

瓶装天然椰子水中添加剂及有害物质监测

林青雯¹, 杨忠芳^{1,2*}, 何荣强¹, 张刘宁颖¹, 姚东校¹, 李 想¹, 王海灵¹

1. 海南省检验检测研究院, 海南三亚 572000; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海南海口 570314

摘 要: 椰子水在椰子果腔内部是无菌的, 然而开口重新封装后的椰子水饮料可能会滋生细菌及真菌, 从而产生有害的真菌毒素。本研究旨在检测市面上销售的瓶装椰子水中防腐剂、甜味剂的使用情况, 以及常见的致癌污染物苯并[a]芘、有害真菌毒素含量。采用国家标准方法, 本批椰子水饮料中未检出防腐剂苯甲酸、山梨酸, 甜味剂糖精钠, 以及致癌污染物苯并[a]芘。本研究还探究在低温 4~8 °C 条件下存储 21 d 的瓶装椰子水中真菌毒素情况, 结果显示, 未检出玉米赤霉烯酮(ZEN)及脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)。在监测过程中, 发现其中 1 份样品随着存放时间的延长, 其黄曲霉毒素 B₁(AFT B₁) 响应信号呈增长趋势, 但含量低于国家标准方法中所规定的定量限。通过电子显微镜监测低温存储的瓶装椰子水, 发现 1~3 d 内有大量蠕动的微生物, 且菌落总数呈倍数增长。存储 21 d 后红外光谱图显示, 出现新的特征吸收峰, 表明椰子水已发生质变。因此本研究建议鲜切椰子的瓶装椰子水, 常规密封冷藏的条件下应在当天饮用。

关键词: 椰子水; 添加剂; 真菌毒素; 风险监测

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

Monitoring of Additives and Harmful Substances in Bottled Natural Coconut Water

LIN Qingwen¹, YANG Zhongfang^{1,2*}, HE Rongqiang¹, ZHANG-LIU Ningying¹, YAO Dongxiao¹, LI Xiang¹, WANG Hailing¹

1. Hainan Academy of Inspection and Testing, Sanya, Hainan 572000, China; 2. Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Haikou, Hainan 570314, China

Abstract: Coconut water is sterile in the interior cavity of the coconut fruit. However, once the coconut is opened and repackaged, the coconut water beverage may become a breeding ground for bacteria and fungi, leading to the production of harmful mycotoxins. This study aimed to detect the usage of preservatives and sweeteners, also the levels of the common carcinogenic contaminant benzo[a]pyrene and harmful mycotoxins in bottled coconut water sold on the market. By using national standard methods, no preservative such as benzoic acid and sorbic acid, no sweetener sodium saccharin, and no contaminant benzo[a]pyrene were detected in this batch of coconut water beverages. This study also investigated the level of mycotoxins in bottled coconut water stored at low temperatures (4–8 °C) for 21 days. No zearalenone (ZEN) or deoxynivalenol (DON) was detected in the coconut water stored at 4–8 °C for 21 days. During monitoring, the response signal for aflatoxin B₁ (AFT B₁) in one of the samples had an increasing trend with prolonged storage time but the level did not exceed the quantitative limit specified in the national standard method. Electron microscope observation of the bottled coconut water stored at low temperatures revealed a large number of moving microorganisms in 1–3 days, with the aerobic plate count increasing exponentially. After 21 days of low-temperature storage, infrared spectra showed new characteristic absorption peaks, indicating that the coconut water had undergone qualitative changes. It is

收稿日期 2024-10-15; 接受日期 2025-03-17

基金项目 海南省自然科学基金青年基金项目(No. 221QN0973); 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全)项目(KF-2024004, No. ZZ-2025013)。

作者简介 林青雯(1992—), 女, 硕士, 食品工程师, 研究方向: 食品检测。*通信作者(Corresponding author): 杨忠芳(YANG Zhongfang), E-mail: 497498268@qq.com。

recommended that bottled coconut water from freshly cut coconuts should be consumed on the same day.

Keywords: coconut water; additive; mycotoxin; risk monitor

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.11.020

椰子水以其独特清爽的口感,天然、营养且健康的特性,备受广大消费者的青睐^[1-2]。为了便于携带、存储及饮用,商家以瓶装天然椰子水饮料的形式销售。椰子水在椰子果腔内部是无菌的,然而开口重新封装后的椰子水可能会受到器具、环境及微生物的污染,且其品质同样受储存方式的影响。尽管热杀菌能确保瓶装椰子水无菌污染,但易变色和变味^[3-4]。未经消毒的嫩椰子水曾检测出大肠杆菌、沙门菌、蜡样芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌等^[5]。

低温贮运椰子水可抑制微生物繁殖,减缓食物腐败,保障椰子水口味及品质^[6],但储存过长也会引起一定的霉变及质变。常见的真菌毒素玉米赤霉烯酮(ZEN)、黄曲霉毒素 B₁(AFT B₁)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)对环境变化和热处理不敏感,在加工过程中保持稳定,在造成食物污染的同时,也会随着食物链在动物机体内不断积累。

玉米赤霉烯酮是镰刀菌属真菌产生的次级代谢产物,且在许多高等植物体内也存在。ZEN 污染较为广泛,毒性大^[7],可通过霉变的谷物及副产品被动物吸收,也可直接或间接地进入人体,且在体内有一定的残留和蓄积,从而使动物出现亚急性和慢性中毒,对人类健康造成危害^[8]。

黄曲霉毒素(aflatoxin)主要由黄曲霉和寄生曲霉等真菌经代谢产生的一组结构类似的化合物。它具有很强的致癌性、致突变性和致畸毒性,在已发现的 20 余种黄曲霉毒素及其衍生物中,以黄曲霉毒素 B₁的毒性最大^[9]。黄曲霉毒素引起的不良反应被称为黄曲霉毒素中毒,其特征是严重的肝损伤、黄疸、出血、水肿和死亡;慢性亚致死暴露会引起免疫抑制、营养功能障碍和癌症^[10]。在农作物的生长收获、运输、贮存及加工过程中均有可能发生黄曲霉毒素的污染。被污染的农作物及农副产品包括动物饲料通过食物链造成动物性产品污染,最终威胁人体健康^[11]。

脱氧雪腐镰刀菌烯醇又名呕吐毒素,20 世纪 70 年代在一次赤霉病大麦中毒事件中被发现,由禾谷镰刀菌等真菌产生。研究表明,DON 虽然无明显的致癌、致突性,但具有广泛的毒性,对动

