

食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的污染状况及特征分析

孙嘉笛,徐洪文,徐一达,张银志,孙秀兰

(江南大学食品学院,食品科学与技术国家重点实验室,江苏无锡214122)

摘要:针对市场在售的调和油、玉米油、大豆油、花生油和菜籽油等食用植物油,随机购买20种共290份食用植物油样品。采用液相色谱法测定AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂以及OTA、OTB真菌毒素的含量,对食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的污染水平和分布特征进行分析。结果表明:20种290份食用植物油样品中,有16种共67份样品存在不同程度的真菌毒素污染,总污染率达到23.1%,不同种类食用植物油污染呈现“多种类、共分布”的特点,其中AFG₁污染率(14.8%)最高,其次为OTA(13.4%)。绝大多数阳性样本受1~4种真菌毒素污染,仅有少数阳性样本受真菌毒素污染数量达到5种。总体上食用植物油样品受到多种真菌毒素的混合污染情况比较严重,应引起一定的重视。

关键词:食用植物油;黄曲霉毒素;赭曲霉毒素;混合污染

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)09-0035-09

Analysis of contamination status and characteristics of aflatoxin and ochratoxin in edible vegetable oils

SUN Jiadi, XU Hongwen, XU Yida, ZHANG Yinzhi, SUN Xiulan

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: A total of 290 samples from 20 kinds of edible vegetable oils such as blended oil, corn oil, soybean oil, peanut oil, and rapeseed oil on the market were randomly purchased. Then, the contents of AFB₁, AFB₂, AFG₁, AFG₂, OTA and OTB were accurately determined by HPLC to investigate the pollution levels and distribution characteristics of aflatoxins and ochratoxins in edible vegetable oils. The results showed that among the 20 kinds of 290 edible vegetable oil samples, 16 kinds of 67 samples suffered from different degrees of mycotoxin contamination, and the total pollution rate reached 23.1%. The pollution of different kinds of edible vegetable oils presented the characteristics of multi-species and co-distribution. AFG₁ had the highest pollution rate (14.8%), followed by OTA (13.4%). Besides, the vast majority of positive samples were contaminated by 1-4 kinds of mycotoxins, only a few positive samples were contaminated with 5 kinds of mycotoxins. Overall, the problem that the edible vegetable oil samples are polluted by multiple mycotoxins is serious and should be paid attention to.

Key words: edible vegetable oil; aflatoxin; ochratoxin; mixed pollution

收稿日期:2021-08-18;修回日期:2022-03-31

基金项目:国家自然科学基金项目(31772069)

作者简介:孙嘉笛(1990),女,助理研究员,博士,研究方向为食品中真菌毒素检测与防控(E-mail) sunjiadi@jiangnan.edu.cn。

通信作者:孙秀兰,教授(E-mail) sxlzzz@jiangnan.edu.cn。

真菌毒素是由真菌产生的具有毒性的次级代谢产物^[1]。目前已知的真菌毒素有数百种。大多数真菌毒素具有稳定的化学结构,对热不敏感^[2],因此在油料加工过程中不容易被破坏,从而进入成品植物油中造成油品被真菌毒素污染,对人体健康产

生极大的威胁。含水量高是真菌滋生和产毒的最主要原因^[3]。值得注意的是,植物油料本身含水量较高,再加上油料作物从生长、收获、运输到储存的整个环节周期较长,因此只要具备了适宜的温度和湿度,真菌毒素就会大量产生并且广泛存在于植物油料中^[4]。在生长阶段,真菌在潮湿多雨等环境因素下产生并繁殖,代谢产生的毒素残存于油料作物中;在收获阶段,若没有对油料进行及时的干燥处理,就可导致霉菌大量繁殖,造成污染;在运输阶段,保护措施不到位,导致油料淋雨潮湿而发生霉变;在储存阶段,储存湿度或温度过高都会导致真菌大规模生长繁殖,同时代谢产生毒素。综上所述,油料作物在生长、收获、储运过程中,由于气候、储运环境、运输条件等方面的异常,容易滋生真菌,产生有毒有害的真菌毒素,如黄曲霉毒素(Aflatoxins, AFs)和赭曲霉毒素(Ochratoxin, OT)等^[4]。

黄曲霉毒素主要是指曲霉属黄曲霉(*Aspergillus flavus*)、寄生曲霉(*A. niger*)和集峰曲霉(*A. fumigatus*)产生的有毒次生代谢物^[5]。迄今为止已经发现的黄曲霉毒素种类达20多种,其中食品主要被6种黄曲霉毒素污染:黄曲霉毒素B₁(AFB₁)、黄曲霉毒素B₂(AFB₂)、黄曲霉毒素G₁(AFG₁)、黄曲霉毒素G₂(AFG₂)、黄曲霉毒素M₁(AFM₁)和黄曲霉毒素M₂(AFM₂)^[6-7]。黄曲霉毒素是真菌毒素中毒性最大的,对人和动物有严重慢性毒性的物质。何景等^[8]抽检北京地区小包装花生油,发现30份样品中有8份样品检出黄曲霉毒素,检出率为26.67%。胡振等^[9]对2016—2017年广西14个地级市抽检的3821份食用植物油样品分析发现,与其他食用植物油相比,花生油合格率最低,为87.83%,黄曲霉毒素B₁超标是花生油不合格的主要原因,检出率为8.85%。

