# 基于蒙特卡罗的食用菌中二氧化硫膳食暴露风险评估

李晓贝，赵晓燕*，刘海燕，周昌艳，范婷婷，张艳梅

(农业农村部食用菌产品质量监督检验测试中心（上海），上海市农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所，上海 201403)

**摘　要**：通过基于蒙特卡罗模拟技术的@Risk软件对我国主要消费的10种食用菌中二氧化硫残留量进行了模拟分布分析，并运用风险商理论对其膳食消费风险进行了评估。检测结果显示，干制食用菌二氧化硫残留及超标情况远超于新鲜食用菌，新鲜及干制食用菌中二氧化硫平均残留量分别为2.94 mg/kg及43.70mg/kg，香菇及银耳等部分干制食用菌存在超标风险。膳食暴露评估结果显示，经新鲜及干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商在各百分位点均远低于1，最大值为0.0073，且在10%位点以上经干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商均高出新鲜食用菌一个数量级。因此，中国普通居民通过食用菌摄入二氧化硫的风险较低。研究结果为我国食用菌的质量安全管理提供了科学依据。

**关键词**：食用菌；二氧化硫；风险评估；蒙特卡罗；@Risk

## Dietary Exposure Assessment of Sulfur Dioxide Residue in Edible Fungi by Monte Carlo Simulation

LI Xiaobei, ZHAO Xiaoyan, LIU Haiyan, ZHOU Changyan, FAN Tingting, ZHANG Yanmei

(Supervision and Testing Center for Edible Fungi Quality (Shanghai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs; Institute for Agri-Food Standards and Testing Technology, Shanghai Academy of Agricultural Sciences; Shanghai 201403, China)

**Abstract**：The sulfur dioxide residues of dried and fresh edible fungi produced in China were analyzed by @Risk software, basing on Monte Carlo simulation, and hazard quotient was used to characterize their dietary risk. The results showed that the security status of dried edible fungi were extremely poor than fresh ones, on account of mean values of sulfur dioxide residue in fresh and dried edible fungi were 2.94 mg/kg and 43.70 mg/kg respectively, and only dried fungi had higher values of sulfur dioxide than the maximum residue limit, especially *Lentinula edodes* and *Tremella fuciformis*. The risk assessment showed that the dietary exposure of sulfur dioxide only by edible fungi's consumption was at a relatively low level to the ordinary resident, as each percentile of the hazard quotient (HQ) of ordinary resident through consuming both fresh and dried edible fungi were far below 1, with the maximum HQ of 0.0073. Furthermore, every percentile above 10th of sulfur dioxide by dietary consumption of dried edible fungi was almost one order of magnitude higher than that by dietary consumption of fresh edible fungi, for the hazard quotient. This research provided scientific basis for quality safety management of edible fungi in China.

**Key words**：Edible fungi; Sulfur dioxide; Risk assessment; Monte Carlo; @Risk

中图分类号：R155　文献标志码：B

**DOI**：10.7506/spkx1002-6630-20191101-003

食用菌因其鲜美滋味及丰富营养广受欢迎，目前已成为我国仅次于粮、油、果、菜的第五大农作物[1]。根据中国食用菌协会统计， 2012-2017年我国食用菌总产量呈逐年递增趋势，由2828万吨增

基金项目：国家农产品质量安全风险评估项目 (GJFP2019017)

第一作者简介：李晓贝（1990—），女，硕士，研究方向为农产品质量安全。Email: lixiaobei212@sina.com

*通讯作者简介：赵晓燕（1981—），女，副研究员，硕士，研究方向为农产品质量安全。Email: cindy8119@163.com

长至3712万吨，出口量则相对稳定，为50.7-63.1万吨，无明显递增或递降趋势 [2-4]。二氧化硫在国内外食品加工业中均有应用，具有防腐、抗氧化、护色等功能，在食用菌工业生产中主要有两个来源，一是燃煤干制或硫磺熏蒸过程中与氧气结合形成，二是亚硫酸盐、焦亚硫酸盐等离解产生。但是二氧化硫及其衍生产物焦亚硫酸盐（$HSO_3^-$）、亚硫酸盐（$SO_3^{2-}$）等的过量摄入对人体有害，急性接触对眼睛、黏膜、皮肤等有刺激作用，长期慢性摄入对人体呼吸系统、生殖系统、消化系统等都会造成一定危害，还有一定致癌作用[5-7]。世界各国对食用菌或相关食品中的二氧化硫制定了最大残留限量值（Maximum residue limit，MRL）：食品法典委员会（Codex Alimentarius Commission, CAC）规定新鲜、冷冻及罐装/袋装食用菌中二氧化硫MRL为50 mg/kg，干制及发酵食用菌中二氧化硫MRL为500 mg/kg[8]；日本对食用菌中二氧化硫限量为30 mg/kg[9]；美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)规定，当食品中亚硫酸盐含量超过10 mg/kg时，需注明本食品含有亚硫酸盐[10]；我国GB2760-2014规定干制食用菌及蘑菇罐头中二氧化硫的MRL值为50 mg/kg，经表面熏蒸处理的鲜食用菌二氧化硫MRL值为400 mg/kg[11]。