物免疫功能具有明显的影响,DON 可引起免疫抑制或免疫刺激^[12]。研究表明,DON 引起的肠道菌群变化主要与代谢和消化功能有关^[13-14]。近几年的研究表明人类食管癌、免疫球蛋白 A 肾病的患病原因可能与 DON 有关,严重威胁了人类和动物的健康^[15-16]。

苯并[a]芘是一种常见的高活性间接致癌物,对人体健康有很大威胁^[17]。有研究表明,食品在加工过程中产生的苯并[a]芘是构成食品污染的主要因素,对食品的安全造成很大的危害,流行病学调查提示苯并[a]芘与肺癌、膀胱癌、皮肤癌和乳腺癌等的发生密切相关^[18-19]。

食用变质或霉变的食物可能会引起过敏、中毒,甚至癌变的风险。食品添加剂苯甲酸及山梨酸为常见防腐剂,具有防腐和保鲜的作用;糖精钠为常见甜味剂,可增加食物甜度,改善其风味。但长期或过量摄入添加剂会对人体造成一定伤害,因此添加剂的规范使用及限量标准,需受到严格的监管及监测^[20-21]。

本研究以随机采购的三亚市面销售瓶装天然椰子水饮料为研究对象,检测食品中常见的添加剂苯甲酸(防腐剂)、山梨酸(防腐剂)及糖精钠(甜味剂)的使用情况,以及检测致癌物苯并[a]芘污染情况。同时,监测在低温 4~8 °C 条件下,随着存储时间的增加,瓶装椰子水中菌落总数以及真菌毒素玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素 B₁、脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量变化情况。本研究旨在通过国家标准方法,检测低温条件下椰子水污染及有害因素,以期为保障食品安全提供有效依据及经验。

1 材料与方法

1.1 材料

主要试剂:瓶装椰子水饮料 YZ01 和 YZ02(随机在海南三亚的不同商家采购,每个商家的样品至少由 3 个椰子水混匀后再分装成若干份,并用封口机封装);苯甲酸(1000 μg/mL,BePure);山梨酸(1000 μg/mL,中国计量科学研究院);糖精钠(1000 μg/mL,中国计量科学研究院);苯并[a]芘(benzo[a]pyrene,1000 μg/mL,坛墨质检科技股份有限公司);乙腈中黄曲霉毒素 B₁

溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$, 坛墨质检科技股份有限公司); 乙腈中黄曲霉毒素 B_1 - $^{13}\text{C}_{17}$ (0.5 $\mu\text{g/mL}$, 阿尔塔科技有限公司); 脱氧雪腐镰刀菌烯醇溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$, 阿尔塔科技有限公司); 脱氧雪腐镰刀菌烯醇- $^{13}\text{C}_{15}$ 溶液 (25 $\mu\text{g/mL}$, 阿尔塔科技有限公司); 乙腈中玉米赤霉烯酮溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$, 阿尔塔科技有限公司); 溴化钾 (光谱纯, 天津市科器高新技术公司); 平板计数琼脂 (PCA)。

主要仪器设备: 傅里叶变换红外光谱仪 (株式会社岛津制作所); DM2500 照相显微镜 (LEICA), 液质联用仪 (QTRAP 4500, 安捷伦科技有限公司); 液相色谱仪 (LC-20AD, 株式会社岛津制作所); 高压蒸汽灭菌器 (MLS-3781L-PC, 松下); 生化培养箱 (LRH-250F, 上海一恒科学仪器有限公司); 超净工作台 (SW-CJ-1FD, 苏净空气技术有限公司); 酸度计 (METTLER TOLEDO)。

1.2 方法

将样品 YZ01 和 YZ02 放置在 4~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中存储, 于首日对样品中添加剂、污染物及真菌毒素等含量进行测定, 随后每隔 7 d 定期监测 1 次真菌毒素含量变化, 连续监测 3 周。同时, 使用显微镜及红外光谱仪对其进行表征, 并用酸度计监测 pH。

1.2.1 防腐剂及甜味剂检测 参照《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》(GB 5009. 28—2016) (第一法), 称取 2 g 椰子水, 测定椰子水中防腐剂苯甲酸、山梨酸和甜味剂糖精钠的含量。

1.2.2 污染物苯并[a]芘的测定 参照《食品中苯并[a]芘的测定》(GB 5009. 27—2016), 称取 1 g 椰子水, 测定椰子水中苯并[a]芘含量。

1.2.3 真菌毒素的测定 (1) 玉米赤霉烯酮 (ZEN) 测定。参照《食品安全国家标准 食品中玉米赤霉烯酮的测定》(GB 5009. 209—2016) 的第一法液相色谱法, 称取 10 g 椰子水, 测定椰子水中玉米赤霉烯酮含量。

(2) 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 测定。参照《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》(GB 5009. 111—2016) 的第一法同位素稀释液相色谱-串联质谱法, 称取 2 g 椰子水, 测定椰子水中脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量。

(3) 黄曲霉毒素 B_1 (AFT B_1) 测定。参照

《食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定》(GB 5009. 22—2016) 的第一法同位素稀释液相色谱-串联质谱法, 称取 5 g 椰子水, 测定椰子水中黄曲霉毒素 B_1 含量。

1.2.4 菌落计数 参照《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》(GB 4789. 2—2022), 量取椰子水, 通过不同稀释倍数, 用平板计数法测定椰子水中菌落总数。

1.2.5 显微镜测试 将分装好的椰子水待测液摇匀, 使用移液枪吸取 200 μL 待测液滴在载玻片上, 盖上盖玻片, 避免产生气泡, 用吸水纸吸去多余液体, 随后放置在显微镜载物台上观察。

1.2.6 红外光谱测试 使用 KBr 压片法测试椰子水的红外光谱。使用 3 mL 一次性吸管吸取 2 滴待测液与 2 g KBr 粉末混匀, 使用玛瑙研钵进行研磨, 充分研磨后, 放入常压干燥箱中 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 24 h, 随后抽真空减压干燥, 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下继续干燥 12 h。将干燥后的样品进行压片, 并放入红外光谱仪的样品室中进行测试。

1.2.7 pH 监测 分装好的 YZ01 和 YZ02 按照上述添加剂、污染物、真菌毒素、菌落总数、显微镜及红外光谱检测方法取完样后, 剩余的样品进行 pH 测定。将电极浸入待测溶液中, 轻轻搅拌以确保电极与溶液充分接触。等待读数稳定后, 记录其 pH。