赭曲霉毒素是由疣孢青霉菌(*Penicillium verruculosum*)、赭曲霉(*A. ochraceus*)和炭黑曲霉(*A. carbonarius*)等产毒真菌在侵染粮食等农作物后产生的一类毒素。其中以赭曲霉毒素A(OTA)和赭曲霉毒素B(OTB)为主,OTA是赭曲霉毒素中毒性最强的,具有肾毒性、肝毒性、神经毒性和免疫毒性,以及致畸、致癌和致突变作用^[10-12]。OTA广泛存在于花生、棉籽、玉米、小麦等农产品及其制品中,严重威胁人体健康。研究发现,OTA在意大利南部和摩洛哥的橄榄油中检出率高达80%^[13]。范楷等^[14]在2019年从江苏、浙江、安徽和上海抽样采集的720份农产品中共检出36种真菌毒素,其中OTA和

OTB检出率分别为10.4%和8.1%。

目前,大量研究集中于针对食用植物油中黄曲霉毒素污染状况进行分析,而对食用植物油中赭曲霉毒素的污染分布情况报道较少。因此,本研究采用高效液相色谱技术测定食用植物油(20种290份食用植物油)中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的含量,对食用植物油中真菌毒素的污染水平和分布特征进行分析,为食用植物油中真菌毒素的风险暴露评估、食品安全预警及监管防控提供基础数据,为保障食用植物油质量和消费者身体健康以及相关标准、政策等的制修订提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

本研究于2020年9—12月通过农贸市场、网购、超市及其他销售场所随机购买20种食用植物油共290份油样。样品不仅涉及经常食用的7种食用植物油(花生油、玉米油、葵花籽油、菜籽油、大豆油、调和油、芝麻油),还包括橄榄油、花椒油、山茶油等其他13种食用植物油。样品涉及金龙鱼、福临门、鲁花、西王、多力、花仙子、星河、日清、逸飞等品牌。AFB₁标准品(纯度≥99%)、AFB₂标准品(纯度≥99%)、AFG₁标准品(纯度≥99%)、AFG₂标准品(纯度≥99%)、OTA标准品(纯度≥99%)、OTB标准品(纯度≥99%),Sigma-Aldrich公司;乙腈、甲醇,色谱纯,上海国药集团;正己烷、三氯甲烷、石油醚、乙酸,分析纯,上海国药集团;甲酸,色谱纯,阿拉丁公司;三氟乙酸,分析纯,上海麦克林公司。

1.1.2 仪器与设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪(配荧光检测器),美国Agilent公司;Lab Dancer 旋涡仪;SCIENTZ-10LS 真空离心浓缩仪;SCIENTZ-10N 普通型冷冻干燥机;Centrifuge 5424 R 高速冷冻离心机,美国Eppendorf公司;SCIENTZ-SB-5200DTD 超声波清洗机;Milli-Q 超纯水纯化系统,美国Millipore公司;DZF-6096 真空干燥箱;LC-DCY-24G 干式氮吹仪;DHG9203A 电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的制备及标准曲线的绘制

用甲醇配制质量浓度1.0 mg/mL的AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂、OTA、OTB标准品储备液,-4℃保存。分别准确吸取0.1 mL 6种标准储备液于离心管中,用甲醇-乙腈(体积比1:1)稀释得AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂质量浓度均为1.00、2.00、5.00、10.00、25.00、50.00 μg/L,OTA和OTB质量浓度均

为 2.00、4.00、10.00、20.00、50.00、100.00 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液,采用液相色谱测定荧光度。以各标准溶液质量浓度为横坐标,荧光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.2 液相色谱条件

Agilent XDB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 3.5 μm),柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL 。荧光检测波长:AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 激发波长 365 nm,发射波长 460 nm;OTA 和 OTB 激发波长 327 nm,发射波长 460 nm。流动相 A 为甲醇,流动相 B 为 0.05% 甲酸,流速 0.6 mL/min,采用梯度洗脱,梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0~3	10	90
3~6	10~25	90~75
6~9	25~45	75~55
9~12	45	55
12~15	45~65	55~35
15~24	65	35
24~24.5	65~10	35~90
24.5~32	10	90

1.2.3 样品前处理

1.2.3.1 样品提取

参考吴宇等^[15]的方法进行样品提取。准确称取油样 5.00 g(精确到 0.01 g)放入 50 mL 离心管中,依次加入 10 mL 石油醚和 10 mL 乙腈-水-乙酸(体积比 84:15:1),涡旋 1 min,超声提取 20 min,静置 5 min,室温下以 8 000 r/min 离心 10 min,小心取下层提取液 1 mL 于 10 mL 离心管中,加入等体积的水,涡旋 1 min,静置,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 、12 000 r/min 离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,待液液萃取。

1.2.3.2 液液萃取

取 1 mL 三氯甲烷和 1 mL 过膜上清液,充分混匀。小心且迅速地将上述混合溶液注入装有 5 mL 超纯水(pH 3)的离心管中,涡旋振荡 1 min,充分混合后,于室温、6 000 r/min 离心 10 min,取出底部三氯甲烷相,重复上述操作,反复萃取 3 次,萃取液经氮气(40 $^{\circ}\text{C}$ 、1 mL/min)吹干后,待柱前衍生化。