近年来，食用菌中二氧化硫残留问题一直引人关注。平华等人对北京、河北地区的食用菌调查结果显示干香菇二氧化硫超标率40.0%，平均检出值为48.9 mg/kg，最大检出值为195.0 mg/kg[12]。我国作为食用菌国际贸易大国在出口过程中也经常受到二氧化硫困扰，2011年~2018年我国食用菌出口受到欧盟、日本、韩国扣留或召回共88批次，其中因二氧化硫或硫酸盐超标引起的占28.4%[13]。然而，国内对于食用菌中二氧化硫残留量相关研究多是关注检出值、超标率等问题，且涉及的品种也相对较少，缺乏系统性的风险评估。传统的膳食暴露评估在进行风险描述时通常采用固定的暴露参数，评估结果可能会偏高或者偏低。蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟方法则是一种概率评估法，通过对风险变量的随机抽样模拟计算风险概率分布，可以更好地反映风险分布的真实情况。Monte Carlo模拟技术在系统科学、信息学、物理学、环境科学、金融工程学、生物医学等各领域取得了广泛且成功的应用[14-18]。在食品安全领域，已有研究通过Monte Carlo模拟技术对人参中二氧化硫[19]、米糕中微生物[20]、水产品中甲醛[21]等膳食暴露风险进行了评估，并提出了相应的风险控制建议。

根据食用菌协会的统计结果，我国食用菌产量连续多年排名前7位的品种是香菇、黑木耳、平菇、双孢蘑菇、金针菇、毛木耳及杏鲍菇，年产量均超过100万吨，这7种食用菌是我国的主要栽培品种，2012年以来每年合计产量均占当年全国食用菌总产量的80%以上，牛肝菌、草菇、茶树菇、真姬菇也是我国产量相对较高的特色食用菌品种[3,4]。基于此，本研究对我国主要消费的10种食用菌中二氧化硫的残留量进行了调查分析，并利用基于蒙特卡罗模拟技术的@Risk软件对食用菌中二氧化硫的膳食暴露风险进行评估，以了解我国食用菌中二氧化硫的残留分布及健康膳食风险，为食用菌的质量安全管理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

样品为2012-2015年本单位连续承担全国食用菌风险评估任务采集的样本，包括市场和生产基地两个环节，来自我国北京市、天津市、上海市、重庆市、河北省、山西省、辽宁省、吉林省、黑龙江省、江苏省、浙江省、福建省、江西省、山东省、河南省、湖北省、湖南省、广东省、海南省、四川省、贵州省、云南省、陕西省、甘肃省、青海省、内蒙古自治区、广西壮族自治区、宁夏回族自治区、新疆维吾尔自治区等29个省级行政区域，包括香菇、木耳、金针菇、平菇、双孢蘑菇、银耳、茶树菇、牛肝菌、真姬菇、草菇等10种我国主要消费食用菌品种，其中10种新鲜食用菌共1502个，5种干制食用菌（包括香菇、木耳、银耳、茶树菇及牛肝菌）共763个，共计2265个样品，详见表1。干制样品粉碎过筛后阴凉干燥处储存，新鲜样品匀浆后-20 °C冰箱冷冻保存，当年样品当年检测。

试剂包括盐酸、可溶性淀粉、乙酸铅、硫代硫酸钠、碘、碘化钾等，均为国产化学纯。

**表1 食用菌种类及数量统计**

**Table 1 Count of species and quantity of edible fungi**

| 样品类别 Sample category | 食用菌种类 Species of edible fungi | 样品数量（个） Sample quantity | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2012 年 2012 | 2013 年 2013 | 2014 年 2014 | 2015 年 2015 | 合计 Total |
| 新鲜食用菌 | 香菇 | 65 | 18 | 0 | 210 | 293 |
| | 木耳[a] | 31 | 7 | 0 | 63 | 101 |
| | 平菇 | 78 | 84 | 61 | 153 | 376 |
| | 双孢蘑菇 | 60 | 86 | 46 | 185 | 377 |
| | 金针菇 | 82 | 33 | 52 | 65 | 232 |
| | 银耳 | 1 | 0 | 0 | 4 | 5 |
| | 茶树菇 | 9 | 0 | 13 | 1 | 23 |
| | 牛肝菌 | 0 | 0 | 0 | 59 | 59 |
| | 真姬菇[b] | 0 | 2 | 0 | 15 | 17 |
| | 草菇 | 19 | 0 | 0 | 0 | 19 |
| 干制食用菌 | 香菇 | 35 | 64 | 0 | 109 | 208 |
| | 木耳 | 88 | 126 | 0 | 181 | 395 |
| | 银耳 | 35 | 15 | 0 | 39 | 89 |
| | 茶树菇 | 24 | 14 | 23 | 1 | 62 |
| | 牛肝菌 | 0 | 0 | 0 | 9 | 9 |
| 总计 | | 526 | 449 | 195 | 1095 | 2265 |

[a] 包括黑木耳及毛木耳；[b] 包括白玉菇及蟹味菇。

[a] *Auricularia auricula*-judae and *Auricularia polytricha* were included；[b] white beech mushroom and beech mushroom were included。

1.2　仪器与设备

750mL全玻璃蒸馏器、500mL碘量瓶、2mL酸式滴定管及50mL酸碱通用滴定管　上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.3　检测方法

根据风险评估项目要求，以GB/T 5009.34-2003《食品中亚硫酸盐的测定》中的第二法“蒸馏法”对食用菌中的二氧化硫残留量进行检测，即在密闭容器中对匀浆/粉碎的食用菌样品进行酸化并加热蒸馏，将释放出的二氧化硫通过乙酸铅溶液吸收，吸收后用浓酸酸化，再以碘标准溶液滴定，根据所消耗的碘标准溶液计算出所测食用菌样品的二氧化硫含量[22]。方法检出限（limit of detection, LOD）为3.0 mg/kg，对于未检出的样品统一赋值1/2 LOD[23, 24]，即1.5 mg/kg。现行检测标准方法GB/T 5009.34-2016《食品安全国家标准　食品中二氧化硫的测定》仅保留了蒸馏法，删除了第一法“盐酸副玫瑰苯胺法”，经比对后技术路线无实质性改变[25]。

