03—0.1	0.04	7.0	0.62	0.04—3.99	0.26	68.0
	面包	101	—	—	—	—	0.09	0.03—0.52	0.06	32.0
谷物基婴幼儿食品	谷物基婴幼儿食品	35	—	—	—	—	—	—	—	—
	谷物早餐	112	0.84	0.03—4.35	0.16	5.0	0.27	0.04—1.39	0.10	18.0
啤酒(101)		101	—	—	—	—	—	—	—	—
坚果(68)	核桃	40	—	—	—	—	—	—	—	—
	花生	28	42.43	0.04—187.19	1.98	21.0	4.17	0.17—9.33	3.01	10.0

注: “—”表示未检出; 范围一行中只有一个样品有检出, 则其数值后无 “—”。

3.2 我国大陆地区食品中 STC 的污染状况

我国大陆地区不同类型食品中 STC 污染情况见表 3。在谷物样品中,小麦和玉米中未检测到 STC 污染,而在所采集的 236 份燕麦样品中,只有一份检出含有 STC,含量为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与其他谷物类相比较,稻谷中 STC 检出较多,检出率可达 16%,平均含量为 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对于谷物加工品,饼干中 STC 检出率最高,达到 68%,其含量范围为 0.04~3.99 $\mu\text{g}/\text{kg}$;其次为小麦粉和燕麦粉,检出率分别为 56% 和 50%,含量范围为 0.03~0.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.04~1.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。面包,大米和玉米粉(碴)中的 STC 检出率相近,分别为 32%、24%和 19%,含量范围分别为 0.03~0.52、0.03~2.76 和 0.03~0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。与 AFB₁ 相同,谷物基婴幼儿食品中未检出 STC。对于坚果样品,花生中 STC 的检出率为 10%,在 AFB₁ 含量的 187.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品中,STC 含量高达 9.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$,核桃中未检出。所采集的啤酒样品中也未检测到 STC。

STC 作为本次调查的主要污染物,其在食品中总体污染率为 12.9%,平均含量为 0.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$,初步说明我国大陆地区食品中 STC 污染较轻,但不容忽视的是 STC 在饼干中的检出率可高达 68%,这可能是由于市售饼干成分复杂,包括植物油,调味料,食品添加剂等,不同原料中难免会存在真菌毒素污染。Serrano 等^[17]对地中海地区的 4 个国家的食品中真菌毒素调查发现饼干中真菌毒素污染率可高达 67%,是所有检测食品类型中检出率最高的。STC 在小麦中的检出率为零,而在小麦粉中的检出率则为 56%;同理,236 份燕麦谷物中只有一份检出 STC,但是在燕麦粉中 STC 的检出率为 50%,这与 EFSA 的调查结果相一致^[18]。推测出现该现象的 2 种可能,其一可能是加工因素的影响,研究表明,清理、研磨、蒸煮和烘焙等食品加工对食品中真菌毒素的分布具有重要作用。Bullerman 和 Bianchini 以及 Kaushik、Bertuzzi 等对食品加工过程中真菌毒素的稳定性进行了综述,文章指出尽管大多数情况下食品加工可显著地减少食品中真菌毒素浓度,但是并不可能完全去除^[19-21]。然而, Versilovskis 等^[22]却发现,STC 在面包制作过程中很稳定,其含量在制作前后没有显著性变化。Burger 等^[23]研究干法制粉对玉米中伏马毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮含量的影响,发现磨粉可有效减少玉米中真菌毒素。此外,有研究表明饼干制作过程中 pH 值和烘焙时间对于真菌毒素的减少扮演着重要角色^[24]。其二是所采集的小麦粉和燕麦粉可能存放时间较长,且储存条件不当导致霉菌毒素污染。对于不同地区 STC 污染情况,与 AFB₁ 的检测结果相一致,即来自我国高温高湿地区的食品中 STC 的检出率最高。此外,所采集的样品中,编号为 SC-24, SC-25, SC-26, SC-27, SC-28, SC-29, SC-30 分别为红枣糊、核桃糊、百合粉、黑米粉、枸杞粉和黑芝麻粉,分析时发现这 6 种样品中全部检出

STC,其中在 SC-24, SC-27 和 SC-30 中同时还检出还有 AFB₁。近几年,这类食品由于具有较高的保健作用而备受人们喜欢,很多人将其作为早餐食用,因此需对其中真菌毒素污染进行监控,保障食品安全。

3.3 室温储存糙米米粉样品中 AFB₁ 和 STC 污染状况

室温储存的糙米米粉中 AFB₁ 和 STC 的检出率分别为 4.4%和 84.8%,平均含量为 0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 2.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中 2015 年 200 份大米的米粉样品,检出含有 AFB₁ 的只有 10 份,检出率为 5%,浓度范围为 0.03~4.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。检出含有 STC 的样品为 156 份,检出率为 78%,浓度范围为 0.02~0.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 156 份阳性样品中,其中含量位于检出限(limit of detection, LOD)~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品数为 153 份,即 STC 含量介于检出限和定量限之间的比例为 98%,而高于定量限的比例为 2%。对于 2016 年的 115 大米的米粉样品,检出含有 AFB₁ 的只有 4 份,检出率为 3%,浓度范围为 0.17~2.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。检出含有 STC 的样品为 111 份,检出率为 97%,浓度范围为 0.02~474 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中含量位于 LOD~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品份数为 62 份,即 STC 含量介于检出限和定量限之间的比例为 54%,而高于定量限的比例为 46%,其中有 4 份样品中 STC 含量大于 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