1.2.8 加标回收率计算 回收率计算公式:

$$\text{回收率} = \frac{(X_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}) \times m}{\text{标准加入量}} \times 100\%$$

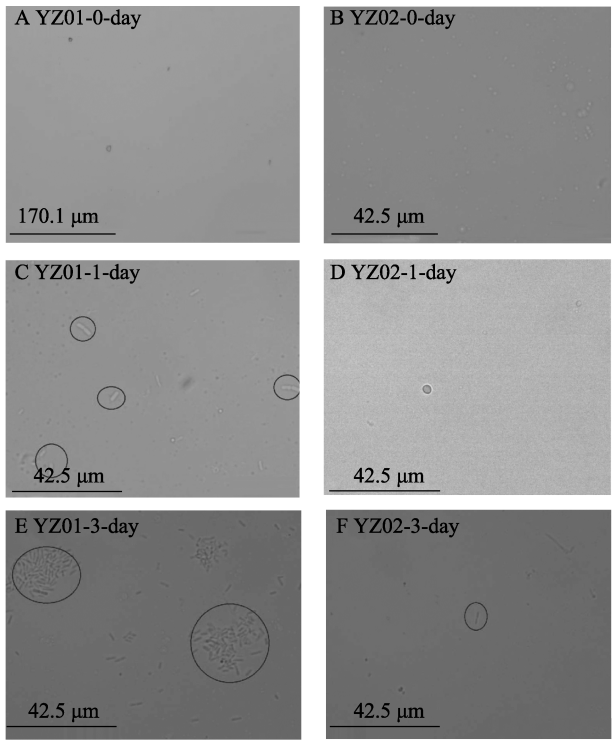
式中, $X_{\text{加标}}$ 为样品加标含量; $\bar{X}_{\text{样品}}$ 为样品含量; m 为样品称样量, 单位为 g。

2 结果与分析

2.1 电子显微镜分析

图 1A、图 1B 为新鲜椰子在无菌取样后, 60 min 内用显微镜观察的椰子水情况, 新鲜的椰子水澄清无异味, 并有细小的圆形颗粒物, 主要为椰子水中丰富的多糖及蛋白质等营养物质, 未观察到有活体微生物。图 1C、图 1D 为瓶装椰子水 4~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中存储 1 d 后的显微镜图, 此时在样品 YZ01 中可观察到有蠕动的杆状细菌。瓶装椰子水在 4~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置 3 d 后, YZ01 及 YZ02 样品均可明显观察到活体微生物, 由于不同商家卫生条件不一, 观察到 YZ01 中活体细菌数量较 YZ02 多, 细菌等微生物呈聚集状态 (图 1E、图 1F)。

椰子水在椰子果腔内部是无菌的，但开口后的椰子水会受到器具及环境的污染，椰子水中富含糖类营养物质可供各种微生物利用并繁殖^[22]，受微生物污染的椰子水在短时间内能快速繁殖，在 4~8 ℃ 环境中放置 1 d 后的瓶装椰子水不建议再饮用。



A、B：新鲜椰子水第 0 天；C、D：4~8 ℃ 存储瓶装椰子水第 1 天；E、F：4~8 ℃ 存储瓶装椰子水第 3 天。
A, B: Fresh coconut water; C, D: Bottled natural coconut water beverage stored at 4~8 ℃ for one day; E, F: Bottled natural coconut water beverage stored at 4~8 ℃ for three days.

图 1 椰子水的显微镜图

Fig. 1 Microscopy of coconut water

2.2 菌落总数测定

采用平板计数法检测无菌开启的新鲜椰子水、商家自然开启的新鲜椰子水及瓶装椰子水在 4~8 ℃ 冰箱中储存数天后的菌落总数，结果见表 1。通过对照试验可知，商家现开启的新鲜椰子水菌落总数高于无菌开启的新鲜椰子水，表明椰子在开启时易受刀具、器皿、椰子壳表面微生物污染。在 4~8 ℃ 下存储 1 d 的瓶装椰子水 YZ01 及 YZ02 的菌落总数分别为 1.0×10^4 、 7.6×10^3 CFU/mL，与新鲜开启椰子水菌落总数相比，瓶装椰子水菌落总数呈几十倍甚至上百倍增长。放置 2 d 和 3 d 后，瓶装椰子水外观变得浑浊，伴有轻微胀气现象，发生明显变质。

椰子水为易腐食品，椰子开启过程中极易受微生物污染，微生物污染椰子水，即使在常规密封冷藏的条件下，1~3 d 内也能快速繁殖。杨一冲等^[23]发现在室温条件下自然发酵的椰子水中微生物增殖旺盛，细菌的增殖在第 1 天可达峰值，真菌数量在第 3 天达到峰值。这与本研究显微镜观察到的微生物增长趋势一致。因此，建议鲜切椰子的瓶装椰子水应在当天饮用。

表 1 不同状态椰子水菌落总数
Tab. 1 Aerobic plate count in coconut water under different conditions

样品 Sample	菌落总数 Aerobic plate count/(CFU·mL ⁻¹)
无菌开启椰子水 1	<1
无菌开启椰子水 2	<1
商家开启椰子水 1	1.3×10^2
商家开启椰子水 2	40
瓶装 YZ01-放置 1 d	1.0×10^4
瓶装 YZ02-放置 1 d	7.6×10^3

2.3 红外光谱分析

由图 2 可知，椰子水在 3380、2930 cm^{-1} 处特征吸收峰分别代表 O-H 及 C-H 伸缩振动。1411、1250 cm^{-1} 吸收峰是由于羧基中 COO^- 对称振动及羧基中的 C-O 拉伸振动所引起的^[24-25]，同时观察到放置久了的椰子水羧基的吸收峰变宽，可能是椰子水自然发酵过程中总酸总体趋势变高引起的^[26]。在 1720 cm^{-1} 处有弱的羰基 C=O 吸收峰。这些均与椰子水中富含多种醇类、酸类、酯类及醛