1.4　风险评估方法

1.4.1 风险描述公式

应用风险商（hazard quotient, HQ）对食用菌中二氧化硫残留量进行风险描述，以二氧化硫每日允许摄入量（acceptable daily intake, ADI）为标准进行评价，通过接触人群的二氧化硫膳食暴露量与二氧化硫每日允许摄入量计算风险商HQ[26, 27]，以表征经食用菌途径摄入二氧化硫的风险大小，如公式（1）所示。当HQ<1 时，表示没有风险；当HQ>1 时，表明有风险，且数值越大，风险也越大。

$$HQ=\frac{\sum EED}{ADI}=\frac{\left(\sum_{i=1}^{2}C_i\times F_i\right)\times ABS\times EF\times ED}{BW\times AT\times ADI} \quad (1)$$

其中：$\sum EED$（espouse dose）为新鲜食用菌和干制食用菌摄入后的二氧化硫日暴露量之和，mg/(kg·d·bw)；$C_i$（exposure concentration）为新鲜或干制食用菌中二氧化硫的残留量，mg/kg；$F_i$（food ingestion ）为新鲜或干制食用菌的日摄入量，kg/d；$ABS$为肠胃对二氧化硫的吸收系数；$EF$为食用食用菌的暴露频率，天/年；$ED$为食用食用菌的暴露持续时间，年；$BW$为人类体重，kg；$AT$为拉平时间，天；$ADI$为每日允许摄入量mg/(kg·d·bw)。

1.4.2 风险评估数据来源

（1）食用菌中二氧化硫残留量C：将未检出样品赋值后，运用@risk5.7软件将食用菌中二氧化硫残留值进行分布拟合，函数曲线的拟合度运用卡方（Chi-Squared）、安德森-达林（Andrson-Darling）和科二莫戈罗夫-斯米尔诺夫（Kolmogorov-Smirnov）3 种统计检验方法进行检验，以最佳拟合分布为最终分布函数[28]。随机从不同品种或不同样品类型的食用菌二氧化硫残留量分布函数中抽取数值计算风险概率。

（2）食用菌日摄入量F及体重数据BW：引用邵祥龙等人的上海市居民食用菌消费量，由2009年上海市居民膳食消费量调查所得，如表2所示[29]。世界卫生组织（World Health Organization , WHO）和联合国粮农组织 （Food And Agriculture Organization, FAO）联合发起的全球环境监测规划-食品污染物监测计划（GEMS/food）最新发布的数据中19大类共62小类食品中未将食用菌单独列出[30]，国内外相关文献分别列出新鲜及干制食用菌消费量且最接近本研究执行时间（2012-2015年）的为邵祥龙等人的研究数据。孔雷等人研究显示收入越高的人群食用菌的消费量越大[31]，上海市居民平均收入水平居全国前列，其食用菌消费水平应不低于中国居民平均消费水平，基于风险最大原则，可作为食用菌膳食消费量的参考值。

**表2 上海市居民食用菌日消费量**

**Table 1 Daily consumption of edible fungi of ordinary resident in Shanghai**

| 人群 Classification of the crowd | 新鲜食用菌平均消费量 Average consumption of fresh edible fungi per day [g/(kg·bw)] | 干制食用菌平均消费量 Average consumption of dried edible fungi per day [g/(kg·bw)] |
|---|---|---|
| 未成年人 | 0.329 | 0.118 |
| 成年人 | 0.237 | 0.092 |

（3）二氧化硫肠道吸收系数ABS：二氧化硫易溶于水，可看成食用菌中的二氧化硫在肠道中可完全吸收，即ABS为1[32]。

（4）暴露频率EF及暴露持续时间ED：参照美国环境保护署(USEPA)风险分析手册中相关数据，EF为常数350天/年，终生持续暴露时间ED为70年[33]。

（5）拉平时间AT：为ED*365=25550天。

（6）二氧化硫每日允许摄入量ADI：采用联合FAO/WHO食品添加剂专家委员会(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)的数据，二氧化硫ADI值为0- 0.7 mg/(kg·d·bw)[34]。

1.5 数据分析

将10种新鲜食用菌及5种干制食用菌的二氧化硫残留量依品种进行汇总，分别由IBM SPSS Statistics 19软件通过单因素方差分析（one-way analysis of variance, one-way ANOVA）进行显著性分

析，分析方法为邓肯多重范围检验（Duncan’s multiple range tests），显著性水平为$p< 0.05$。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同食用菌中二氧化硫残留量分析

本研究对我国主要消费的10种共1502批次新鲜食用菌及5种763批次干制食用菌样品中二氧化硫残留状况进行了分析，对于未检出的样品统一赋值1.5 mg/kg（1/2 LOD），不同食用菌中二氧化硫残留结果如表3所示。结果显示， 10种共1502批次新鲜食用菌二氧化硫平均残留量为2.94 mg/kg，最大检出值为142.00 mg/kg（双孢蘑菇），低于GB 2760-2014规定的经表面熏蒸处理的鲜食用菌二氧化硫MRL值（400 mg/kg），无超标现象。其中新鲜草菇和银耳均未检出二氧化硫，其余8种新鲜食用菌二氧化硫平均残留量为1.71- 5.07 mg/kg，无显著差异($p< 0.05$)。5种763批次干制食用菌二氧化硫平均残留量为43.71 mg/kg，最大检出值为3380.00 mg/kg（银耳），部分高于GB 2760- 2014规定的干制食用菌中二氧化硫的MRL值（50 mg/kg），总体超标率为8.9%。其中干制银耳二氧化硫平均残留量显著（208.80 mg/kg）高于其他4种干制食用菌，其次是香菇（51.46 mg/kg），茶树菇、木耳、牛肝菌二氧化硫平均残留量无显著差异($p< 0.05$)。除牛肝菌外其余4种干制食用菌均存在超标情况，超标率由高至低为银耳（19.1%）、香菇（18.8%）、茶树菇（9.7%）、木耳（1.5%）。整体而言，干制食用菌二氧化硫残留及超标情况远超于新鲜食用菌，尤以香菇及银耳为甚。

