

花生油中黄曲霉毒素脱除技术研究进展

都晓慧¹ 许家磊²

(1 临沭县市场监督管理综合执法大队 山东省临沭县 276700 2 山东福瑞达生物科技有限公司 山东省临沭县 276700)

摘要: 黄曲霉毒素对动物具有严重的急性毒性和人类严重的慢性毒性。花生是最易发生黄曲霉菌污染的粮食作物之一, 并严重危害以花生为主要生产原材料的花生油质量。因此, 本章重点围绕花生油的黄曲霉毒素脱除方法展开了探讨, 期望能够给有关研究人员一些借鉴。

关键词: 花生油; 黄曲霉毒素; 脱除技术

引言

花生作为一种易受霉菌感染的农作物, 当受到黄曲霉菌感染后形成的黄曲霉毒素, 是一类致肝癌毒素, 有着较强的毒性。目前, 已经确认的黄曲霉毒素品种约有二百余种, 国家对粮油产品中黄曲霉毒素的浓度管理也相当严格, 花生油的黄曲霉毒素浓度不能高于 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$, 其进出口贸易要求也是不能超过 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。然而, 新榨的花生油中黄曲霉毒素浓度过高, 达不到规定的食用要求和出口要求, 这就需要对花生油中黄曲霉毒素进行脱除。

一、黄曲霉毒素的污染途径

花生油中存在的黄曲霉毒素源自花生本身, 花生遭受黄曲霉毒素感染的途径主要有三个方面, 具体而言: (1) 花生栽培时受到感染。花生在收获前黄曲霉菌的感染源是土壤, 土壤中含有的黄曲霉菌能够感染花生的花、果。在灭虫、除草、施肥等栽培过程、地下害虫危害、收获前干旱等因素, 都会提高花生荚果感染黄曲霉菌的概率。(2) 花生在收获、晾晒过程中受到感染。倘若使用不正确的方式收获花生荚果, 这将会导致大量荚果发生破损, 同时这也会大大提高了传染黄曲霉菌的可能性。同时, 荚果采收后或晾晒时间长也是传染黄曲霉毒素的关键环节, 有文献研究表明当荚果本身含水量达到百分之十二至百分之三十时, 感染黄曲霉毒素的几率比较大, 且感染时间较长, 同时感染浓度也相对较高。(3) 花生在贮存后容易被污染。贮存过程中, 花生对黄曲霉毒素水平也有很重要的影响, 花生荚果在进贮后倘若破碎、残烂的情况增多, 黄曲霉菌的基数也就更大。在进贮后荚果很容易发生返潮的情况, 倘若含水量超过百分之九, 将会增加黄曲霉毒素的感染几率。当贮藏环境的实际温度高于二十摄氏度时, 会提高黄曲霉菌的生长效率, 其污染黄曲霉毒素的风险也将相应提高。而且, 荚果在贮存对害虫的影响也会扩大传播黄曲霉菌的途径, 贮存期限过长会削弱花生对黄曲霉毒素的抗性。

二、黄曲霉毒素的危害

黄曲霉毒素是一类毒性很高的化合物, 目前已知曲霉中毒素最高的一种, 其毒性是信石毒六十多倍。黄曲霉毒素对细胞有毒害作用, 还能诱发肝癌等恶性肿瘤黄曲霉毒素进入人体后主要在肝细胞的内质网微粒和功能氧化酶的协同作用下进行代谢, 所以代谢后产生毒性比黄曲霉毒素更严重, 甚至还比化学农药的中毒更严重。其中, 黄曲霉毒素 B₁ 危险性最大。如果机体长时间或大量的服用黄曲霉毒素 B₁, 则可引起慢性中毒, 同时引起, 肝损伤, 转氨酶增高, 肝纤维病变和肝纤维组织的增生。长期服用黄曲霉毒素后, 会持续损害肝脏, 从而引起肝癌。