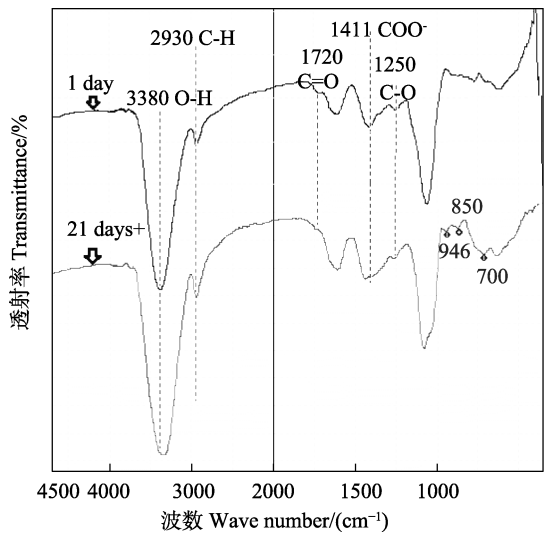


图 2 椰子水红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of coconut water

类的结果相吻合^[27-29]。4~8℃冰箱中储存 21 d 后，在 700、850、946 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰，表明椰子水已变质，此时的椰子水肉眼可观察变得浑浊，且有明显的沉淀物。

2.4 防腐剂及甜味剂检测

根据 GB 5009. 28—2016（第 1 法）检测椰子水中防腐剂苯甲酸、山梨酸和甜味剂糖精钠的含量。定量限为 0.01 g/kg，定量限曲线点为 0.4 $\mu\text{g/mL}$ ，本试验目标物标准曲线范围为 0.4~50.0 $\mu\text{g/mL}$ ，线性均在 $R^2=0.9970$ 以上（图 3A），均未检测出添加剂苯甲酸、山梨酸、糖精钠。为控制数据质量，在 YZ02 样品中加入苯甲酸、山梨酸及糖精钠各 40 μg ，测得加标样品苯甲酸、山梨酸及糖精钠浓度分别为 0.82、0.85、0.85 $\mu\text{g/mL}$ ，回收率均在 99% 以上（图 3B）。

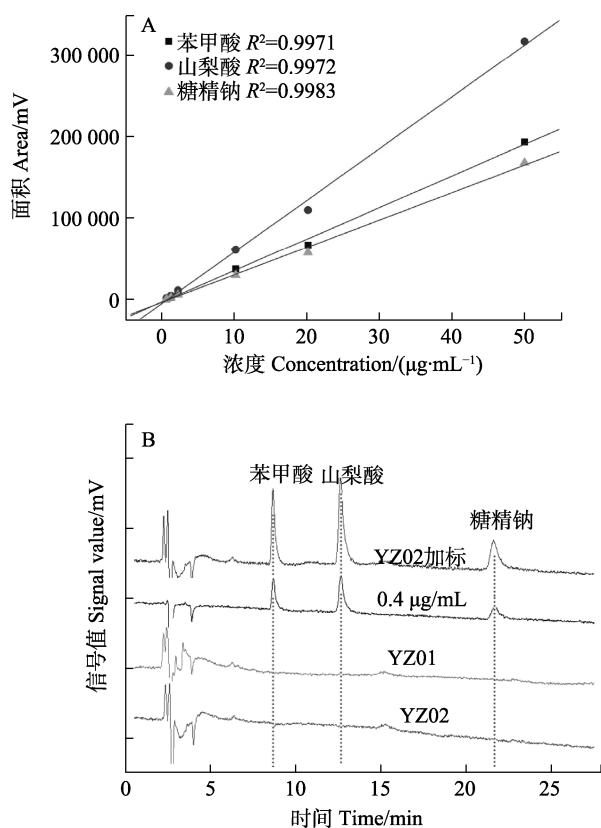


图 3 苯甲酸、山梨酸及糖精钠标准曲线 (A) 和样品中苯甲酸、山梨酸及糖精钠含量液相色谱 (B)

Fig. 3 Standard curves of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium (A) and liquid chromatogram showing the contents of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in the samples (B)

2.5 污染物苯并[a]芘检测

根据 GB 5009. 27—2016 的方法检测椰子水中污染物苯并[a]芘情况。谷物及其制品中苯并[a]

芘定量限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限曲线点为 0.25 ng/mL 。本试验目标物标准曲线范围为 0.10~20 ng/mL ，线性 $R^2=0.9999$ （图 4A）。从液相色谱图可知，样品中均未检出苯并[a]芘。同时，在 YZ02 中加入 3 ng 标准物质苯并[a]芘，测得加标浓度为 1.22 ng/mL ，稀释倍数为 2，回收率为 81.6%（图 4B）。

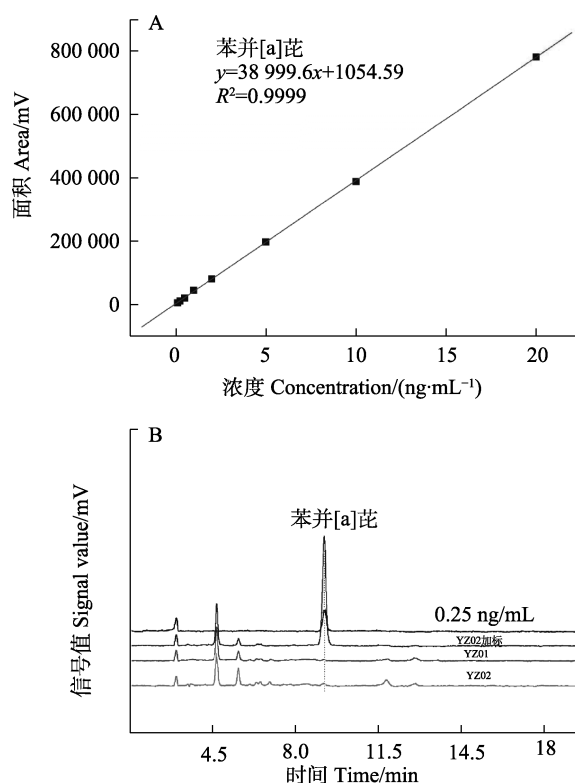


图 4 苯并[a]芘标准曲线 (A) 和样品中苯并[a]芘含量液相色谱图 (B)

Fig. 4 Standard curve of benzo[a]pyrene (A) and liquid chromatogram showing the content of benzo[a]pyrene in the samples (B)

2.6 真菌毒素含量监测

2.6.1 玉米赤霉烯酮 (ZEN) 根据 GB 5009. 209—2016 的方法，粮食和粮食制品中 ZEN 定量限 17 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限曲线点为 6.8 ng/mL 。本次试验目标物标准曲线范围为 8~200 ng/mL ，线性 $R^2=0.9999$ （图 5A）。从试验数据可知，密封良好的椰子水在 4~8℃ 环境下存放 3 周，均未检出 ZEN。同时，在 YZ02 样品中加入 2 μg 标准物质 ZEN，测得加标浓度为 74.08 ng/mL ，回收率为 92.6%（图 5B）。

