

## 油脂安全

## 不同制油工艺及去除红衣对花生黄曲霉毒素的影响

张东,李秀娟,李晓宁,薛雅琳,王雅朦,郭咪咪,朱琳

(国家粮食局科学研究院,北京 100037)

**摘要:**研究不同制油工艺对花生黄曲霉毒素迁移的影响以及去除红衣对花生黄曲霉毒素削减的影响。结果表明:采用溶剂浸提法制取花生油时,约3%的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>(AFB<sub>1</sub>)和黄曲霉毒素 B<sub>2</sub>(AFB<sub>2</sub>)迁移至油中,而剩下的97%迁移至粕中;采用水酶法制取花生油过程中,约10%的 AFB<sub>1</sub>、0.1%的 AFB<sub>2</sub>迁移至油中,AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>分别有69.25%、77.70%迁移至液相中;采用压榨法制取花生油时,AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>有约10%迁移至油中,剩下的约90%迁移至饼中;当花生仁中黄曲霉毒素含量较低时,去除红衣对其削减率影响较大;而当黄曲霉毒素含量较高时,去除红衣对其削减率影响较小。

**关键词:**花生;制油工艺;黄曲霉毒素;迁移;红衣

**中图分类号:**TS209;TS229

**文献标识码:**A

**文章编号:**1003-7969(2018)11-0069-04

### Effects of different oil extraction processes and removing peanut red skin on aflatoxin in peanut

ZHANG Dong, LI Xiujuan, LI Xiaoning, XUE Yalin, WANG Yameng, GUO Mimi, ZHU Lin

(Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The effects of different oil extraction processes on the migration of aflatoxin and aflatoxin removal by removing peanut red skin were studied. The results showed that by solvent extraction, about 3% of AFB<sub>1</sub> and AFB<sub>2</sub> migrated into the oil, and the remaining 97% moved to the meal. About 10% AFB<sub>1</sub> and 0.1% AFB<sub>2</sub> migrated to the oil during aqueous enzymatic extraction, and 69.25% AFB<sub>1</sub> and 77.70% AFB<sub>2</sub> migrated to the liquid phase. About 10% AFB<sub>1</sub> and AFB<sub>2</sub> migrated to the oil, and the remaining 90% moved to the cake when peanut was pressed. The removal of peanut red skin had a great influence on the aflatoxin reduction rate when aflatoxin content in peanut was lower, while the removal of peanut red skin had little effect on the aflatoxin reduction rate when aflatoxin content was higher.

**Key words:** peanut; oil extraction process; aflatoxin; migration; red skin

花生是我国三大主要油料之一,近几年产量在1 600万~1 800万t之间<sup>[1]</sup>。花生中含有丰富的脂肪,仁中脂肪含量高达49%~54%,花生油中含有80%的不饱和脂肪酸和20%的饱和脂肪酸。但花生易被黄曲霉毒素污染,黄曲霉毒素是由黄曲霉和

寄生曲霉等产生的有毒次生代谢产物,严重影响人类健康。大量临床研究表明,人类肝癌的发病率与黄曲霉毒素的暴露量之间存在显著相关性。同时,黄曲霉毒素具有致畸、致突变的作用<sup>[2-4]</sup>。1993年WHO癌症研究组织将黄曲霉毒素划定为I类致癌物质,是自然界毒性最强的三大致癌物质之一。

利用花生仁制取油脂时,黄曲霉毒素会迁移进入毛油及饼(粕)中,影响油脂和饼(粕)的安全性。虽然目前油脂和饼(粕)中黄曲霉毒素降解的方法较多,如物理法<sup>[5-6]</sup>、化学法<sup>[7-10]</sup>以及生物法<sup>[11-13]</sup>,但由于这些方法对于原料缺乏选择性,

收稿日期:2018-02-27;修回日期:2018-07-24

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFD0401403-3)

作者简介:张东(1982),男,副研究员,硕士,主要从事油脂品质及安全技术研究工作(E-mail)zd@chinagrains.org。

通信作者:薛雅琳,教授级高级工程师(E-mail)xyl@chinagrains.org。

因此本研究重点从原料出发,根据原料中黄曲霉毒素含量水平的不同选择合适的油脂制取方式,从源头把关,减少油和饼(粕)中的黄曲霉毒素含量。本文以黄曲霉毒素含量不同的花生仁为原料,研究溶剂浸提法、水酶法以及压榨法制取花生油时黄曲霉毒素的迁移规律,了解原料与花生油和花生饼(粕)中黄曲霉毒素含量的关系,研究去除红衣对黄曲霉毒素削减的作用,为花生适宜性加工提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

黄曲霉污染花生仁:中国农业科学院油料作物研究所李培武研究员团队提供。用于研究黄曲霉毒素迁移的花生仁中 AFB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>2</sub> 含量见表 1。

黄曲霉毒素混合对照品:中国食品药品检定研究院;Alcalase 2.4L 碱性蛋白酶、Neutrase 0.8L 中性蛋白酶:诺维信技术有限公司;甲醇,色谱级;石油醚(30~60℃),分析纯。

AB304-S 型电子天平:瑞士梅特勒-托利多公司;1260 型液相色谱仪配荧光检测器:美国安捷伦公司;光化学柱后衍生器:美国 AURA 公司;FW135 型中药粉碎机;榨油机:山东金胜粮油实业有限公司;65 型三辊研磨仪;KQ5200DE 超声波清洗器;800S 型高速均质器:美国 Waring 公司;TD5A 型离心机;黄曲霉毒素亲和柱。