徐为霞、吴连英等人的监测结果也显示笋干、干黄花菜、干竹笋、干银耳等干制蔬菜的二氧化硫超标率均在30%以上，是日常通过膳食摄入二氧化硫的重要来源[35, 36]。鲜银耳中未检出二氧化硫，干银耳的高二氧化硫残留可能主要源自烘干工艺，需持续关注并加强其残留监管力度。相关研究表明外源引入的亚硫酸盐或者二氧化硫并非香菇中二氧化硫的唯一来源，香菇的特征风味物质为多种挥发性含硫杂环化合物，这些化合物在干香菇中的总含量在200 mg/kg之上，甚至可高达4770 mg/kg，且显著高于鲜香菇中含量[37, 38]。此类含硫化合物在使用蒸馏法测定的过程中可部分转化为二氧化硫，从而使得测量值偏高，因此干香菇中二氧化硫的残留可能由内源代谢物产生，不一定是外源添加，应对香菇及其他含硫食品开发针对外源二氧化硫的测定方法。此外，GB2760-2014未直接规定新鲜食用菌中二氧化硫限量值，仅制定了经表面熏蒸处理的鲜食用菌二氧化硫MRL值为400 mg/kg，虽然按照此标准新鲜食用菌不存在超标状况，但是无法判断所采集的新鲜食用菌是否经由硫磺熏蒸，参照CAC（50 mg/kg）及日本（30 mg/kg）的限量值，木耳、平菇、双孢蘑菇及牛肝菌是存在一定超标情况的，不利于我国食用菌的出口贸易发展，应尽快制定更为精细的新鲜食用菌中二氧化硫的限量标准。

**表3 不同食用菌中二氧化硫残留量**

**Table 3 Concentrations of sulfur dioxide residue in different types of edible fungi**

| 样品类别 Sample category | 食用菌种类 Species of edible fungi | 样品数量 Sample quantity | $SO_2$残留量（mg/kg）Concentration of $SO_2$ residue | | | | 超标个数 Number of exceed standard | 超标率% Ratio of exceed standard |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 平均值±标准偏差 [a] Mean ± Standard deviation | 平均值95%置信区间 [b] 95% Confidence interval of mean | 中位数 Median | 最大值 Maximum value | | |
| 新鲜食用菌 | 香菇 | 293 | 3.32 ± 4.09* | 2.85 – 3.80 | 1.50 | 21.39 | 0 | 0.0 |
| | 木耳 | 101 | 5.07 ± 9.79* | 3.14 – 7.01 | 1.50 | 45.00 | 0 | 0.0 |
| | 平菇 | 376 | 2.78 ± 4.87* | 2.29 – 3.28 | 1.50 | 66.08 | 0 | 0.0 |
| | 双孢蘑菇 | 377 | 3.15 ± 9.04* | 2.24 -4.07 | 1.50 | 142.00 | 0 | 0.0 |
| | 金针菇 | 232 | 1.71 ± 1.10* | 1.57 – 1.85 | 1.50 | 12.20 | 0 | 0.0 |
| | 银耳 | 5 | 1.50 ± 0.00* | 1.50 -1.50 | 1.50 | 1.50 | 0 | 0.0 |
| | 茶树菇 | 23 | 3.55 ± 4.41* | 1.64 – 5.45 | 1.50 | 15.40 | 0 | 0.0 |
| | 牛肝菌 | 59 | 2.46 ± 5.23* | 1.09 – 3.82 | 1.50 | 34.60 | 0 | 0.0 |

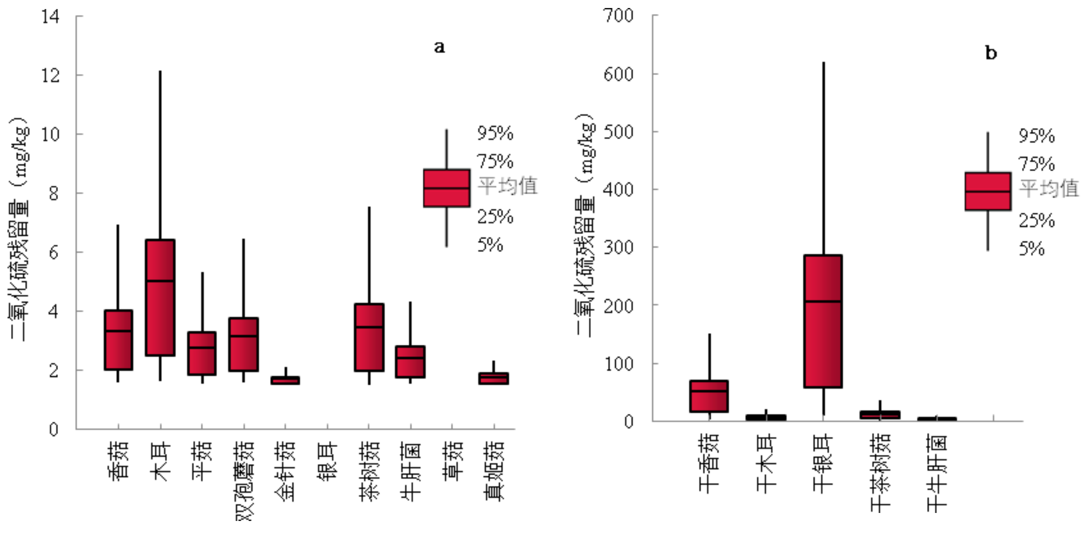
| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 草菇 | 19 | 1.50 ± 0.00* | 1.50 – 1.50 | 1.50 | 1.50 | 0 | 0.0 |
| | 真姬菇 | 17 | 1.79 ± 0.82* | 1.36 – 2.21 | 1.50 | 4.36 | 0 | 0.0 |
| | 总计 | 1502 | 2.94 ± 6.18 | 2.62 – 3.25 | 1.50 | 142.00 | 0 | 0.0 |
| 干制食用菌 | 香菇 | 208 | 51.46 ± 113.81[#] | 35.91- 67.02 | 8.17 | 642.00 | 39 | 18.8 |
| | 木耳 | 395 | 8.14 ± 16.22[#] | 6.53 – 9.74 | 1.50 | 167.56 | 6 | 1.5 |
| | 银耳 | 89 | 208.80 ± 597.13[##] | 83.02 – 334.59 | 1.50 | 3380.00 | 17 | 19.1 |
| | 茶树菇 | 62 | 13.10 ± 25.96[#] | 6.51 – 19.69 | 1.50 | 127.00 | 6 | 9.7 |
| | 牛肝菌 | 9 | 3.80 ± 6.90[#] | 1.50 – 9.10 | 1.50 | 22.20 | 0 | 0.0 |
| | 总计 | 763 | 43.71 ± 220.99 | 28.00 – 59.41 | 1.50 | 3380.00 | 68 | 8.9 |