食物在适宜的温度及湿度条件下，易导致禾谷镰刀菌、拟轮枝镰刀菌等病原真菌产生聚酮类次级代谢产物 ZEN^[30]。本次瓶装椰子水样品均未检出 ZEN，说明可能椰子在成长采摘前，开口

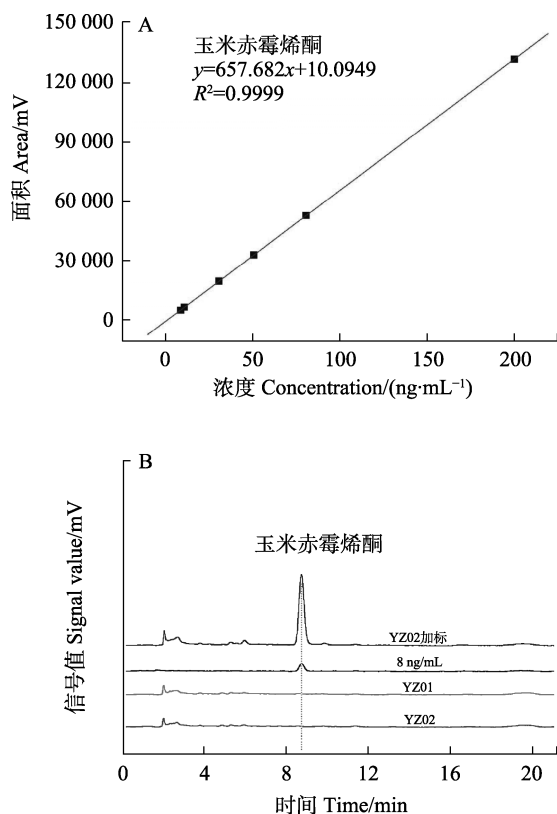


图 5 玉米赤霉烯酮标准曲线 (A) 和样品中玉米赤霉烯酮含量液相色谱图 (B)

Fig. 5 Standard curve of zearalenone (A) and liquid chromatogram showing the content of zearalenone in the samples (B)

及封装过程中未受到相关镰刀菌的侵染, 且低温 (4~8 °C) 储存条件下也不利于真菌繁衍。

2.6.2 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 根据 GB 5009.111—2016 的方法, DON 的定量限为 20 μg/kg, 定量限曲线点为 10 ng/mL。本试验目标物标准曲线范围为 5~400 ng/mL, DON 离子对 1 线性方程为 $y=1.38252x+0.01530$ ($R^2=0.9986$), 离子对 2 线性方程为 $y=0.88151x+0.00302$ ($R^2=0.9991$) (图 6A)。连续监测 3 周, 均未检出 DON。同时在 YZ02 中加入 100 ng 标准物质 DON, 测得加标浓度为 24.36 ng/mL, 回收率为 97.44% (图 6B)。

DON 耐热、耐压且耐储存, 霉变的食物在储存过程中, DON 仍能保留其原有的毒性^[31]。本次椰子水样品均未检出 DON, 说明瓶装椰子水可能未受到相关禾谷镰刀菌、雪腐镰刀菌等镰刀菌的侵染。在未添加防腐剂的食物中, 低温储存能有效减缓食物霉变腐败。

2.6.3 黄曲霉毒素 B₁ (AFT B₁) 根据 GB 5009.22—2016 的方法, AFT B₁ 的检出限为 0.03 μg/kg, 检出限曲线点为 0.03 ng/mL; 定量限为 0.1 μg/kg,

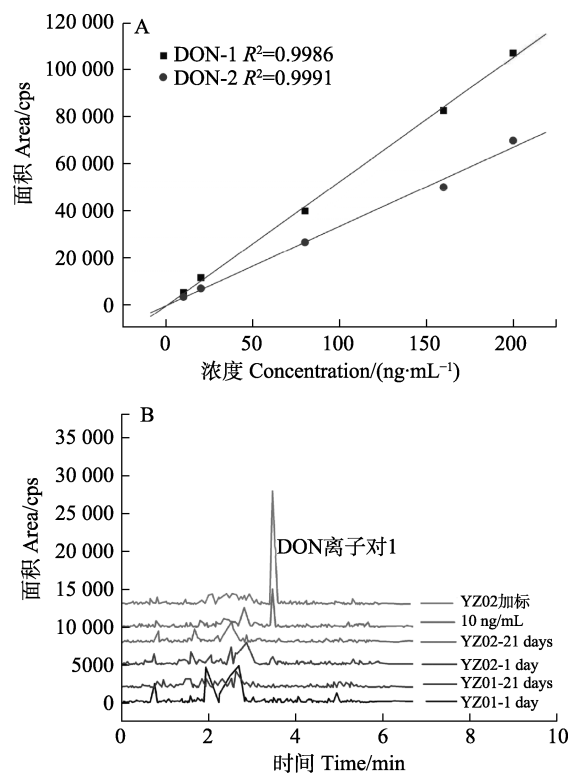
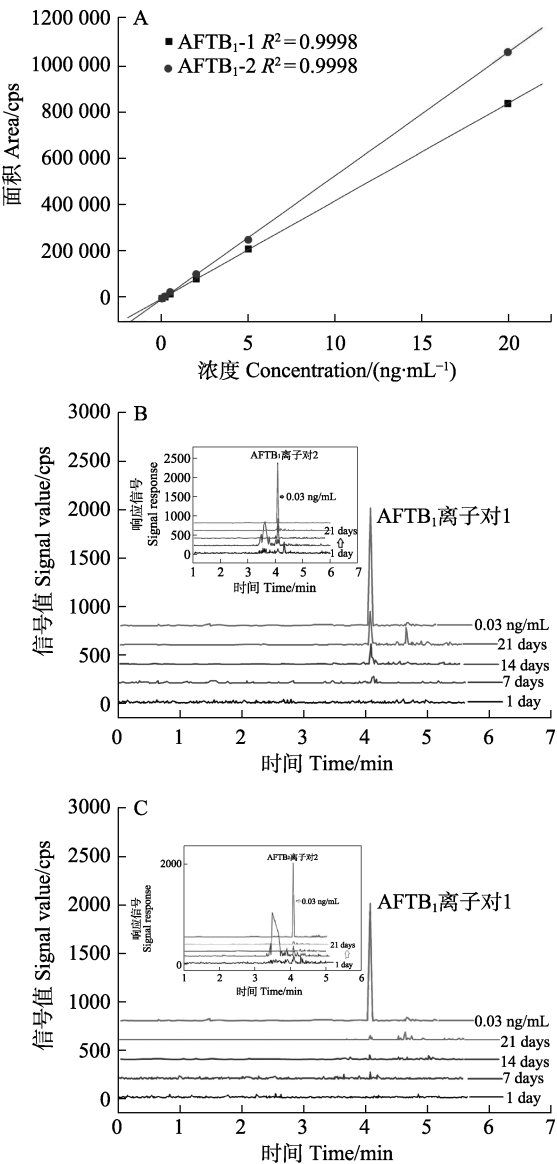