1.2.3.3 柱前衍生化

加入 200 μL 正己烷和 100 μL 三氟乙酸衍生化试剂于上述氮气吹干的离心管中,振荡 30 s,40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下衍生化 15 min。衍生化后的溶液经氮气(40 $^{\circ}\text{C}$ 、1 mL/min)吹干,残留物用 200 μL 乙腈复溶,涡旋混匀后,采用 1.2.2 液相色谱条件测定样品

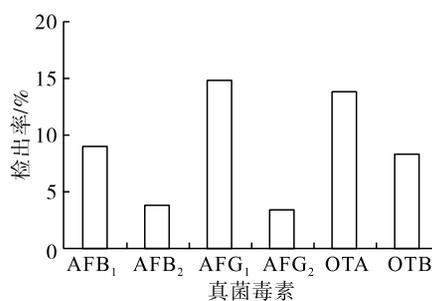
中 6 种真菌毒素,外标法定量。

1.2.4 数据统计

采用 Excel 和 SPSS 22.0 对实验数据进行统计分析。样品中真菌毒素含量低于其检出限(LOD)时,判定为“未检出”。

2 结果与分析

2.1 食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的总体污染情况(见图 1)



注:AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 的检出限为 0.20 $\mu\text{g/kg}$,OTA、OTB 的检出限为 0.50 $\mu\text{g/kg}$

图 1 食用植物油样品中真菌毒素的总体污染情况

实验发现,在 20 种 290 份食用植物油样品中,有 16 种共 67 份食用植物油样品存在不同程度的真菌毒素污染,总检出率达到 23.1%,仅有南瓜籽油、紫苏籽油、辣椒油以及椰子油未检出真菌毒素。从图 1 可以看出,6 种真菌毒素均被检出,包括 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂、OTA 以及 OTB。其中,AFG₁ 检出率(14.8%)最高,之后依次为 OTA(13.4%)、AFB₁(9.0%)、OTB(8.3%)、AFB₂(3.8%)和 AFG₂(3.4%)。

目前,我国食品中针对真菌毒素限量标准的制定较少,尤其是食用植物油中真菌毒素限量标准的制定仅有 AFB₁。根据 GB 2761—2017 规定,植物油脂(除玉米油、花生油)中 AFB₁ 限量为 10 $\mu\text{g/kg}$,玉米油、花生油限量为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。在所调查的食用植物油样品中,无样品 AFB₁ 超标。

2.2 各种类食用植物油中 AFB₁ 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 AFB₁ 污染情况见表 2。

由表 2 可知,290 份食用植物油样品中 AFB₁ 污染率为 9.0%,含量均值为 0.97 $\mu\text{g/kg}$,共有 7 种食用植物油样品检出 AFB₁。AFB₁ 污染最普遍的食用植物油为花生油,检出率达到 30.0%,检出含量均值为 1.61 $\mu\text{g/kg}$;其次为胡麻油、芝麻油和橄榄油,检出率均为 20.0%,检出含量均值分别为 0.61、0.44 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.41 $\mu\text{g/kg}$;此外,调和油、菜籽油和玉米油检出率分别为 10.0%、10.0% 和 2.5%,检出

含量均值分别为 0.52、0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。综上可知,在所调查的食用植物油样品中,无样品 AFB₁ 超标,其中花生油中 AFB₁ 污染最严重。

表 2 20 种 290 份食用植物油中 AFB₁ 的污染情况

样品	样品数 量(份)	检出数 量(份)	检出 率/%	检出含 量均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含 量范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
调和油	40	4	10.0	0.52	0.24 ~ 1.00
大豆油	40	0	0.0	-	-
玉米油	40	1	2.5	0.26	0.26
花生油	40	12	30.0	1.61	0.22 ~ 5.00
菜籽油	40	4	10.0	0.28	0.20 ~ 0.36
芝麻油	10	2	20.0	0.44	0.43 ~ 0.44
葵花籽油	10	0	0.0	-	-
橄榄油	10	2	20.0	0.41	0.21 ~ 0.61
稻米油	9	0	0.0	-	-
花椒油	5	0	0.0	-	-
山茶油	5	0	0.0	-	-
香葱油	5	0	0.0	-	-
葡萄籽油	5	0	0.0	-	-
核桃油	5	0	0.0	-	-
胡麻油	5	1	20.0	0.61	0.61
火麻油	5	0	0.0	-	-
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	26	9.0	0.97	0.20 ~ 5.00

2.3 各种类食用植物油中 AFB₂ 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 AFB₂ 污染情况见表 3。

表 3 20 种 290 份食用植物油中 AFB₂ 的污染情况

样品	样品数 量(份)	检出数 量(份)	检出 率/%	检出含 量均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含 量范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
调和油	40	0	0.0	-	-
大豆油	40	0	0.0	-	-
玉米油	40	0	0.0	-	-
花生油	40	7	17.5	0.53	0.25 ~ 1.83
菜籽油	40	0	0.0	-	-
芝麻油	10	2	20.0	16.88	16.46 ~ 17.29
葵花籽油	10	0	0.0	-	-
橄榄油	10	2	20.0	0.62	0.52 ~ 0.72
稻米油	9	0	0.0	-	-
花椒油	5	0	0.0	-	-
山茶油	5	0	0.0	-	-
香葱油	5	0	0.0	-	-
葡萄籽油	5	0	0.0	-	-