三、花生油中黄曲霉毒素的脱除技术

倘若花生被霉菌污染后产生黄曲霉毒素, 需通过有效加工进行脱毒后方能用于食品生产与饲料生产中。目前, 常用的黄曲霉毒素脱除技术以下几种:

(一) 物理脱除技术

对霉菌毒素进行处理时, 通常会使用温热盐水浸泡法处理易溶于水的霉菌毒素, 有着一定的经济安全性, 但黄曲霉毒素不易溶于水, 同时对热比较稳定, 使用水洗法的脱除效果不够理想。在花生中通过添加水化铝硅酸钠钙、沸石、膨润土、高

活性碳材料等能够吸收大量的黄曲霉毒素, 或者达到完全不含有黄曲霉毒素饲料的标准。黄达明、林琳、林克龙等研究指出, 加热可以减少花生中黄曲霉毒素的水平, 并随着加热温度和加热时间的增加, 毒素减少量也增加; 黄曲霉毒素减少速率与样品最初被污染的水平有关^[1]。另外, 还可以使用辐照法, 利用紫外光与 γ 射线进行照射, 紫外光线照射较为常用。对于黄曲霉毒素的脱除原理是经过紫外光线的照射, 黄曲霉毒素中的 B₁ 因子会吸收光能, 部分光能被激发荧光所消耗, 剩余的光能会让毒素因子出现光化学变化, 其荧光性消失不见的同时, 毒性也随之消失。紫外线照射法的脱毒率高达百分之九十七, 其效果较为显著, 但会影响花生油中的营养物质, 所以该技术亟待发展。此外, 还采用等离子体法处理的黄曲霉毒素 B₁ 型溶剂, 以黄曲霉毒素分解利用率为主要参数, 200w 的能量、80s 的停留时间和 3cm 极距温度条件下, 黄曲霉毒素中的 AFB₁ 降解作用率高达百分之五十。

(二) 化学脱除技术

氢氧化钠溶液可以对黄曲霉毒素进行快速水解, 进行反应后产生邻位香豆素钠盐, 所产生的钠盐可以溶于水, 通过水洗法加以脱除。使用浓度为百分之一的氢氧化钠水溶液对含有黄曲霉毒素的花生处理一天, 能够将毒素从开始的 $85 \mu\text{g}/\text{kg}$ 降低至 $28 \mu\text{g}/\text{kg}$, 使用一份受到黄曲霉毒素污染的饲料, 两份浓度为百分之一的氢氧化钠水溶液进行浸泡, 经过一至两个小时的煮沸后方可使用。使用氢氧化钠溶液能够对大部分黄曲霉毒素进行破坏, 让花生油中的黄曲霉毒素降低到可食用标准以下, 然而这种方法的弊端在于会除去花生油所含有的香味, 对花生油的品质造成影响。另外, 还可以在花生油中加入定量的抗氧化剂, 可以起到有效抑制黄曲霉毒素中 B₁ 的致肝癌作用。

四、花生油中黄曲霉毒素脱除技术实验研究

(一) 实验材料

1. 原料、试剂

从市场中选取五个批次的花生原料, 三个批次的花生油; 市面销售的食品级氢氧化钠, 加入适量纯净水溶液中配置成 pH 酸碱度为 8 至 9 的碱液, 膨润土的主要成分是蒙脱石, 呈弱碱性。

2. 实验

2.1 使用碱液对花生原料进行处理

将购买的花生原料使用分样器平均分为基本等量的两份, 将一份花生加入百分之八的纯净水搅拌均匀作为对照品, 另一份加入百分之八的碱液搅拌均匀作为实验品, 将两份样品放入砂锅中炒至 170 度, 待冷却至 120 度时放入液压榨油机中进行压榨, 花生毛油进行过滤后测量黄曲霉毒素 B₁ 的含量。

