

调查研究

我国婴幼儿营养米粉中真菌毒素污染情况调查

耿建强,赵丽,张旭,张杉,王浩

(国家食品质量监督检验中心,北京 100094)

摘要:目的 了解我国市售婴幼儿营养米粉中真菌毒素污染的种类和程度。方法 在2015—2016年间采集141份市售(包括进口和国产)婴幼儿营养米粉,采用液相色谱-串联质谱法测定9种真菌毒素,并对检测结果进行分析。结果 婴幼儿营养米粉中检出率相对较高的主要为脱氧雪腐镰刀菌烯醇,检出率为12.8%(18/141),含量范围21.13~207.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$;黄曲霉毒素 B_1 检出率为6.4%(9/141),含量范围0.11~0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$;玉米赤霉烯酮检出率为1.4%(2/141),含量范围65.32~78.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$;我国南方省份的样品真菌毒素检出率相对较高。结论 我国市售婴幼儿营养米粉存在真菌毒素污染的情况,应加强市场监管。

关键词:婴幼儿营养米粉;真菌毒素;污染;食品污染物;食品安全

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)01-0067-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.01.015

Survey of mycotoxins contamination in nutritional infant rice flour in China

GENG Jian-qiang, ZHAO Li, ZHANG Xu, ZHANG Shan, WANG Hao

(China National Food Quality and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

Abstract: Objective To investigate the contamination levels of mycotoxins in nutritional infant rice flour in China.

Methods A total of 141 samples were collected for analysis of 9 mycotoxins by liquid chromatography tandem mass spectrometry and the results were analyzed. **Results** The results showed that contamination of deoxynivalenol, aflatoxin B_1 and zearalenone existed, with the detection rates of 12.8% (21.13-207.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 6.4% (0.11-0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and 1.4% (65.32-78.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$), respectively. **Conclusion** Nutritional infant rice flour in China was exposed to a low level of mycotoxin contamination. Relevant departments should strengthen the control and supervision of nutritional infant rice flour in the market.

Key words: Nutritional infant rice flour; mycotoxins; contamination; food contaminants; food safety

真菌毒素是由真菌产生的二级代谢产物,是农产品和饲料的主要污染源之一,能够造成人类和动物中毒,诱发一些疾病,甚至癌症^[1-2]。每年都有很多农产品(包括谷物、水果、药材、牛奶、食用油等)因遭受真菌毒素污染从而失去营养和经济价值,给农民造成经济损失的同时也给人畜带来健康威胁^[3]。较高的温湿度通常有利于真菌的生长,粮食谷物在加工、运输、储藏过程中很容易受到真菌污染,从而产生有害健康的真菌毒素,粮食谷物在大田收获时如果未能及时晒干也同样会产生真菌毒素。真菌毒素可通过污染饲料进入牛、羊等动物体内,进而污染这些动物产生的生鲜乳,从而污染乳基婴幼儿配方食品。受污染的动物内脏和肉如作

为婴幼儿辅食的添加成分加入到食品当中,也会对婴幼儿健康造成危害。除了这些间接途径,受污染的高蛋白谷物、水果等也可作为原料直接污染婴幼儿米粉^[4]。婴幼儿营养米粉作为目前我国婴幼儿的主要辅食类产品,主要成分为大米或小米,以白砂糖、蔬菜、水果、蛋类、肉类等选择性配料,加入钙、磷、铁、锌等矿物质及维生素加工而成,一般婴幼儿4~6个月以后开始食用。而婴幼儿营养米粉使用的主要原料是大米、面粉等谷物,如果使用的谷物原料受到霉菌毒素污染,那么极易导致婴幼儿营养米粉成品中检出真菌毒素。