续表 3

样品	样品数 量(份)	检出数 量(份)	检出 率/%	检出含 量均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含 量范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
核桃油	5	0	0.0	-	-
胡麻油	5	0	0.0	-	-
火麻油	5	0	0.0	-	-
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	11	3.8	3.52	0.25 ~ 17.29

由表 3 可知,290 份食用植物油样品中 AFB₂ 检出率为 3.8%, 检出含量均值为 3.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。共有 3 种植物油样品检出 AFB₂。AFB₂ 污染的植物油主要为芝麻油和橄榄油, 检出率均达到 20.0%, 检出含量均值分别为 16.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 其次为花生油, 检出率为 17.5%, 检出含量均值为 0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。综上可知,在所调查的食用植物油样品中,芝麻油和橄榄油较易受到 AFB₂ 的污染。

2.4 各种类食用植物油中 AFG₁ 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 AFG₁ 污染情况见表 4。

表 4 20 种 290 份食用植物油中 AFG₁ 的污染情况

样品 种类	样品数 量(份)	检出数 量(份)	检出 率/%	检出含 量均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含 量范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
调和油	40	9	22.5	0.55	0.21 ~ 1.91
大豆油	40	0	0.0	-	-
玉米油	40	4	10.0	0.34	0.21 ~ 0.49
花生油	40	7	17.5	2.61	0.43 ~ 12.48
菜籽油	40	6	15.0	2.46	0.35 ~ 11.09
芝麻油	10	1	10.0	5.41	5.41
葵花籽油	10	3	30.0	2.61	0.25 ~ 9.03
橄榄油	10	4	40.0	4.95	0.98 ~ 7.81
稻米油	9	2	22.2	1.31	0.25 ~ 2.37
花椒油	5	1	20.0	85.12	85.12
山茶油	5	1	20.0	0.25	0.25
香葱油	5	2	40.0	0.79	0.79
葡萄籽油	5	0	0.0	-	-
核桃油	5	1	20.0	6.61	6.61
胡麻油	5	1	20.0	16.59	16.59
火麻油	5	1	20.0	0.92	0.92
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	43	14.8	4.33	0.21 ~ 85.12

由表4可知,290份食用植物油样品中 AFG₁ 检出率为 14.8%, 检出含量均值为 4.33 μg/kg。共有 14 种食用植物油样品检出 AFG₁。其中污染最严重的为橄榄油和香葱油, 检出率均为 40.0%, 检出含量均值分别为 4.95 μg/kg 和 0.79 μg/kg。其次为葵花籽油、调和油和稻米油, 检出率分别为 30.0%、22.5% 和 22.2%; 花椒油、山茶油、核桃

油、胡麻油和火麻油中均有 AFG₁ 检出, 检出率均为 20.0%, 检出含量均值分别为 85.12、0.25、6.61、16.59 μg/kg 和 0.92 μg/kg, 表明此 5 种食用植物油也会受 AFG₁ 的污染。

2.5 各种类食用植物油中 AFG₂ 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 AFG₂ 污染情况见表 5。

表 5 20 种 290 份食用植物油中 AFG₂ 的污染情况

样品种类	样品数量(份)	检出数量(份)	检出率/%	检出含量均值/(μg/kg)	检出含量范围/(μg/kg)
调和油	40	3	7.5	9.65	0.50~18.29
大豆油	40	0	0.0	-	-
玉米油	40	0	0.0	-	-
花生油	40	0	0.0	-	-
菜籽油	40	0	0.0	-	-
芝麻油	10	3	30.0	29.82	4.66~91.73
葵花籽油	10	2	20.0	7.96	0.60~15.32
橄榄油	10	0	0.0	-	-
稻米油	9	0	0.0	-	-
花椒油	5	0	0.0	-	-
山茶油	5	0	0.0	-	-
香葱油	5	0	0.0	-	-
葡萄籽油	5	0	0.0	-	-
核桃油	5	0	0.0	-	-
胡麻油	5	2	40.0	0.38	0.37~0.38
火麻油	5	0	0.0	-	-
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	10	3.4	13.51	0.37~91.73

由表 5 可知,290 份食用植物油中 AFG₂ 检出率为 3.4%, 检出含量均值为 13.51 μg/kg。共有 4 种食用植物油检出 AFG₂。其中,胡麻油受 AFG₂ 污染最严重,检出率高达 40.0%, 检出含量均值为 0.38 μg/kg。虽然芝麻油的检出率(30.0%)次之,但其检出含量均值高达 29.82 μg/kg, 说明芝麻油在加工过程中较容易被 AFG₂ 污染。葵花籽油和调和油中

AFG₂ 检出率分别为 20.0% 和 7.5%, 检出含量均值分别为 7.96 μg/kg 和 9.65 μg/kg, 其他样品均未检出 AFG₂。

2.6 各种类食用植物油中 OTA 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 OTA 污染情况见表 6。