图 6 脱氧雪腐镰刀菌烯醇标准曲线 (A) 和样品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量液质谱图 (B)

Fig. 6 Standard curve of deoxynivalenol (A) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) chromatogram showing the content of deoxynivalenol in the samples (B)

定量限曲线点为 0.1 ng/mL。本次试验目标物标准曲线范围为 0.03~20.00 ng/mL, AFT B₁ 离子对 1 和离子对 2 线性 R^2 均为 0.9998 (图 7A), 离子对 1 主要为定量离子, 离子对 2 主要为定性离子。检测发现样品 YZ01 随着存放时间的增加, 其 AFT B₁ 离子对 1 和离子对 2 响应信号也随之增加。在第 14 天时检测到 YZ01 中 AFT B₁ 响应信号接近检出限 0.03 ng/mL, 随后随着时间的增加, 其 AFT B₁ 响应信号也增强, 但均低于定量限, 未能准确定量 (图 7B)。而另一份椰子水样品 YZ02 随着存放时间增加, 其 AFT B₁ 离子对 1 及离子对 2 响应信号无明显变化, 未检出 AFT B₁ (图 7C)。在 YZ02 中加入 10 ng 标准物质 AFT B₁, 测得加标浓度为 2.08 ng/mL, 回收率为 104%。

大部分真菌在 20~28 °C 均能生长繁衍, 而黄曲霉是自然环境中较为常见的霉菌, 其最低生长温度为 6~8 °C, 其孢子可扩散至空气传播^[32-33], 因此受到黄曲霉侵染的椰子水, 即使在低温 4~8 °C 条件下依然能生存, 在存放 21 d 过程中, 不断产生黄曲霉毒素 B₁。



A: AFT B₁ 离子对 1 和离子对 2 标准曲线; B: YZ01 中 AFT B₁ 响应信号 (左上角插入图为离子对 2 响应信号); C: YZ02 中 AFT B₁ 响应信号 (左上角插入图为离子对 2 响应信号)。
A: Standard curves for ion pair 1 and ion pair 2 of AFT B₁;
B: Response signal of AFT B₁ in YZ01 (the inset in the upper left corner shows the response signal of ion pair 2); C: Response signal of AFT B₁ in YZ02 (the inset in the upper left corner shows the response signal of ion pair 2).
图 7 AFT B₁ 离子对标准曲线和响应信号
Fig. 7 Standard curves for ion pairs of AFT B₁ and response signal

2.7 pH 监测

新鲜椰子水的初始 pH 一般为 4.50~5.30, 本研究检测的新鲜椰子水 pH 为 5.29~5.32。在 4~8 ℃ 储存条件下, 椰子水 pH 变化如表 2 所示。通过 pH 监测, 发现在低温条件下存放 1~3 d 的椰子水 pH 变化不大。这与耿蕾等^[34]的研究在 4 ℃ 下储存的椰子水 pH 较为稳定结果一致。另有杨一冲等^[23]

研究表明, 室温环境下存放的椰子水 pH 前 3 d 下降趋势明显。因此建议开口后的椰子水若不能即刻饮用完毕, 应放置在低温环境中暂存, 低温有利于延缓椰子水的变质。

表 2 椰子水 pH 监测			
Tab. 2 Coconut water pH monitoring			
样品 Sample	24 h	48 h	72 h
YZ01	4.92	4.93	5.14
YZ02	5.13	5.16	5.13

3 讨论

椰子水作为重要的天然饮料, 其食品安全及风险监测尤为重要。然而, 国内外对椰子水品质跟踪监测方面的研究较少, 耿蕾等^[34]通过探究 37、24、14、4 ℃ 温度下贮藏破壳后的椰子水吸光值、pH、白利糖度和电导率 4 个指标的变化, 对比发现, 破壳后的椰子水随储存温度降低, 吸光值和 pH 保持稳定的时间段均延长, 低温有利于开壳椰子水的贮藏, 4 ℃ 为最佳贮藏温度, 这与本研究中低温储存所监测的 pH 较为稳定的结果一致。SUGANTHI 等^[35]利用 LC-MS/MS 监测 5~10 mL/100 mL 浓度的戊唑醇根施椰子树后, 3 d 内其椰子水及椰子果仁农药残留情况均低于欧盟所规定的最大残留限值 0.05 μg/g。而椰子水在真菌毒素、致癌物苯并[a]芘及添加剂方面的监测却鲜有报道。《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》(GB 2761—2017) 中明确规定了多种食物脱氧雪腐镰刀菌烯醇、玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素 B₁ 的限量指标, 如谷物小麦、大麦及麦片等的脱氧雪腐镰刀菌烯醇限量为 1000 μg/kg, 玉米赤霉烯酮限量为 60 μg/kg, 而黄曲霉毒素 B₁ 限量值更为严格, 谷物小麦、大麦、调味品酱油、醋等的黄曲霉毒素 B₁ 限量为 5 μg/kg, 婴幼儿谷类辅助食品、孕妇及乳母营养补充食品(只限于含谷类、坚果和豆类的产品)等特殊食品的黄曲霉毒素 B₁ 限量为 0.5 μg/kg。同时, 《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2024) 也严格规定了食品添加剂苯甲酸、山梨酸及糖精钠的使用原则、使用范围及最大使用量, 标准中未明确规定的可添加食品, 则不允许使用添加剂。《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2022) 明确规定了谷物及其制品、肉及肉制品、乳及乳制品等的苯并[a]芘限量值。因此, 对开口