2.2 使用物理吸附法脱除花生油中黄曲霉毒素

取五百克花生油, 加花生油质量百分之零点五的水搅拌四十分钟后, 在是把度放置四小时后过滤, 得对照样品, 测定对照样品中的黄曲霉毒素 B₁ 的含量。取五百克花生油, 加花生油质量百分之零点五的膨润土搅拌四十分钟后, 在十八度放置四小时后过滤, 得试验样品, 测定样品中的黄曲霉毒素 B₁ 的含量。

2.3 过氧化值影响实验

对照品与实验品，分别使用九百毫升的塑料瓶盛满封盖，放置室外见光处露天存放，以便加速其氧化过程，定期检测花生油的过氧化值。取样后，要重新封盖，保持良好的密封性。

2.4 酸值影响实验

选取酸值不同的花生油进行实验，使用九百毫升的塑料瓶盛满封盖，放置室外见光处露天存放，定期检测花生油的酸值，取样后，要重新封盖，保持良好的密封性。对于膨润土的用量为花生油的百分之一与百分之二。

3. 结果

3.1 碱液对花生油中黄曲霉毒素含量的影响

使用五批次花生原料展开实验，观察碱液对花生油中黄曲霉毒素含量的脱除效果。结果显示碱液处理花生原料对降低花生油中的黄曲霉毒素 B1 含量有比较明显的影响。毒素含量最高的样品中从 10.4 μg/kg 降低到 4.5 μg/kg。试验中测定了各油样的生化指数，与对照组样品比较碱液处理的花生原料对花生油酸值、过氧化值和含皂率均无显著变化。风味研究结果表明，碱液处理对炒香略有促进作用。以碱液去除黄曲霉毒素的主要作用机制为，由于黄曲霉毒素的内脂环在酸的影响下分解并断开，所以没有毒性。这些反应都是可逆的，在强酸条件下细胞内脂环就会重新结合从而使黄曲霉毒素的高毒性。因为碱液处理方法是需要将大量的碱液与花生等漫画原料搅拌，使得在实际制作中的使用上麻烦许多。

3.2 膨润土对黄曲霉毒素的脱除效果以及对花生风味的影响

使用三批次花生原料展开实验，观察膨润土对黄曲霉毒素的脱除效果以及对花生风味的影响。结果显示膨润土作为吸附剂用于花生油中能明显降低黄曲霉毒素 B1 的含量，百分之五的膨润土可以使花生油中的黄曲霉毒素 B1 含量从最高的 12.5 μg/kg 降低到 1 μg/kg 以内，且对花生油的香味无明显影响（如表 1 所示）。花生油在生产过程中要特别考虑保存其香味成分，花生油的香味成分有较多的极性成分，大量用膨润土的花生油会降低其香气，但却不会产生不愉快的味道。膨润土，是指一类以蒙脱石为主体矿物的黏土岩石。蒙脱石，是一种含水的层状富锂混层硅酸盐铝硅酸盐矿物。膨润土有高电负性、较大的比表面积和阳离子交换容量大等优异的特点，且吸收特性很强。因为膨润土的硅氧分子具有很好的亲水性，容易和黄曲霉毒素中的极性基团结合，而同时对空气中花生油中芳香物质也有良好的吸收效果。

表 1——膨润土对黄曲霉毒素的脱除效果以及对花生风味的影响

项目	黄曲霉毒素含量	风味
1 号对照品	1.8	正常
1 号实验品	0.2	正常
2 号对照品	5.2	正常
2 号实验品	0.4	正常
3 号对照品	12.6	正常
3 号实验品	0.3	正常

3.3 膨润土对花生油的过氧化值影响

实验结果显示，膨润土对花生油的过氧化值无不良影响。经过三个月的贮藏实验中，对照品和观察品的过氧化值变化趋势是一致的。（如下图 1 所示）

3.4 膨润土对花生油的酸值影响

膨润土因其很好地化学稳定性和很大的比表面积，对花生油中的游离脂肪酸也有良好的吸收效果。膨润土由于对花生油酸值的降低产生影响，因此在工业上具有很大的使用价值（如下图 2 所示）。