表 6 20 种 290 份食用植物油中 OTA 的污染情况

样品种类	样品数量(份)	检出数量(份)	检出率/%	检出含量均值/(μg/kg)	检出含量范围/(μg/kg)
调和油	40	5	12.5	1.43	1.24~1.60
大豆油	40	0	0.0	-	-
玉米油	40	3	7.5	0.70	0.66~0.75
花生油	40	6	15.0	1.79	0.59~3.90
菜籽油	40	11	27.5	3.76	0.59~13.99
芝麻油	10	4	40.0	25.00	3.45~64.42
葵花籽油	10	2	20.0	4.46	1.88~7.03
橄榄油	10	2	20.0	1.70	0.54~2.86

续表 6

样品种类	样品数量(份)	检出数量(份)	检出率/%	检出含量均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含量范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
稻米油	9	0	0.0	-	-
花椒油	5	2	40.0	160.88	53.64 ~ 268.12
山茶油	5	0	0.0	-	-
香葱油	5	0	0.0	-	-
葡萄籽油	5	1	20.0	0.52	0.52
核桃油	5	2	40.0	8.18	3.41 ~ 12.94
胡麻油	5	1	20.0	5.64	5.64
火麻油	5	0	0.0	-	-
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	39	13.4	13.28	0.52 ~ 268.12

由表 6 可知,290 份食用植物油样品中 OTA 检出率为 13.4%, 检出含量均值为 13.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。有 11 种食用植物油样品被 OTA 污染。其中芝麻油、花椒油和核桃油污染最严重, 检出率均为 40.0%, 检出含量均值分别为 25.00、160.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 8.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 其次为菜籽油, 检出率为 27.5%, 检出含量均值为 3.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 葵花籽油、橄榄油、葡萄籽油和胡麻油中 OTA 也有较高的检出率, 均为 20.0%, 检

出含量均值分别为 4.46、1.70、0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 5.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此外, 花生油、调和油和玉米油的检出率分别为 15.0%、12.5% 和 7.5%, 检出含量均值分别为 1.79、1.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.7 各种类食用植物油中 OTB 的污染情况

20 种 290 份食用植物油样品中 OTB 污染情况见表 7。

表 7 20 种 290 份食用植物油中 OTB 的污染情况

样品种类	样品数量(份)	检出数量(份)	检出率/%	检出含量均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含量范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
调和油	40	2	5.0	1.11	1.10 ~ 1.11
大豆油	40	3	7.5	1.56	1.20 ~ 1.87
玉米油	40	1	2.5	5.37	5.37
花生油	40	0	0.0	-	-
菜籽油	40	7	17.5	4.95	1.01 ~ 8.01
芝麻油	10	3	30.0	19.37	3.76 ~ 36.51
葵花籽油	10	1	10.0	4.26	4.26
橄榄油	10	3	30.0	1.89	0.56 ~ 4.26
稻米油	9	0	0.0	-	-
花椒油	5	1	20.0	4.21	4.21
山茶油	5	0	0.0	-	-
香葱油	5	0	0.0	-	-
葡萄籽油	5	0	0.0	-	-
核桃油	5	2	40.0	5.09	4.16 ~ 6.01
胡麻油	5	1	20.0	5.51	5.51
火麻油	5	0	0.0	-	-
南瓜籽油	4	0	0.0	-	-
紫苏籽油	4	0	0.0	-	-
辣椒油	4	0	0.0	-	-
椰子油	4	0	0.0	-	-
合计	290	24	8.3	5.62	1.01 ~ 36.51

由表 7 可知,290 份食用植物油样品中 OTB 检出率为 8.3%, 检出含量均值为 5.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。有 10

种食用植物油样品被 OTB 污染。其中核桃油检出率最高, 达 40.0%, 检出含量均值为 5.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其

次为芝麻油和橄榄油,检出率均为30.0%,检出含量均值分别为19.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此外,花椒油和胡麻油中OTB检出率均为20.0%,检出含量均值分别为4.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和5.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。菜籽油、葵花籽油、大豆油、调和油和玉米油OTB检出率较低,分别为17.5%、10.0%、7.5%、5.0%和2.5%。

2.8 食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的混合污染情况(见表8)

表8 食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的混合污染情况

样品种类	样品数量(份)	阳性样品数量(份)	检出率/%	阳性样品中真菌毒素的最多种类
调和油	40	10	25.0	5
大豆油	40	3	7.5	1
玉米油	40	5	12.5	4
花生油	40	12	30.0	4
菜籽油	40	12	30.0	4
芝麻油	10	5	50.0	5
葵花籽油	10	3	30.0	4
橄榄油	10	4	40.0	5
稻米油	9	2	40.0	1
花椒油	5	2	40.0	3
山茶油	5	1	20.0	1
香葱油	5	2	40.0	1
葡萄籽油	5	1	20.0	1
核桃油	5	2	40.0	3
胡麻油	5	2	40.0	5
火麻油	5	1	20.0	1
南瓜籽油	4	0	0.0	0
紫苏籽油	4	0	0.0	0
辣椒油	4	0	0.0	0
椰子油	4	0	0.0	0
合计	290	67	23.1	6