大米作为我国居民的主食之一,EFSA 的研究已表明大米较易被 STC 污染,且对人类具有潜在的膳食风险^[18]。Giorni 等^[25]对不同种植年份和不同品种稻谷中 STC 含量的研究指出,不同种植年份对稻谷中 STC 的含量无显著性影响,但 STC 在稻谷中积累随着生长期增加,并在成熟期达到最高点。此外,该实验还对储存于室温的 315 份米粉样品中 AFB₁ 和 STC 的含量进行了分析,AFB₁ 和 STC 总体检出率分别为 4.4%和 84.8%。由于样品磨粉后一直室温保存,为霉菌的定植、繁殖和代谢提供了适合的条件。而从两种毒素的阳性率可以看出,尽管 STC 是 AFB₁ 的代谢前体,但是二者之间并不存在显著的相关性,而是取决于被污染样品中的产毒素真菌种类。霉菌种类多、分布广、危害大,可生长在各种各样的食物中,如谷物、肉、牛奶、水果、蔬菜、坚果、动植物油及其制品,在特定的条件下,可引起食品出现异味、产毒、变色、腐烂以及变质等,会直接危害人畜健康及生命安全。

3.4 食品中 AFB₁ 和 STC 共同污染

从检测结果来看(表 4),在本次分析的 1468 份样品中,48 份样品中检测到了 AFB₁ 和 STC 同时存在,占总样品的 3.2%。通过计算可得 Pearson 相关系数为-0.003,即二者含量之间为负相关,且相关性极弱。由表可知,同时检出含有 AFB₁ 和 STC 的样品来自于不同的采集地点。这说明,我国大陆地区任何地区都可能存在 2 种毒素同时污染的情况。

表 4 同一样品中黄曲霉毒素 B₁ 和柄曲霉素污染情况
Table 4 Simultaneous occurrence of aflatoxin B₁ and sterigmatocystin in the same sample

样品 编号	样品检出结果/(μg/kg)		样品 编号	样品检出结果/(μg/kg)		样品 编号	样品检出结果/(μg/kg)	
	AFB ₁	STC		AFB ₁	STC		AFB ₁	STC
GZ-8	0.37	1.25	SC-27	0.30	0.46	GY-31	0.05	0.10
GZ-12	0.04	0.03	SC-30	0.09	1.39	42	0.19	0.14
SZ-12	0.13	0.39	GX-7	4.35	0.10	116	4.60	0.46
SG-2	0.04	0.36	GX-15	0.07	0.03	119	0.06	0.03
MZ-8	0.22	0.13	GX-18	0.10	0.41	124	1.95	0.10
WH-7	0.04	0.09	GX-19	0.92	0.06	132	0.04	0.03
XG-15	0.21	2.76	GX-21	0.12	0.05	133	0.03	0.04
BT-11	6.40	0.03	GX-23	0.09	0.04	136	0.03	0.05
ZZ-34	0.07	0.03	GX-24	0.32	0.28	139	0.11	0.04
QD-6	0.10	1.32	GX-33	0.18	0.28	146	0.04	0.04
SC-8	0.04	0.08	HZ-30	0.03	0.35	195	0.10	0.04
SC-9	0.05	0.09	XJ-8	0.03	0.98	602	0.17	39.02
SC-10	0.06	0.11	LN-2	0.04	2.51	651	0.21	1.58
SC-11	0.04	0.04	XA-18	0.14	0.04	68	1.93	0.13
SC-24	0.22	0.58	XA-30	0.04	0.23	595	2.11	474.00
SC-20	187.2	9.32	SC-26	3.86	0.17	ZZ-16	63.32	3.00

4 结论与讨论

本研究通过对采集自我国大陆地区 18 个省的食品中 AFB₁ 和 STC 含量的检测, 有 2 个花生样品中的 AFB₁ 含量超过国家标准。总体看, 我国大陆地区食品中 STC 的检出率较高, 尤其是储存多年的样品中。而同一样品中 AFB₁ 和 STC 含量之间并不存在相关性, 分析是产毒素菌株不同所造成的, 因此有必要对阳性样品中产毒素菌进行调查研究, 掌握中国食品中产毒素菌的基本情况, 探讨产毒素菌株的分布和产毒特征与生态环境的关系, 为食品中两种毒素的污染防控提供支持。此外, 现阶段未规定 STC 的限量标准, 因此本调查对 STC 相关标准的建立具有重要意义。

参考文献

- [1] Sara A, Alberto A, Anna Z. Occurrence of aflatoxin B₁ in conventional and organic flour in Italy and the role of sampling [J]. *Food Control*, 2015, (50): 858–863.
- [2] International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans [Z]. World Health Organisation, 1993.
- [3] European Food Safety Authority (EFSA). Risk assessment of aflatoxins in food [J]. *EFSA J*, 18(3): e06040.2020.
- [4] Diaz-Nieto CH, Granero AM, Zon MA, *et al.* Sterigmatocystin: A

mycotoxin to be seriously considered [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, (118): 460–470.