后的椰子水添加剂及有害物质进行监测具有重要意义。

本研究以随机采购的瓶装天然椰子水为研究对象,在样品中均未检测出防腐剂苯甲酸、山梨酸及甜味剂糖精钠,也未检测出致癌污染物苯并[a]芘。对存放在 4~8 °C 冰箱中的椰子水每隔 7 d 监测 1 次玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素 B₁、脱氧雪腐镰刀菌烯醇的含量,连续监测 3 周,均未检出玉米赤霉烯酮及脱氧雪腐镰刀菌烯醇。在未添加防腐剂的食物中,低温储存能有效减缓食物霉变腐败。而黄曲霉最低生长温度为 6~8 °C,在 YZ01 中,监测到随着存放时间的延长,其黄曲霉毒素 B₁ 响应信号呈增长趋势,但含量均低于国家标准规定的定量限。通过测定菌落总数,在 4~8 °C 下存储 1 d 的瓶装椰子水菌落总数与新鲜开启的椰子水菌落总数相比,瓶装椰子水菌落总数呈几十倍甚至上百倍增长。电子显微镜监测发现,存放 1~3 d 的瓶装椰子水已滋生大量微生物。椰子水为易腐食品,在椰子开启过程中极易受微生物污染,各商家卫生条件不一,因此建议鲜切椰子的瓶装椰子水应在当天饮用。鉴于低温有利于椰子水保持 pH 及吸光值稳定,开口后的椰子水若不能即刻饮用完,应放置在低温环境中暂存。本研究旨在通过国家标准方法检测低温条件下椰子水污染及有害因素,以期为保障食品安全提供有效依据及经验。

参考文献

- [1] FADLILAH S, SUCIPTO A. The effectiveness of young coconut water and watermelon juice in reducing blood pressure[J]. *Pakistan Journal of Medical and Health Sciences*, 2021, 15(5): 1313-1322.
- [2] 邓宝华, 刘保兴, 赵闯营, 谢德芳, 瞿纪伟, 卢宽, 解万翠. 天然椰子水及其新型营养饮品开发研究进展[J]. *中国果菜*, 2022, 42(6): 26-31.
DENG B H, LIU B X, ZHAO C Y, XIE D F, ZI J W, LU K, XIE W C. Research progress of natural coconut water and its new nutritional drink development[J]. *China Fruit & Vegetable*, 2022, 42(6): 26-31. (in Chinese)
- [3] 王志国, 李枚秋, 余继叁, 李秋菊, 曹君, 张伟敏. 嫩椰子水营养和功能及冷杀菌技术的研究进展[J]. *食品工业*, 2024, 45(2): 323-329.
WANG Z G, LI M Q, YU J S, LI Q J, CAO J, ZHANG W M. Research progress on nutrition, function and non-thermal sterilization of tender coconut water[J]. *The Food Industry*, 2024, 45(2): 323-329. (in Chinese)
- [4] 邓福明, 赵瑞洁, 王媛媛, 宋菲, 沈晓君. 椰子水贮藏保鲜和加工技术研究进展[J]. *热带作物学报*, 2018, 39(10): 2101-2111.
DENG F M, ZHAO R J, WANG Y Y, SONG F, SHEN X J. Study advancement on coconut water preservation and processing technology[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2018, 39(10): 2101-2111. (in Chinese)
- [5] WALTER E H M, KUAYE A Y, HOORFAR J. *Global safety of fresh produce*[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.
- [6] GORDON A, JACKSON J. *Food safety and quality systems in developing countries*[M]. London: Academic Press, 2017.
- [7] 荀以仁, 周兴华, 史建荣, 徐剑宏, 王刚. 玉米赤霉烯酮毒素生物降解酶研究进展[J]. *核农学报*, 2024, 38(6): 1137-1145.
XUN Y R, ZHOU X H, SHI J R, XU J H, WANG G. Research progress on the zearalenone-biodegrading enzymes[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2024, 38(6): 1137-1145. (in Chinese)
- [8] 薛琳琳, 张朋振, 杨小进, 范收武, 李旺. 玉米赤霉烯酮在玉米及其副产物中污染现状及生物脱毒研究进展[J]. *畜牧与兽医*, 2024, 56(1): 145-151.
XUE L L, ZHANG P Z, YANG X J, FAN S W, LI W. Review of research on contamination status of zearalenone in maize and its co-products and biological detoxification[J]. *Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2024, 56(1): 145-151. (in Chinese)
- [9] DAI C S, SHARMA G, LIU G Y, SHEN J Z, SHAO B, HAO Z H. Therapeutic detoxification of quercetin for aflatoxin B₁-related toxicity: roles of oxidative stress, inflammation, and metabolic enzymes[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 345: 123474.
- [10] KOUSAR M U, YASEEN M, YOUSOUF M, MALIK M A, MUSHTAQ A, MUKHTAR T, JAVAID R, AIJAZ A, JABEEN A, AMIN T. Aflatoxins in cereal based products-an overview of occurrence, detection and health implication[J]. *Toxicon*, 2024, 251: 108148.
- [11] MACIT A, SEVIM S, KIZIL M. Aflatoxin B₁ and M₁ detoxification in foodstuffs: examining the efficacy of probiotics with and without prebiotics—a systematic review[J]. *Food Bioscience*, 2024, 58: 103724.
- [12] 孙晶, 赵程程, 杜稳, 韩杨莹, 赵一凡, 刘虎军. 脱氧雪腐镰刀菌烯醇解毒酶研究进展[J]. *粮油食品科技*, 2024, 32(2): 121-126.
SUN J, ZHAO C C, DU W, HAN Y Y, ZHAO Y F, LIU H J. Research advances in enzymatic detoxification of deoxynivalenol[J]. *Science and Technology of Cereals Oils and Foods*, 2024, 32(2): 121-126. (in Chinese)