由表8可知,在所调查的290份食用植物油样品中,23.1%的样品受到真菌毒素污染。其中绝大多数阳性样本受真菌毒素污染种类为1~4种。消费者经常食用的植物油如调和油、玉米油、花生油和菜籽油样品中真菌毒素的检出都在2种以上,最多检出真菌毒素的种类分别为5种、4种、4种和4种,检出率分别为25.0%、12.5%、30.0%和30.0%。稻米油、葡萄籽油、火麻油以及香葱油都只检出1种真菌毒素,相对而言,真菌毒素混合污染情况较轻。总体来看,调和油、芝麻油、橄榄油和胡麻油被检出混合真菌毒素种类较多,均最多检出5种真菌毒素。

2.9 不同种类食用植物油中黄曲霉毒素和赭曲霉毒素的污染水平比较(见图2)

由图2可知,20种290份食用植物油中真菌毒素的污染情况存在一定差异,绝大多数食用植物油都有不同程度的AFG₁污染,其检出率最高。芝麻油、橄榄油、胡麻油和核桃油真菌毒素污染较为严重。

结合表2~表7可知:调和油中AFG₁检出率(22.5%)最高,AFB₁(10.0%)、AFG₂(7.5%)、OTA(12.5%)和OTB(5.0%)在调和油中也有检出,AFB₂未检出;大豆油中仅OTB有检出,检出率和检出含量均值分别为7.5%和1.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$,污染情况不严重;玉米油中AFG₁检出率为10.0%,高于OTA(7.5%),其中AFB₁和OTB仅有极少部分样品检出,检出率均为2.5%;花生油和菜籽油总体真菌毒素检出率无差异,但花生油和菜籽油中检出的真菌毒素种类、检出率和含量均值存在差异,花生油中检出的4种真菌毒素分别为AFB₁(30.0%,1.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、AFB₂(17.5%,0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、AFG₁(17.5%,2.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和OTA(15.0%,1.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$),菜籽油中检出的4种真菌毒素分别为AFB₁(10.0%,0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、AFG₁(15.0%,2.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、OTA(27.5%,3.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和OTB(17.5%,4.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$),表明花生油和菜籽油容易受到真菌毒素的污染。芝麻油、葵花籽油和橄榄油3种植物油均受到不同程度赭曲霉毒素的污染,其中芝麻油中OTA和OTB的检出率最高,分别为40.0%和30.0%,检出含量均值分别为25.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和19.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$,显著高于葵花籽油(OTA 4.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$,OTB 4.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和橄榄油(OTA 1.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$,OTB 1.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。芝麻油样品中,个体小油坊生产的散装芝麻油,其生产过程缺乏原料挑拣,没有应用去毒和减毒技术,且储存不严格,导致芝麻油容易受OTA和OTB污染;而大品牌的芝麻油生产企业会筛选原料,并在加工和储存环节中严格把关,从而有效控制真菌毒素污染,该类芝麻油样品中未检出OTA和OTB。此外,芝麻油也受到了4种黄曲霉毒素(AFB₁、AFB₂、AFG₁和AFG₂)的污染,其中AFG₂检出率(30.0%)最高,检出含量均值为29.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$;葵花籽油和橄榄油分别受到了2种黄曲霉毒素(AFG₁和AFG₂)和3种黄曲霉毒素(AFB₁、AFB₂和AFG₁)的污染,其中橄榄油中AFG₁检出率达到40.0%,检出含量均值为4.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。稻米油、花椒油、山茶油、香葱油、核桃油、胡麻油和火麻油7种食用植物油样品中均有AFG₁检出,其中花椒油、核桃油和胡麻油样品中还有OTA和OTB

检出;此外,胡麻油中真菌毒素检出数量为5种(AFB_1 、 AFG_1 、 AFG_2 、OTA和OTB)。葡萄籽油样品中仅有OTA检出,检出含量均值为 $0.52 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。抽