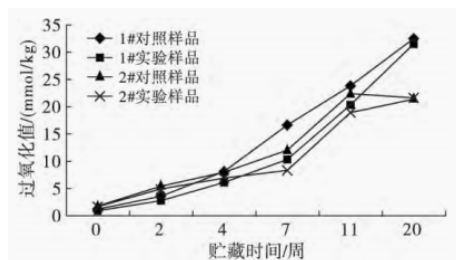


图 1——膨润土对花生油的过氧化值影响

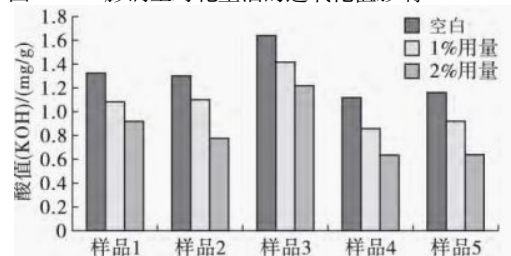


图 2——膨润土对花生油的酸值影响

4. 结论

碱液化处理的花生原料，对花生油中黄曲霉毒素有良好的脱除作用。黄曲霉毒素在花生中的位置既可能在外表，也可能在里面，当碱液用在处理花生中的黄曲霉毒素之后，其脱除效果受渗透时间的影响。另外碱液的使用量较大，要与大量花生拌匀，工艺上实现的难度较大。以膨润土作为吸附剂脱除花生油中黄曲霉毒素有明显的效果，对其在贮藏期间过氧化值的变化无不良影响，对酸值有一定的降低作用。膨润土对花生油的香味成分也有一定的吸附，但不会带来异味，控制膨润土在生产过程中的用量，不会对花生油的风味造成明显的影响。膨润土应用在花生油的清油工艺中，可以通过搅拌、过滤比较容易实现，脱除黄曲霉毒素的效果稳定。物理吸附法作为控制花生油中黄曲霉毒素的有效手段，在工业化生产中有良好的应用前景。

结束语

总而言之，如何减少食品中黄曲霉毒素的污染、在加工过程中去除黄曲霉毒素是一个全球性难题。为了保证花生油中黄曲霉毒素的含量不超标，生产出优质花生油，应从控制花生的生长及贮藏环境，减少花生感染黄曲霉毒素的机会开始；在制油之前对花生米进行严格的精选，进一步降低原料带人的黄曲霉毒素量；在制油过程中采用紫外光降解和碱炼等方法有效去除黄曲霉毒素，确保花生油的品质和安全。

参考文献：

[1]黄达明,林琳,林克龙.加热对减少花生中黄曲霉毒素水平的作用.中国油脂,2018,31(7):51-53.
 [2]董晓娜.等离子体法降解残留农药及黄曲霉毒素的研究.青岛农业大学硕士学位论文.2017.62019.
 [3]孙思远.蒙脱土有机改性及对花生油中黄曲霉毒素 B₁ 吸附研究[D].山东农业大学,2017.
 [4]马文文.有机改性蒙脱土吸附脱除花生油中黄曲霉毒素 B₁ 及其安全性评价[D].山东农业大学,2016.
 [5]汪昆立,黄俊圻,张海龙,湛刚,胡勇杰,李冰,龚任,齐玉堂,张维农.响应面优化组氨酸改性蒙脱土脱除黄曲霉毒素的研究[J/OL].中国油脂:1-10[2023-03-07].
 都晓慧,女,汉族,1989-04,山东安丘人,临沭县市场监督管理局综合执法大队,工程师职称,科员,研究生学历,硕士学位,研究方向:食品卫生监督。
 许家磊,男,汉族,1988-04,山东莒南人,山东福瑞达生物科技有限公司,农艺师职称,职员,研究生学历,硕士学位,研究方向:微生物及其代谢产物在农业领域的研究及应用。