本研究于2015—2016年间采集我国141份婴幼儿营养米粉,检测其中9种真菌毒素含量,了解污染情况,对提高我国婴幼儿食品质量具有重要意义。

收稿日期:2016-10-27

作者简介:耿建强 男 高级工程师 研究方向为食品安全

E-mail:m18501165260@163.com

通信作者:赵丽 女 中级工程师 研究方向为食品安全分析检测

E-mail:xixiwei187052545@126.com

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

采集我国 141 份婴幼儿营养米粉(包括进口米粉 10 份,国内 11 个省份米粉 131 份),均采购于国内各大超市、卖场、便利店、母婴店等场所,采集包装完整、保质期内的不同品牌婴幼儿营养米粉。

1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 6410 型串联三重四极杆质谱仪(美国 Agilent)、RE-2000 型旋转蒸发器、KQ-5200 型超声波清洗仪、去离子水发生器、T18 分散机。

黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂(LC08901V),赭曲霉毒素 A(XA18727V),玉米赤霉烯酮(XA20006V),脱氧雪腐镰刀菌烯醇(XA15101V)均购自美国 Supelco; T-2 毒素(SST003)、伏马菌素 B₁(SSFba003)均购自以色列 Fermentek Ltd;甲醇、甲酸均为色谱纯,其他试剂均为国产分析纯。

1.2 方法

采用本实验室建立的检测方法,对婴幼儿营养米粉中 9 种真菌毒素(黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂,赭曲霉毒素 A,玉米赤霉烯酮,T-2 毒素,脱氧雪腐镰刀菌烯醇,伏马菌素 B₁)的残留进行检测。样品经甲醇水溶液高速均质提取,超声波振荡离心(8 000 r/min,5 min)后,取上清液浓缩蒸干,用甲醇水溶液复溶,过膜后供液相色谱-串联质谱仪测定。液相色谱条件采用乙酸铵甲酸溶液和甲醇梯度洗脱,质谱参数和试验条件参考文献[5]。

2 结果与分析

2.1 真菌毒素含量检测结果

141 份婴幼儿米粉样品中,有 29 份样品检出真菌毒素,检出率为 20.6%,检出的真菌毒素有 3 种,分别为黄曲霉毒素 B₁、脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮,其余 6 种真菌毒素均未检出,检测结果见表 1。

表 1 真菌毒素阳性样品检测结果(μg/kg)

Table 1 Positive samples of mycotoxins

样品编号	黄曲霉毒素 B ₁	玉米赤霉烯酮	脱氧雪腐镰刀菌烯醇	样品编号	黄曲霉毒素 B ₁	玉米赤霉烯酮	脱氧雪腐镰刀菌烯醇
1	0.11	<1.00	<10.00	16	<0.10	<1.00	23.51
2	0.20	<1.00	<10.00	17	<0.10	<1.00	33.72
3	0.12	<1.00	<10.00	18	<0.10	<1.00	57.19
4	0.18	<1.00	<10.00	19	<0.10	<1.00	66.09
5	0.11	<1.00	<10.00	20	<0.10	<1.00	56.93
6	0.17	<1.00	<10.00	21	<0.10	<1.00	146.05
7	0.14	<1.00	<10.00	22	<0.10	<1.00	78.15
8	0.25	<1.00	<10.00	23	<0.10	<1.00	84.18
9	0.16	<1.00	<10.00	24	<0.10	<1.00	51.01
10	<0.10	65.32	<10.00	25	<0.10	<1.00	21.13
11	<0.10	78.55	<10.00	26	<0.10	<1.00	184.22
12	<0.10	<1.00	84.14	27	<0.10	<1.00	140.00
13	<0.10	<1.00	169.30	28	<0.10	<1.00	64.22
14	<0.10	<1.00	128.34	29	<0.10	<1.00	51.71
15	<0.10	<1.00	207.12				