检的南瓜籽油、紫苏籽油、辣椒油和椰子油中均未有真菌毒素检出,说明此4种植物油不易受到真菌毒素污染。

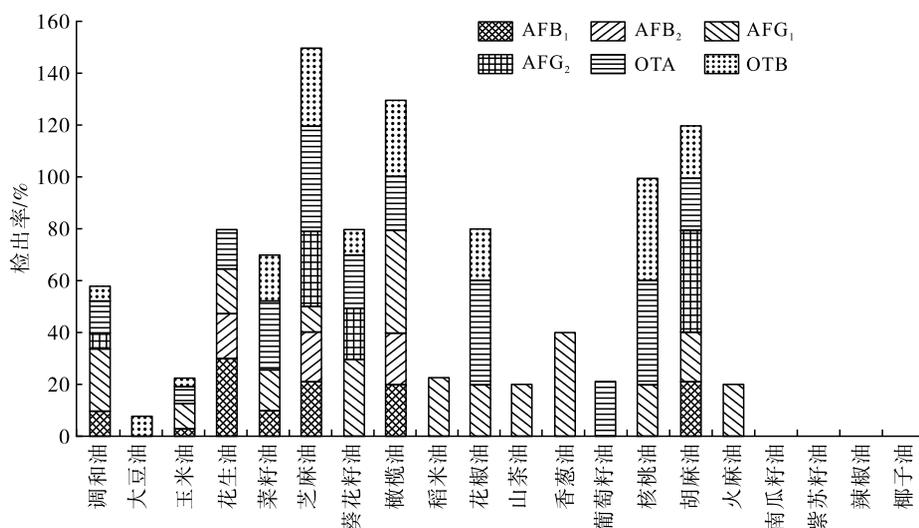


图2 不同食用植物油中主要真菌毒素的检出情况

2.10 讨论

食用植物油中真菌毒素的污染水平受多种因素的影响,除最主要的气候条件和地理环境外,宿主的品种及其对产毒真菌侵染的抗性,产毒真菌种群的类型和分布,农作物收获、加工和储运的方法和条件等均可能影响真菌的生长和毒素的产生^[16]。本研究发现不同种类的食用植物油(除抽检的南瓜籽油、紫苏籽油、辣椒油和椰子油外)均容易受真菌毒素污染,6种真菌毒素在23.1%的食用植物油中检出,呈“多种类、共分布”的特点,但与既往调查结果相比,大部分真菌毒素的污染水平相对较低。如本次调查发现 AFB_1 污染最严重的是花生油(检出率30.0%,检出含量均值 $1.61 \mu\text{g}/\text{kg}$),其次是胡麻油(检出率20.0%,检出含量均值 $0.61 \mu\text{g}/\text{kg}$)、芝麻油(检出率20.0%,检出含量均值 $0.44 \mu\text{g}/\text{kg}$)和橄榄油(检出率20.0%,检出含量均值 $0.41 \mu\text{g}/\text{kg}$),此外调和油、菜籽油和玉米油均检出 AFB_1 ,但检出率和检出含量均较低,其他种类的食用植物油均未检出。导致该现象的主要原因有两点:第一,检出的样品部分来自小品牌花生油,该类花生油多为个体小作坊生产,其环境简陋、卫生条件差、加工工艺简单,导致 AFB_1 污染风险较高;第二,从采集的不同种类样品的检测结果来看,采用不同加工工艺生产的食用植物油,真菌毒素的检出率不同。例如浓香型花生油独特的香味与其生产工艺有关,为保持其天然的色、香、味,浓香花生油一般不进行水化、碱炼、脱色和脱臭处理,如果生产者未能对花生原料严格把关,原料中存在未成熟粒、破损粒、霉变粒和陈化

粒,那么生产的浓香型花生油被黄曲霉毒素污染的风险高,这也是本次抽检中花生油 AFB_1 检出率高的原因。而玉米油精炼过程中碱炼工艺可以去除 AFB_1 ,所以抽检的玉米油 AFB_1 污染的风险较小。此结果与刘辉^[17]、游杰^[18]、静平^[19]等的研究结果大致相同,即花生油受 AFB_1 污染较严重。我国食品安全国家标准GB 2761—2017规定花生油和玉米油中 AFB_1 的限量是 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$,其他油脂中 AFB_1 的限量为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$;欧盟规定可直接食用的油料及其制品中 AFB_1 的限量为 $2 \mu\text{g}/\text{kg}$,AFT(黄曲霉毒素总量)限量为 $4 \mu\text{g}/\text{kg}$;美国FDA并未提出 AFB_1 的限量标准,而是规定了除牛奶外的所有食品中AFT限量为 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。本次抽检的花生油样品中 AFB_1 的检出含量范围为 $0.22 \sim 5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$,没有超出GB 2761—2017规定的限量标准。此外,食品添加剂联合专家委员会(JECFA)尚未提出黄曲霉毒素的每周最大耐受摄入量(PMTWI)和每日最大耐受摄入量(PMTDI)。

此外,调和油、玉米油、菜籽油、芝麻油以及花椒油等多种植物油均有不同程度的OTA和OTB检出。调查发现,OTA、OTB阳性样品产地大多来源于北方,可能原因是北方地区油料作物受赭曲霉毒素的污染相较于南方地区较为严重,这与两地区间的气候差异和生产环境有一定的关系^[20]。目前,我国GB 2761—2017规定谷物、豆类、坚果及籽类中OTA的限量为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$;欧盟规定谷物中OTA的限量为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$,婴幼儿食品中OTA限量为 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国和欧盟均未制定食用植物油中OTA和OTB的限

量标准,然而JECFA规定了OTA的PMTWI为0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其PMTDI值可以估算为0.014 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本次抽检的食用植物油样品中OTA的检出含量均值在0.52 ~ 160.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,以《中国居民平衡膳食宝塔(2020)》提出的60 kg成年人每日30 g食用植物油摄入量为计算依据,则每日通过食用植物油摄入OTA的含量为0.000 26 ~ 0.080 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其最高含量已高于PMTDI值。因此,需要加强食用植物油中赭曲霉毒素的监管工作,以保障消费者健康。