[a] 同列相同符号的数据表示其相互之间无显著性差异（$p$< 0.05，n=样品数量），新鲜食用菌与干制食用菌分别比较；[b] 由平均值与标准偏差计算而得。

[a] Means with the same symbol are not significantly different between themselves ($p$ < 0.05), and fresh and dried edible fungi are compared separately; [b] It's calculated by mean and standard deviation.

2.2　不同食用菌中二氧化硫残留量模拟分布比较分析

表2显示各种食用菌二氧化硫残留值的标准偏差均极大，尤其干香菇、干木耳等极值较大的品种，由平均值计算而得的95%置信区间残留量与实际残留量分布偏差较大。本研究使用基于蒙特卡罗模拟技术的@Risk5.7软件，对这10种常见食用菌的二氧化硫残留量分布进行模拟（对于未检出的样品统一赋值1.5　mg/kg），每次模拟过程循环10000次，不同品种食用菌中二氧化硫的残留量分布如图1所示。模拟分布所得的各食用菌二氧化硫残留量多数符合指数分布，呈现低残留集中、存在部分极值的分布状态。图1.a显示新鲜食用菌中，木耳的二氧化硫残留量整体显著高于其他9种食用菌，金针菇、真姬菇、银耳、草菇二氧化硫残留量显著低于其他食用菌。图1.b显示干制食用菌中，银耳与木耳二氧化硫高残留现象突出，木耳、茶树菇及牛肝菌整体残留水平相对较低。各食用菌模拟平均残留量与实际平均残留量接近，残留量分布区间更接近真实分布状况。




**a. 新鲜食用菌；b.干制食用菌**

**图1 基于Monte Carlo模拟的不同品种食用菌二氧化硫残留量分布**

**a. fresh edible fungi; b. dried edible fungi**

**Fig. 1 Simulating distribution of sulfur dioxide residual quantity in varied edible fungi based on Monte Carlo simulation**

2.3　食用菌中二氧化硫膳食暴露风险评估

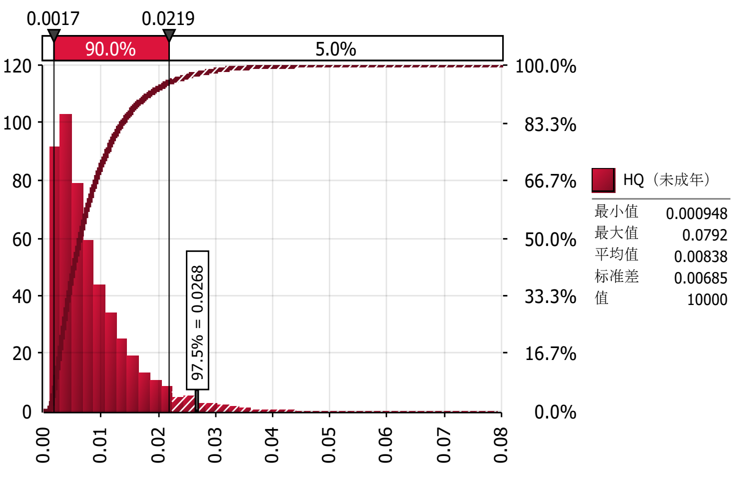
利用@Risk5.7软件对1502个新鲜食用菌及763个干制食用菌的二氧化硫残留量分布进行模拟，每次模拟过程循环10000次。模拟结果显示新鲜食用菌的二氧化硫残留量分布满足指数分布（Expon），

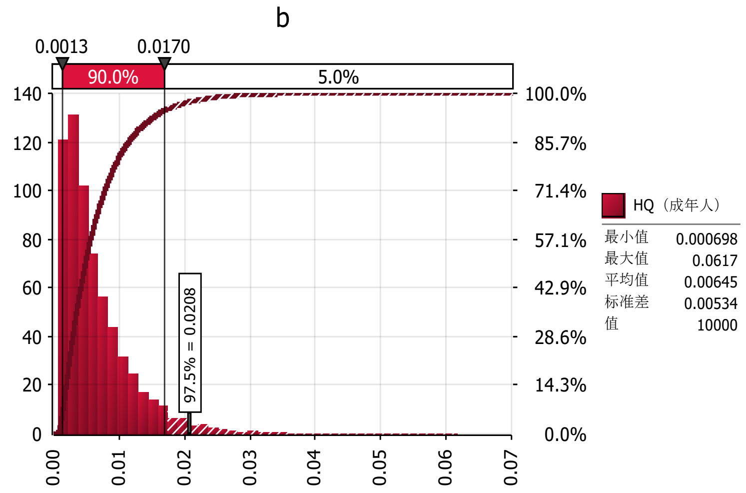
记为RiskExpon(1.4346,RiskShift(1.499))，平均残留量为2.93 mg/kg；干制食用菌的二氧化硫残留量分布满足指数分布（Expon），记为RiskExpon(42.206,RiskShift(1.4447))，平均残留量为43.64mg/kg。将二氧化硫残留量数据及其它相关暴露参数代入公式（1），通过@Risk5.7软件计算中国未成年及成年人经食用菌途径摄入二氧化硫的风险概率分布，每次模拟过程循环10000次，所得结果如图2所示。