对于此次检测的 141 份样品,黄曲霉毒素 B₁ 的检出率为 6.4% (9/141),含量范围介于 0.11 ~ 0.25 μg/kg,国家标准 GB 2761—2011《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》^[6]对婴幼儿配方食品中黄曲霉毒素 B₁ 作了限量规定,不得超过 0.5 μg/kg,欧盟对供婴幼儿食用的谷类加工食品和婴儿食品中黄曲霉毒素 B₁ 规定的限量值为 0.10 μg/kg^[7],可见此次黄曲霉毒素 B₁ 检出量未超过我国标准规定的限量要求,但超过了欧盟的限量标准。脱氧雪腐镰刀菌烯醇的检出率为 12.8% (18/141),含量介于 21.13 ~ 207.12 μg/kg,而国家标准对婴幼儿配方食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇未作限量规定,但是对大麦、小麦、小麦粉、玉米、玉米面的限量要求为 1 000 μg/kg^[6],欧盟对婴儿谷物食品的限量标准为 200 μg/kg^[7],美国为 1 000 μg/kg^[8],可见本次检出脱氧雪腐镰刀菌烯醇的检出量都相对较低。玉米赤霉烯酮的检出率为 1.4% (2/141),含量分别为 65.32 和 78.55 μg/kg,而国家标准对婴幼儿配方食品中玉米赤霉烯酮仍未作限量规定,但是对小麦、小麦粉、玉米、玉米面的限量要求为 60 μg/kg^[6],可见检出玉米赤霉烯酮的检出量都超过了对原料的限量要求,会对消费者健康造成伤害,应当引起足够的重视。

2.2 检出真菌毒素样品分布情况

总体而言,对于黄曲霉毒素 B₁,上海市和广东省生产的米粉检出率较高,分别为 25.0% (3/12) 和 12.5% (6/48);对于脱氧雪腐镰刀菌烯醇,浙江省和广东省生产的米粉检出率较高,分别为 25.9% (7/27) 和 22.9% (11/48);玉米赤霉烯酮均由进口产品中检出,检出率为 20.0% (2/10),具体结果见表 2。近几年受厄尔尼诺现象影响,我国北方干旱少雨,南方各省市降雨量逐年增多。粮食未能及时晒干或储藏不当时,往往容易被黄曲霉菌污染而产生黄曲霉毒素^[9]。脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮主要由某些镰刀菌产生,这种真菌大多在温暖、潮湿的环境和收割季节在谷物庄稼中慢慢生长,许多粮谷类都可以受到污染,如小麦、大麦、燕麦和玉米等^[10]。本次采集的 141 份样品覆盖我国 11 个省份和直辖市,除黑龙江、山东和河南 3 个北方省份以及进口地区外,其余 8 处地区均属于我国南方,而本次检测的样品中,我国南方省份的婴幼儿营养米粉样品真菌毒素检出率相对较高,这可能与我国南方地区高温高湿的气候有关。

3 讨论

近几年,我国市场上销售的婴幼儿营养米粉

表2 不同来源样品真菌毒素检测结果

Table 2 Detection results of samples from different sources

样品来源	样品总数 /份	总检出数/份 (检出率/%)	黄曲霉毒素 B ₁ 检出数/份 (检出率/%)	脱氧雪腐镰刀菌烯醇 检出数/份(检出率/%)	玉米赤霉烯酮检出 数/份(检出率/%)
广东省	48	17(35.4)	6(12.5)	11(22.9)	0(0.0)
黑龙江省	2	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
上海市	12	3(25.0)	3(25.0)	0(0.0)	0(0.0)
浙江省	27	7(25.9)	0(0.0)	7(25.9)	0(0.0)
安徽省	9	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
福建省	2	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
江西省	18	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
山东省	2	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
河南省	6	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
湖北省	3	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
湖南省	2	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
进口	10	2(20.0)	0(0.0)	0(0.0)	2(20.0)