- [13] JIA B X, LIN H K, YU S, LIU N, YU D Z, WU A B. Mycotoxin deoxynivalenol-induced intestinal flora disorders, dysfunction and organ damage in broilers and pigs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 451: 131172.
- [14] PESTKA J J, SMOLINSKIA T. Deoxynivalenol: toxicology and potential effects on humans[J]. *Journal of Toxicology & Environmental Health Part B*, 2005, 8(1): 39-69.
- [15] SCHMIED A, MARSKE L, BERGER M, KUJATH P, WEBER T. Human biomonitoring of deoxynivalenol (DON)-assessment of the exposure of young german adults from 1996—2021[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2023, 252: 114198.
- [16] ALI N, BLASZKEWICZ M, DEGEN G H. Assessment of deoxynivalenol exposure among Bangladeshi and German adults by a biomarker-based approach[J]. *Toxicology Letters*, 2016, 258: 20-28.
- [17] 成晓情, 潘韬, 黄湛, 谢坤. 植物油中苯并[a]芘能力验证样品的制备与评价[J]. *食品安全导刊*, 2024(7): 107-109, 113.
CHENG X Q, PAN T, HUANG Z, XIE K. Preparation and evaluation of proficiency testing sample of benzo[a]pyrene in plant oil[J]. *China Food Safety*, 2024(7): 107-109, 113. (in Chinese)
- [18] DOWNS C A, DOUST S N, HAGHSHEENAS S A, WOODLEY C M, SHIRZAD B, MCDONALD E M, NAZARPOUR A, FARHANGMEHR A, ZHAO H, BISHOP E E. Potential impact of the 2023 Lahaina wildfire on the marine environment: modeling the transport of ash-laden benzo[a]pyrene and pentachlorophenol[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 954: 176346.
- [19] 管融资, 吴航利, 王佳, 安鹏, 马万里, 程栋, 雷忻. 苯并芘污染现状及其生物毒性效应[J]. *延安大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(3): 49-54.
GUAN R Z, WU H L, WANG J, AN P, MA W L, CHENG D, LEI X. Status of benzopyrene pollution and its biotoxic effects[J]. *Journal of Yanan University (Natural Science Edition)*, 2019, 38(3): 49-54. (in Chinese)
- [20] 刘天意. 食品防腐剂苯甲酸钠的作用机理, 毒性及其检测方法综述[J]. *现代食品*, 2020(7): 32-34.
LIU T Y. Review on mechanism toxicity and detection methods of sodium benzoate as food preservative[J]. *Modern Food*, 2020(7): 32-34. (in Chinese)
- [21] 杨娜莉. 食品添加剂在预制菜中的规范使用[J]. *保鲜与加工*, 2024, 24(5): 118-123.
YANG N L. Regulated use of food additives in prepared dishes[J]. *Storage and Process*, 2024, 24(5): 118-123. (in Chinese)
- [22] 邓福明, 赵瑞洁, 王媛媛, 赵松林, 沈晓君. 椰子水化学组成及其影响因素[J]. *热带作物学报*, 2018, 39(8): 1659-1672.
- DENG F M, ZHAO R J, WANG Y Y, ZHAO S L, SHEN X J. Chemical composition of the coconut water and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2018, 39(8): 1659-1672. (in Chinese)
- [23] 杨一冲, 李从发, 邓健, 刘龙祥, 胡淇淞, 毕继才, 陈华美, 章翠, 刘四新. 椰纤果生产中椰子水自然发酵过程成分及微生物群落变化[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(21): 168-171.
YANG Y C, LI C F, DENG J, LIU L X, HU Q S, BI J C, CHEN H M, ZHANG C, LIU S X. Changes of chemical composition and microbial community during naturally fermented coconut water used in nata de coco production[J]. *Food Research and Development*, 2015, 36(21): 168-171. (in Chinese)
- [24] YANG S P, FU S Y, ZHOU Y M, XIE C L, LI X Y. Preparation and release properties of a pH-tunable carboxymethyl cellulose hydrogel/methylene blue host/guest model[J]. *International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials*, 2010, 60: 62-74.
- [25] ZHANG Y L, LIU Y, WANG X R, SUN Z M, MA J K, WU T, XING F B, GAO J P. Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with high metal ion adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 392-400.
- [26] 王雅, 姜海燕, 马泽威, 王学梅, 李从发, 刘四新. 自然发酵椰子水中拮抗乳酸菌筛选鉴定及抑菌特性[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(23): 156-162.
WANG Y, JIANG H Y, MA Z W, WANG X M, LI C F, LIU S X. Screening and identification of antagonistic lactic acid bacteria from fermented coconut water and its antibacterial properties[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(23): 156-162. (in Chinese)
- [27] 阚金涛, 王媛媛, 宋菲, 张建国, 张玉锋. 基于 GC-IMS 结合化学计量学分析不同冷冻时长对椰子水挥发性物质的影响[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(19): 329-335.
KAN J T, WANG Y Y, SONG F, ZHANG J G, ZHANG Y F. Effect of frozen periods on volatile flavor compounds of coconut water based on GC-IMS and chemometrics analysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(19): 329-335. (in Chinese)
- [28] 张玉锋, 郭玉如, 温远芬, 宋菲, 张有林. 椰子水多糖的结构和体外生物学活性分析[J]. *食品工业*, 2021, 42(9): 187-192.
ZHANG Y F, GUO Y R, WEN Y F, SONG F, ZHANG Y L. Structure and biological activities *in vitro* analysis of polysaccharide from coconut (*Cocos nucifera* L.) water[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(9): 187-192.

- (in Chinese)
- [29] MAHAYOTHEE B, KOOMYART I, KHUWIJITJARU P, SIRIWONGWILAICHAT P, NAGLE M, MUELLER J. Phenolic compounds, antioxidant activity, and medium chain fatty acids profiles of coconut water and meat at different maturity stages[J]. *International Journal of Food Properties*, 2015, 19: 2041-2051.
- [30] HUSSEIN H S, BRASEL J M. Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals[J]. *Toxicology*, 2001, 167(2): 101-134.
- [31] 赵佳. 小麦及其加工制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量变化的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2024.
- ZHAO J. Study on the change of deoxynivalenol content in wheat and its processed products[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2024. (in Chinese)
- [32] LONG X D. Aflatoxin B, occurrence, detection and toxicological effects[M]. Rijeka: Intech Open, 2020.
- [33] 王园梦, 白羽嘉, 冯作山, 王洁, 喻苹. 黄曲霉对不同含水量新疆鲜食核桃活性氧代谢的影响[J]. *食品研究与开发*, 2024, 45(6): 78-84.
- WANG Y M, BAI Y J, FENG Z S, WANG J, YU P. Effect of *Aspergillus flavus* on reactive oxygen metabolism of fresh walnut with different water content in Xinjiang[J]. *Food Research and Development*, 2024, 45(6): 78-84. (in Chinese)
- [34] 耿蕾, 邓福明, 赵松林, 王挥, 唐敏敏. 不同贮藏条件下成熟椰子水品质变化规律研究[J]. *热带农业科学*, 2017, 37(4): 70-75.
- GENG L, DENG F M, ZHAO S L, WANG H, TANG M M. Quality changes of mature coconut water under different storage conditions[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2017, 37(4): 70-75. (in Chinese)
- [35] SUGANTHI A, RAJESWARI E, SIVAKUMAR V, BHUVANESWARI K, SUDHANAN E M, SATHIAH N, PRABAKARAN K. Analysis of tebuconazole residues in coconut water, kernel and leaves using LC-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129920.