3 结论

调查发现,调和油、玉米油、花生油和菜籽油等食用植物油受多种真菌毒素的污染,并呈现出一定的样品种类和毒素种类等差异。抽检的290份食用植物油样品主要污染的真菌毒素包括 AFB_1 、 AFB_2 、 AFG_1 、 AFG_2 、OTA和OTB,其中 AFG_1 污染率最高(14.8%),之后依次为OTA(13.4%)、 AFB_1 (9.0%)、OTB(8.3%)、 AFB_2 (3.8%)和 AFG_2 (3.4%),污染水平总体相对较低,含量也相对较低,被 AFB_1 污染的样品中 AFB_1 含量均未超过GB 2761—2017限量要求。绝大多数阳性样品受真菌毒素污染的数量在1~4种,仅有少数阳性样品受真菌毒素污染数量达到5种。调查研究发现,真菌毒素的污染水平也表现出明显的食用植物油种类差异,如 AFB_1 主要污染花生油, AFG_1 主要污染橄榄油和香葱油, AFG_2 主要污染胡麻油, AFB_2 在芝麻油和橄榄油中的污染水平最高,OTA和OTB在芝麻油和核桃油中检出率较高。此外,稻米油、香葱油等多种植物油仅受到 AFG_1 单一真菌毒素的污染,体现了不同食用植物油中易感染真菌毒素不同。此外,具体采样时间的差异和调查样品代表性的影响也必须考虑,尽管本次调查收集了20种290份食用植物油样品,但分布到各种类食用植物油的样本量仍然偏小,不能完全代表各种类食用植物油实际的污染情况。因此,在今后的研究中需继续加强大样本量、大范围的长期监测,进一步了解食用植物油中真菌毒素的污染状况。

参考文献:

[1] 付鹏程,李荣涛,谢刚,等. 稻谷真菌毒素污染调查与分析[J]. 粮食储藏,2004,33(4):49-51.

[2] WENTZEL J F, LOMBARD M J, DU PLESSIS L H, et al. Evaluation of the cytotoxic properties, gene expression profiles and secondary signalling responses of cultured cells exposed to fumonisin B_1 , deoxynivalenol and zearalenone mycotoxins[J]. Arch Toxicol,2017,91(5):2265-2282.

[3] LLORENS A, MATEO R, HINOJO M J, et al. Influence of the interactions among ecological variables in the

characterization of zearalenone producing isolates of *Fusarium* spp[J]. Syst Appl Microbiol,2004,27(2):253-260.

[4] 李蓉,黄莹偲,王勇,等. 食品中真菌毒素检测技术的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志,2015,18:3195-3198.

[5] RICHARD J L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses: an overview [J]. Int J Food Microbiol,2007,119(1/2):3-10.

[6] WEI R, QIU F, KONG W, et al. Co-occurrence of aflatoxin B_1 , B_2 , G_1 , G_2 and ochratoxin A in *Glycyrrhiza uralensis* analyzed by HPLC-MS/MS[J]. Food Control,2013,32(1):216-221.

[7] 刘晓,王立平,周蕾,等. 基于上转发光技术的奶粉及牛奶中黄曲霉毒素 M_1 快速定量检测方法研究[J]. 军事医学,2014(11):850-854.

[8] 何景,杨丹. 北京市地区小包装食用油中真菌毒素污染状况调查[J]. 中国油脂,2019,44(6):79-82.

[9] 胡振,周芳华,韦波. 2016—2017年广西食用植物油质量安全监测评价分析[J]. 中国油脂,2020,45(2):91-94,116.

[10] 张莹莹,钱志娟,谢正军,等. 基于上转换荧光纳米粒子和金纳米粒子间荧光共振能量转移的高灵敏赭曲霉毒素A检测方法研究[J]. 分析测试学报,2018,37(1):31-38.

[11] 王玉娇. 坚果和干果真菌毒素污染及风险评估研究[D]. 北京:中国农业科学院,2018.

[12] 孔德昭. 食品中真菌毒素抗体制备及其快速检测方法研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2017.

[13] FERRACANE R, TAFURI A, LOGIECO A, et al. Simultaneous determination of aflatoxin B_1 and ochratoxin A and their natural occurrence in mediterranean virgin olive oil[J]. Food Addit Contam,2007,24(2):173-180.

[14] 范楷,祭芳,徐剑宏,等. 长三角地区市场常见农产品中40种真菌毒素的污染状况和特征分析[J]. 中国农业科学,2021,54(13):2870-2884.

[15] 吴宇,叶金,张冰,等. 稳定同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定植物油中16种真菌毒素[J]. 分析化学,2018,46(6):975-984.

[16] 史建荣,刘馨,仇剑波,等. 小麦中镰刀菌毒素脱氧雪腐镰刀菌烯醇污染现状与防控研究进展[J]. 中国农业科学,2014,47(18):3641-3654.

[17] 刘辉,张燕,熊波,等. 食用油中黄曲霉毒素 B_1 的污染调查[J]. 广东化工,2015,42(4):29-30.

[18] 游杰,岳亚军,夏伟,等. 深圳市罗湖区居民食用油黄曲霉毒素风险评估[J]. 现代预防医学,2014,41(20):3688-3689.

[19] 静平,宋琳琳,鲍蕾,等. 植物油中真菌毒素污染的防控[J]. 食品安全质量检测学报,2014(12):3843-3847.

[20] 付鹏程,李荣涛,谢刚,等. 稻谷真菌毒素污染调查与分析[J]. 粮食储藏,2004(4):49-51.