中国未成年人群及成年人群经食用菌途径摄入二氧化硫的风险商平均值分别为0.0084及0.0064，97.5%位点的高暴露水平下风险商分别为0.0268及0.0208，未成年人群略高于成年人群，但均远小于1，不存在膳食暴露风险。徐为霞等人研究显示郑州市银耳风险商为5.34[36]，远高于本研究所得结果，主要是因为其评估所引用银耳日膳食消费量为蔬菜总体消费量（0.28 kg/ d），约为本研究引用数据中成人新鲜食用菌消费量的18倍，干制食用菌消费量的51倍，且其所监测银耳样品二氧化硫平均残留量约为本研究相应平均残留量的4倍，属于极端消费情况。本研究引用的消费数据虽然为2009年的调查结果，但是仍具有一定代表性。2002年后我国食用菌进口量一直远低于出口量，食用菌产出主要用于满足国内消费需求，2011年后产量增速放缓，至2014年食用菌总产量约为2009年的1.3倍[31]，假设我国普通居民食用菌日平均消费量随总产量等比增长，风险商增加1.3倍后最大值为0.0095，仍远低于1，通过食用菌摄入二氧化硫的风险仍然很低。

风险评估具有一定不确定性，在本研究中主要体现在4个方面：一是所引用食用菌平均消费量非全国居民膳食消费调查结果，膳食调查时间亦早于本研究进行阶段，且无具体食用菌膳食消费分布数据，无法评估不同地区、不同人群、不同品种及极端消费情况下的二氧化硫摄入风险；二是暴露频率、暴露时间等数据引用自美国环境保护署，且未考虑清洗、烹调等加工因子，缺乏中国人群的真实暴露信息；三是所用二氧化硫残留量检测方法无法区分内源含硫物质及外源添加含硫物，测定结果可能会偏高，从而导致评估风险商偏高；四是本研究仅以食用菌为单一的二氧化硫暴露途径，而居民日常还会通过摄入其他蔬菜、水果以及环境污染等多种途径接触二氧化硫，对居民整体的二氧化硫暴露风险评估仍存在一定局限性。今后的相关研究应加强膳食消费数据的调查及全膳食评估的综合评价。

a






a. 未成年人群；b. 成年人群

图2 普通居民经食用菌途径摄入二氧化硫的风险商概率分布

a. underage population; b. adult population

Fig. 2 Hazard quotient probability distribution of sulfur dioxide by dietary consumption of edible fungi to the general population

2.4　不同人群经新鲜食用菌及干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险比较分析

依据公式（1），利用@Risk5.7软件分别计算中国未成年及成年人群经新鲜食用菌及干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险概率分布，每次模拟过程循环10000次，所得结果如图3及表3所示。图3显示，约在10%位点后，普通居民经干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商各位点值均远高于新鲜食用菌，且对于两类食用菌未成年人群的二氧化硫膳食摄入风险商均略高于成年人。表4显示，未成年人群经新鲜食用菌及干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商平均值分别为0.0013及0.0070，高暴露百分位点下干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商高出新鲜食用一个数量级，可以看出经新鲜食用菌途径摄入二氧化硫的风险远低于干制食用菌。成年人群情况相似。本研究引用的膳食消费数据中居民新鲜食用菌摄入量约为干制食用菌的3倍，但是干制食用菌中二氧化硫残留量平均值约为新鲜食用菌的15倍，因此干制食用菌的高二氧化硫残留量决定了其为通过食用菌摄入二氧化硫的主要途径。