种类不断增多,随着婴幼儿米粉市场不断发展,一些乳制品企业也开始涉足米粉,但同时也出现了一些米粉质量和营养方面的问题。婴幼儿营养米粉的原料中若掺杂了变质或受污染的大米,极有可能将污染物引入到最终产品,特别是黄曲霉毒素 B₁、脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮的热稳定性较好,不易分解,可能会在少量婴幼儿营养米粉中检出这几种毒害物质。对于其他几种未检出的真菌毒素,除谷物本身含量较低的可能性以外,也有可能是在米粉制造加工过程中,高温挤压处理使得少量污染的真菌毒素分解。有文献报道指出^[11],食品加工对真菌毒素的稳定性有明显的影响,尤其是高温的影响最为明显。高温挤压处理可以降低玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇的含量,使伏马菌素含量大幅度下降。在葡萄糖存在的情况下或者在 160 ℃ 及高于 160 ℃ 的情况下进行挤压处理,玉米粒中伏马菌素 B₁ 的含量下降 75% ~ 85%。婴幼儿营养米粉加工过程中除了对谷物原料进行分类、清理、干燥、粉碎等过程外,膨化干燥法生产的米粉还需要挤压喷爆等工艺,在这个过程中,少量污染的真菌毒素就会被破坏掉,而含量较高并且稳定性好的真菌毒素浓度也会有所下降。谢刚^[12]在文献中指出,粮食有害微生物在储存前期主要是镰刀菌属,在储存中后期主要是以黄曲霉、寄生曲霉为主的曲霉污染和以被疣青霉为主的青霉菌污染。可见对粮食储存品质的有效控制与管理,在储存前就应当监测其毒素含量和微生物污染情况,防止污染的原料进入粮仓等储存空间,进而影响加工成婴幼儿食品的品质。黄曲霉毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮污染粮谷的情况很普遍,世界各地均有报道,特别在中国、日本、美国、阿根廷和南非,经常同时出现。这些真菌毒素具有致癌毒性和细胞毒性,对人体健康构成严重威胁。

联合国粮农组织(FAO)的资料显示,世界上约有 25% 的谷物受到不同程度的污染。在我国胃癌、食管癌等恶性肿瘤高发区,脱氧雪腐镰刀菌烯醇是居民饮食中主要的污染霉菌毒素之一^[13],且其检出率和检出量都是最高的。Dombrink-Kurtzman 等^[14]在 2008—2009 年检测美国生产的 52 份婴儿谷物食品中仅 1 份样品检出脱氧雪腐镰刀菌烯醇超出欧盟的限量标准(200 μg/kg),但并未超出美国的 1 000 μg/kg 的限量标准。2010 年在西班牙的 91 份婴儿谷物食品中,黄曲霉毒素的检出率为 66%,其中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 均有检出^[15]。在我国近几年的文献报道中,这几种毒素不论是在谷物粮食中还是婴幼儿加工辅食中的检出率都相对较高^[16-17],本次筛查婴幼儿营养米粉中检出含量最高者达 207.12 μg/kg。

从检测结果看,我国市场上现在流通的婴幼儿营养米粉总体是安全的,但风险仍然存在。相关的婴幼儿配方食品国家标准亟待出台,防止不法商贩把问题原料进行加工,通过非法渠道转销市场,危害消费者健康。我国现有的政策和法律法规在严抓源头控制的同时,还应完善相关产品标准,必须层层把关,控制食品安全才能有法可依。

近几年我国对婴幼儿配方食品的质量管理比较严格,监督检查力度一直在不断加大,我国的相关部门监督检查主要聚焦国家安全标准中规定的指标,对于有毒及禁用物质的监测较少,对于真菌毒素的检测仅有黄曲霉毒素 B₁ 和脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物两类。新的食品安全法出台后,我国婴幼儿食品相关法律法规正在逐步完善,但尚未形成完整的法律法规体系,与发达国家相比,在内容和数量上尚有许多需改进之处。我国目前对于婴幼儿食品中真菌毒素污染情况的了解较少,此次调查仅在 2015—2016 年对我国市售婴幼儿营养米粉的污染情况作了研究,未来还应加强婴幼儿其他