- [5] International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs [Z]. World Health Organization, 1987.
- [6] International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to human, some naturally occurring substance [Z]. World Health Organization, 1976.
- [7] Sweeney MJ, Dobson ADW. Molecular biology of mycotoxin biosynthesis [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1999, 175(2): 149–163.
- [8] Yu J, Chang PK, Ehrlich KC, *et al.* Clustered pathway genes in aflatoxin biosynthesis [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70(3): 1253–1262.
- [9] Viegas C, Nurme J, Pieckova E, *et al.* Sterigmatocystin in foodstuffs and feed: aspects to consider [J]. *Mycology*, 2018, 11(5): 1–15.
- [10] Liu Y, Du M, Zhang G. Proapoptotic activity of aflatoxin B₁ and sterigmatocystin in HepG2 cells [J]. *Toxicol Rep*, 2014, (1): 1076–1086.
- [11] GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量[S]. GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [12] 黄建峰, 姜侃, 刘鹏鹏, 等. 我国主要食品中黄曲霉毒素 B₁ 的调查分析[J]. *食品工业*, 2016, 37(3): 295–297. Huang JF, Jiang K, Liu PP, *et al.* The analysis of the aflatoxin B₁ in main foods in China [J]. *Food Ind*, 2016, 37(3): 295–297.
- [13] 王雯, 李岗, 魏云潇. 我国食品中黄曲霉毒素污染现状的研究[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(18): 308–309.

- Wang W, Li G, Wei YX. Research status of aflatoxin contamination in China [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2015, 43(18): 308–309.
- [14] 高秀芬, 荫士安, 计融. 中国部分地区花生中 4 种黄曲霉毒素污染调查[J]. *中国公共卫生*, 2011, 27(5): 541–542.
- Gao XF, Yin SA, Ji R. Contamination of aflatoxins in peanuts from some regions in China [J]. *Chin J Publ Health*, 2011, 27(5): 541–542.
- [15] 王君, 刘秀梅. 部分市售食品中总黄曲霉毒素污染的监测结果[J]. *中国预防医学杂志*, 2006, 40(1): 33–37.
- Wang J, Liu XM. Surveillance on contamination of total aflatoxins in corn, peanut, rice, walnut and pine nut in several areas in China [J]. *Chin J Prev Med*, 2006, 40(1): 33–37.
- [16] Habibipour R, Tamandegani PR, Farmany A. Monitoring of aflatoxin G₁, B₁, G₂, and B₂ occurrence in some samples of walnut [J]. *Environ Monitor Assess*, 2016, 188(12): 1–7.
- [17] Serrano AB, Font G, Ruiz MJ. Co-occurrence and risk assessment of mycotoxins in food and diet from Mediterranean area [J]. *Food Chem*, 2012, 135(2): 423–429.
- [18] Mol HGI, Pietri A, Machdonald SJ. Survey on sterigmatocystin in food [J]. *EFSA Support Publ*, 2015, 12(3): 1–56.
- [19] Bulleman LB, Bianchini A. Stability of mycotoxins during food processing [J]. *Int J Food Microbiol*, 2007, 119(1-2): 140–146.
- [20] Geetanjali K. Effect of processing on mycotoxin content in grains [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2015, 55(12): 1672–1683.
- [21] Bertuzzi T, Romani M, Rastelli S, *et al.* Sterigmatocystin occurrence in paddy and processed rice produced in Italy in the years 2014-2015 and distribution in milled rice fraction [J]. *Toxins*, 2017, 9(3): 86.
- [22] Versilovskis A, Bartkevics V. Stability of sterigmatocystin during the bread making process and its occurrence in bread from the Latvian market [J]. *Mycotoxin Res*, 2012, 28(2): 123–129.
- [23] Burger HM, Shephard GS, Louw W. The mycotoxin distribution in maize milling fractions under experimental conditions [J]. *Int J Food Microbiol*, 2013, 165(1): 57–64.
- [24] Generotti S, Cirlini M, Sarkanj B. Formulation and processing factors affecting trichothecene mycotoxins within industrial biscuit-making [J]. *Food Chem*, 2017, (229): 597–603.
- [25] Giorni P, Rastelli S, Fregonara S, *et al.* Monitoring phenolic compounds in rice during the growing season in relation to fungal and mycotoxin contamination [J]. *Toxins*, 2020, 12(5): 341.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



赵亚荣, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为农产品中生物毒素污染防控与风险评估。

E-mail: zyr520zyr@163.com



王富华, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: wfhwqs@163.com