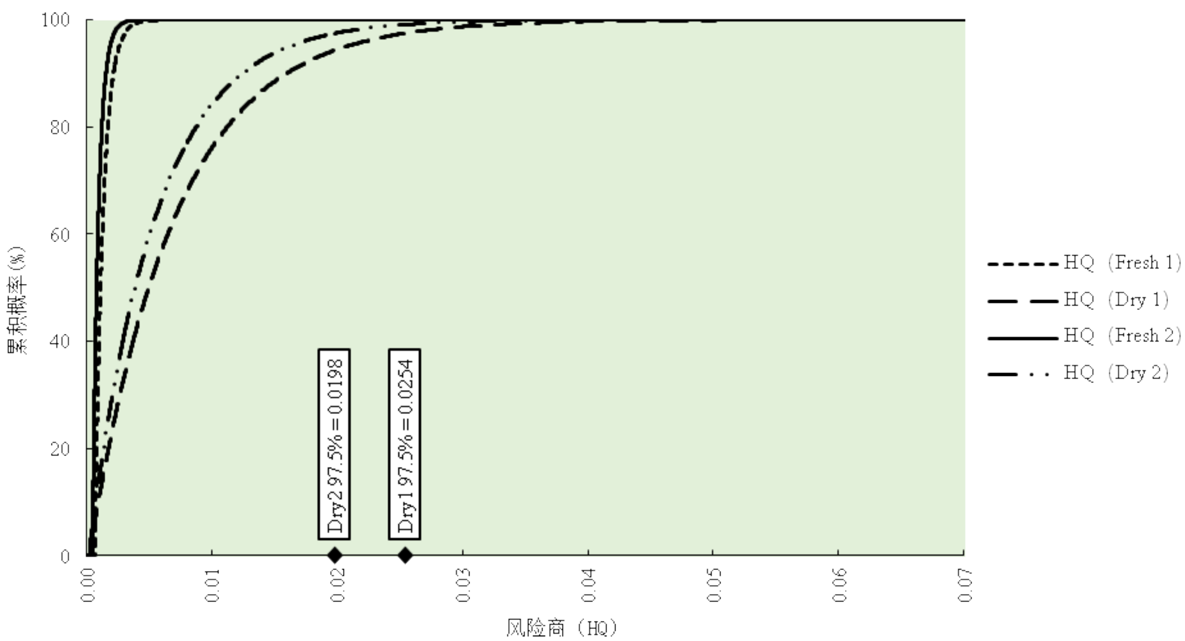



图3 不同人群经新鲜食用菌及干制食用菌摄入二氧化硫的风险比较

（Fresh 1为未成年人群新鲜食用菌二氧化硫摄入风险商；Fresh 2为成年人群新鲜食用菌二氧化硫摄入风险商；Dry 1为未成年人群干制食用菌二氧化硫摄入风险商；Dry 2为成年人群干制食用菌二氧化硫摄入风险商）

**Fig.3 Comparation of hazard quotient of sulfur dioxide by dietary consumption of fresh and dried edible fungi to different crowds**

(Fresh 1 represented the HQ of sulfur dioxide by dietary consumption of fresh edible fungi to the underage population; Fresh 2 represented the HQ of sulfur dioxide by dietary consumption of fresh edible fungi to the adult population; Dry 1 represented the HQ of sulfur dioxide by dietary consumption of dried edible fungi to the underage population; Dry 2 represented the HQ of sulfur dioxide by dietary consumption of dried edible fungi to the adult population)

**表4 不同人群经新鲜食用菌及干制食用菌摄入二氧化硫的风险商统计量摘要**

**Table 4 Summary statistic of hazard quotient of sulfur dioxide by dietary consumption of fresh and dried edible fungi to different crowds**

| 人群 Crowd classification | 食用菌类别 Sample category | 风险商 Hazard quotient | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 最小值 Minimum | 最大值 Maximum | 平均值 Mean | 标准差 Standard deviation | $P_{50}$ [a] $P_{50}$ | $P_{95}$ $P_{95}$ | $P_{97.5}$ $P_{97.5}$ |
| 未成年人 | 新鲜 | 0.0007 | 0.0073 | 0.0013 | 0.0006 | 0.0011 | 0.0026 | 0.0031 |
| | 干制 | 0.0002 | 0.0632 | 0.0070 | 0.0068 | 0.0050 | 0.0206 | 0.0254 |
| 成年人 | 新鲜 | 0.0005 | 0.0053 | 0..0010 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0019 | 0.0022 |
| | 干制 | 0.0002 | 0.0493 | 0.0055 | 0.0053 | 0.0039 | 0.0161 | 0.0198 |

[a] $P_{50}$为50百分位数，即把变量值按大小顺序排列，居于全部变量个数的50%位置的数值。$P_{95}$及$P_{97.5}$同理。

[a] $P_{50}$ represents the 50th percentile, namely the number arranged at 50th percentile of all variable order lowest to sort, similar to $P_{95}$ and $P_{97.5}$.

## 3. 结论

我国干制食用菌二氧化硫残留及超标情况远超于新鲜食用菌，新鲜及干制食用菌中二氧化硫平均残留量分别为2.94 mg/kg及43.70mg/kg，银耳、香菇、茶树菇等干制食用菌存在超标风险，银耳与香菇二氧化硫高残留现象较为突出，需持续关注。然而，中国普通居民经食用菌途径摄入二氧化硫的风险较低，且经新鲜食用菌途径摄入二氧化硫的风险显著低于干制食用菌，经新鲜及干制食用菌途径摄入二氧化硫的风险商在各百分位点均远低于1，最大值为0.0073。其中未成年人群经食用菌途径摄入二氧化硫的风险略高于成年人，但无显著差异。干制食用菌的高二氧化硫残留量决定了其为通过食用菌摄入二氧化硫的主要途径。研究结果为我国食用菌的质量安全管理提供了科学依据。

**参考文献：**

[ ] 孔雷，张良，胡文洪，等. 中国食用菌产业现状及预测[J]. 食用菌学报，2016，23(2)：104-109. DOI：10.16488/j.cnki.1005-9873.2016.02.020

[2] 吴素蕊，赵春艳，邰丽梅，等. 2012 年～2014 年我国食用菌生产区域产量和品种布局情况分析[J]. 中国食用菌, 2016, 35(4): 1-4. DOI: 10.13629/j.cnki.53-1054.2016.04.001

[3] 中国食用菌协会.中国食用菌协会关于印发全国食用菌 2016 年度产量、产值和出口统计调查结果的函[EB/OL]. (2017-10-24) [2019-8-14]. http://www.cefa.com.cn/2017/10/24/10250.html

[4] 中国食用菌协会. 2017 年度全国食用菌统计调查结果分析[EB/OL]. (2018-12-28) [2019-8-14]. http://www.cefa.com.cn/2018/12/27/10457.html

[5] XU Junchao, YUAN Houqun, ZENG Lintao, et al. Recent progress in michael addition-based fluorescent probes for sulfur dioxide and its derivatives[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(10): 1456-1464. DOI: org/10.1016/j.cclet.2018.08.012

[6] LI Xiujuan, YI Huilan, WANG Hong. Sulphur dioxide and arsenic affect male reproduction via interfering with spermatogenesis in mice[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,165: 164- 173. DOI: org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.109