食品真菌毒素污染情况的研究工作。婴幼儿食品安全关系到婴幼儿的健康,关系到民族的未来,要建立与维护一个安全的婴幼儿食品消费环境,需要各方面学者的共同努力。

参考文献

- [1] 王希春,何成华,刘海明,等. 真菌毒素的污染、危害及其检测技术[J]. 畜牧与兽医,2009,41(8):104-107.
- [2] 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):40-43.
- [3] Capcarova M, Zbysnovska K, Kalafova A, et al. Environment contamination by mycotoxins and their occurrence in food and feed: physiological aspects and economical approach [J]. J Environ Sci Health B,2016,51(4):1-9.
- [4] Lombaert G A, Pellaers P, Roscoe V, et al. Mycotoxins in infant cereal foods from the Canadian retail market [J]. Food Addit Contam,2003,20(5):494-504.
- [5] 周泽琳,虞成华,陆志芸,等. 基于液相色谱-串联质谱法同时测定婴幼儿米粉中9种真菌毒素[C]. 全国理化测试学术研讨会暨理化检验创刊50周年大会,2012.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB 2761—2011 食品安全国家标准食品中真菌毒素限量[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [7] EC 1881/2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs[EB/OL]. Official Journal of the European Union, 2006. (2006-12-19)[2016-09-07]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1479277834001&uri=CELEX:32006R1881>.
- [8] Guidance for industry and FDA: advisory levels for deoxynivalenol (DON) in finished wheat products for human consumption and grains and grain by-products used for animal feed[EB/OL]. US FDA,2010. (2010-07-07)[2016-09-07]. <http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/UCM217558.pdf>.
- [9] 苏福荣,王松雪,孙辉,等. 国内外粮食中真菌毒素限量标准制定的现状与分析[J]. 粮油食品科技,2007,15(6):57-59.
- [10] 于洪宝,马春荣. 谷物中镰刀菌属真菌毒素研究进展[J]. 粮油仓储科技通讯,2009,25(4):49-51.
- [11] 白小芳. 真菌毒素在食品加工过程中的变化规律[J]. 农产品加工(创新版),2010(8):68-74.
- [12] 谢刚. 粮食污染主要真菌毒素的研究[D]. 成都:四川大学,2005.
- [13] 霍星华,赵宝玉,万学攀,等. 脱氧雪腐镰刀菌烯醇的毒性研究进展[J]. 毒理学杂志,2008,22(2):151-154.
- [14] Dombrink-Kurtzman M A, Poling S M, Kendra D F. Determination of deoxynivalenol in infant cereal by immunoaffinity column cleanup and high-pressure liquid chromatography-UV detection [J]. J Food Prot,2010,73(6):1073-1076.
- [15] Hernandez-Martinez R, Navarro-Blasco I. Aflatoxin levels and exposure assessment of Spanish infant cereals [J]. Food Addit Contam Part B Surveill,2010,3(4):275-288.
- [16] 苏碧玲,谢维平,欧阳燕玲,等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿谷类辅助食品中12种真菌毒素[J]. 中国食品卫生杂志,2016,28(4):467-471.
- [17] 马皎洁,邵兵,林肖惠,等. 我国部分地区2010年产谷物及其制品中多组分真菌毒素污染状况研究[J]. 中国食品卫生杂志,2011,23(6):481-488.

· 请示批复 ·

总局办公厅关于薰衣草管理方式的复函

食药监办食监二函[2016]989号

河北省食品药品监督管理局:

你局《关于明确薰衣草管理方式的请示》(冀食药监[2016]51号)收悉。经商农业部 and 卫生计生委,现函复如下:

一、《蔬菜名称及计算机编码》(NY/T 1741—2009)将薰衣草列入绿叶类蔬菜范围,主要是基于农业行业科学分类,不涉及具体管理方式。

二、关于薰衣草的管理方式。按照《国家卫生计生委政务公开办关于薰衣草、大豆异黄酮不宜作为普通食品原料问题的说明》(2015年3月9日发布)的要求,薰衣草不宜作为普通食品原料使用。如需开发薰衣草作为普通食品原料,应当按照新食品原料安全性审查程序进行申报。

食品药品监管总局办公厅
二〇一六年十二月三十日

(相关链接:<http://www.sda.gov.cn/WS01/CL1605/168288.html>)