[7] MORABET R. Effects of outdoor air pollution on human health [J]. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Available online 27 February 2019. DOI: org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11509-X

[8] Codex Committee on Food Additives. Codex general standard for food additives: Codex stan 192-1995[S]. Adopted in 1995 (Revision 2019): 245- 247. http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/list-standards/en/

[9] The Ministry of Health, Labour and Welfare. Japan's specifications and standards for food additives (Eighth edition) [S]. Adopted in 1960 (Revision 2007): 432- 442. https://www.ffcr.or.jp/en/tenka/japans-specifications/japans-specifications-and-standards-for-food-additives-eighth-edition.html

[ 0] ZHONG Zhixiong, LI Gongke, ZHU Binghui, et al. A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods[J]. Food Chemistry, 2012, 131(3): 1044–1050. DOI: org/10.1016/j.foodchem.2011.09.086

[ 1] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014:17-18, 57- 58.

[ 2] 平华, 王纪华, 马智宏, 等. 北京和河北地区食用菌质量安全状况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 478-483.

[ 3] 中国技术性贸易措施网. 出口预警数据查询[EB/OL]. (2018-12-31) [2019-8-14]. http://www.tbtsps.cn/page/tradez/Wdetainderecall.action

[ 4] 张亚飞. 蒙特卡罗模拟及其基本应用[J]. 电脑知识与技术 2013, 9(06): 1435-1437.

[ 5] 史涛. 蒙特卡罗粒子输运问题中的减方差方法研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.

[ 6] 白玉堃, 卢文喜, 李久辉. 卡尔曼滤波方法在地下水污染源反演中的应用[J]. 中国环境科学, 2019, 39(08): 3450-3456. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0410

[ 7] 梁义娟, 徐承龙, 马俊美. 多因子欧式期权定价的主成分蒙特卡罗加速方法[J]. 西南大学学报 (自然科学版), 2018,40(01): 88-97. DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2018.01.014

[ 8] 刘红冬. 基于蒙特卡罗算法的质子放疗独立剂量验证方法与系统研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.

[ 9] 王艳红, 安宇, 张敏, 等. 人参中二氧化硫残留分析与健康风险评估[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 214-219. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201524040

[20] PARK H W, YOON W B. A quantitative microbiological exposure assessment model for Bacillus cereus in pasteurized rice cakes using computational fluid dynamics and Monte Carlo simulation[J]. Food research international, 2019, Nov, 125: 108562. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108562.

[21] 段文佳, 周德庆, 张瑞玲. 基于蒙特卡罗的水产品中甲醛定量风险评估[J]. 中国农学通报, 2011, 27(23): 65-69.

[22] 中国国家标准化管理委员会. 食品中亚硫酸盐的测定: GB/T 5009.34-2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

[23] US EPA. Tolerance reassessment advisory committee. Regulating risk from undetected residues in food[R]. Washington DC, USA: Office of pesticide programs, Environmental Protection Agency,1998.

[24] GEMS/Food-WHO. Reliable evaluation of low-level contaminant of food, workshop in the frame of GEMS/Food-EURO[R]. Kulmbach, Germany: WHO, 1995: 26-27.

[25] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定: GB/T 5009.34-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[26] US EPA. Guidelines for Exposure Assessment, EPA/600/Z-92/001[R]. Washington DC, USA: Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, 1992.

[27] 钱永忠, 李耘. 农产品质量安全风险评估-原理、方法和应用［M］. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[28] 叶文慧, 张东杰. Monte Carlo 对大米为来源的镉膳食暴露风险评估的初步研究[J].中国酿造, 2008, 187(10): 52-54.

[29] 邵祥龙, 朱效宁, 成玉萍, 等. 上海市 6 区县食用菌中铅含量测定及暴露评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(6): 892-895.

[30] World Health Organization. GEMS/Food cluster diets- 2012. [EB/OL]. (2006) [2019-8-14]. https://extranet.who.int/sree/Reports?op=vs&path=/WHO_HQ_Reports/G7/PROD/EXT/GEMS_cluster_diets_2012&userid=G7_ro&password=inetsoft123

[31] 孔雷, 张良, 胡文洪, 等. 中国食用菌产业现状及预测[J]. 食用菌学报, 2016, 23(02): 104-109. DOI: 10.16488/j.cnki.1005-9873.2016.02.020

[32] 方志飞. 笋制品中二氧化硫的风险评估[D]. 海口: 海南大学, 2010.

[33] US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), vol.1. Human Health Evaluation Manual Supplemental Guidance: Standard Default Exposure Factors. OSWER Directive 9285.6-03[R]. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, Office of Emergency and Remedial Response,1991.

[34] The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Chemical risks and JECFA: SULFUR DIOXIDE. [EB/OL]. (2006)

[2019-8-14]. http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/jecfa_additives/docs/Monograph1/Additive-448.pdf

[35] 吴莲英. 建瓯市 106 份食品中二氧化硫残留量检测结果分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2006, 12(3): 55.

[36] 徐为霞, 郭智广, 王毅红, 等. 蔬菜中二氧化硫残留结果的调查与风险评估[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(15): 6892- 6893, 6896.

[37] LI Wen, WANG Jinbin, CHEN Wanchao, et al. Analysis of volatile compounds of *Lentinula edodes* grown in different culture substrate formulations[J]. Food Research International, 2019, 125, 108517. DOI: org/10.1016/j.foodres.2019.108517

[38] LIE Xu, FANG Xiangjun, WU Weijie, et al. Effects of high-temperature pre-drying on the quality of air-dried shiitake mushrooms *(Lentinula edodes*)[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 406-413. DOI: org/10.1016/j.foodchem.2019.01.179