表 1 黄曲霉污染花生仁中 AFB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>2</sub> 含量

| 样品   | 含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |                  |
|------|--------------------------------|------------------|
|      | AFB <sub>1</sub>               | AFB <sub>2</sub> |
| 样品 1 | 34.15                          | 5.60             |
| 样品 2 | 44.19                          | 7.63             |
| 样品 3 | 61.32                          | 8.69             |
| 样品 4 | 83.99                          | 15.20            |
| 样品 5 | 101.87                         | 19.17            |

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 溶剂浸提法制油

花生仁经中药粉碎机粉碎后,过 1.0 mm 圆孔筛,混合均匀后称取 50 g 置于 250 mL 锥形瓶中,加

入 200 mL 石油醚(30~60℃)超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 10 min,上清液转移至圆底烧瓶中,再加入 100 mL 石油醚重复上述操作步骤,合并上清液,45℃下旋蒸至无溶剂滴下,得到花生油。收集花生粕,置于通风橱中自然挥发,备用。

#### 1.2.2 水酶法制油

花生仁经中药粉碎机粉碎后,经三辊研磨仪研磨,称取 100 g,料液比 1:4、pH 8.5、60℃条件下混匀,加入 2.5% 碱性蛋白酶酶解 2 h,调节 pH 至 7.0,加入 2.0% 中性蛋白酶酶解 2 h,95℃下加热 5 min 灭酶,4 000 r/min 离心 10 min,得到游离油、液相、残渣三相。

#### 1.2.3 压榨法制油

花生仁置于烘箱中,130℃加热 1~2 h,至出现烤香味,趁热粉碎后快速放入榨油机中压榨。分别收集花生油和饼。

#### 1.2.4 黄曲霉毒素测定

样品的提取、净化以及液相色谱分析参考 GB 5009.22—2016《食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定》第三法 高效液相色谱-柱后衍生法。

提取:花生及花生饼(粕)粉碎后过 2 mm 孔径试验筛,混匀;花生油混匀后直接称样。准确称取 20 g 样品于高速均质器中,然后加入 100 mL 甲醇-水溶液(70:30)、5 g NaCl,均质 3 min,过玻璃纤维滤纸后取上清液备用。

净化:稀释上清液后,取 10 mL 该溶液过黄曲霉毒素亲和柱,20 mL 水淋洗后,用 1 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液,上机分析。

液相色谱条件:采用 Eclipse C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5  $\mu\text{m}$ );柱温 35℃;进样量 10  $\mu\text{L}$ ;流动相为水-甲醇(55:45),流速为 1.2 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂浸提法制油对黄曲霉毒素迁移的影响

考察了溶剂浸提法制油对花生仁中 AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub> 迁移的影响,结果见表 2。

表 2 AFB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>2</sub> 在油和粕中的质量占比(溶剂浸提法制油)

| 样品   | AFB <sub>1</sub> 质量占比/% |              | AFB <sub>2</sub> 质量占比/% |              |
|------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|      | 油                       | 粕            | 油                       | 粕            |
| 样品 1 | 5.97 ± 0.18             | 94.03 ± 6.22 | 4.29 ± 0.41             | 95.71 ± 6.22 |
| 样品 2 | 1.59 ± 0.22             | 98.41 ± 6.87 | 2.14 ± 0.25             | 97.86 ± 4.11 |
| 样品 3 | 2.30 ± 0.22             | 97.70 ± 5.98 | 3.15 ± 0.33             | 96.85 ± 5.76 |
| 样品 4 | 2.87 ± 0.21             | 97.13 ± 7.05 | 3.95 ± 0.44             | 96.05 ± 8.17 |
| 样品 5 | 3.31 ± 0.30             | 96.69 ± 6.36 | 4.45 ± 0.30             | 95.55 ± 5.33 |

注:结果为“平均值 ± SD”。下同。

由表2可以看出,5个样品中,AFB<sub>1</sub>迁移至油中的质量占比为1.59%~5.97%,平均值3.21%,有94.03%~98.41%迁移至粕中,平均值96.79%;AFB<sub>2</sub>迁移至油中的质量占比在2.14%~4.45%之间,平均值3.60%,有95.55%~97.86%迁移至粕中,平均值96.40%。我国对AFB<sub>2</sub>未做限量要求,而对于AFB<sub>1</sub>,要求花生油中含量不超过20 μg/kg,花生粕中含量不超过50 μg/kg。以花生仁平均出

油率40%计算,花生仁中AFB<sub>1</sub>含量低于249 μg/kg时,花生油符合国家标准要求,但此时粕中AFB<sub>1</sub>的含量已达到400 μg/kg,严重超标。要使粕中AFB<sub>1</sub>含量符合国家标准时,花生仁中其含量不应超过30 μg/kg。

## 2.2 水酶法制油对黄曲霉毒素迁移的影响

考察了水酶法制油对花生仁中AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>迁移的影响,结果见表3。

表3 AFB<sub>1</sub>和AFB<sub>2</sub>在油和粕中的质量占比(水酶法制油)

| 样品  | AFB <sub>1</sub> 质量占比/% |              | AFB <sub>2</sub> 质量占比/% |              |
|-----|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|     | 油                       | 粕            | 油                       | 粕            |
| 样品1 | 9.64 ± 0.45             | 25.60 ± 1.77 | 0.06 ± 0.00             | 26.92 ± 2.61 |
| 样品2 | 8.95 ± 0.37             | 15.81 ± 1.31 | 0.06 ± 0.00             | 16.99 ± 0.89 |
| 样品3 | 10.64 ± 0.91            | 18.79 ± 0.91 | 0.07 ± 0.00             | 21.05 ± 1.53 |
| 样品4 | 13.71 ± 0.22            | 24.55 ± 1.36 | 0.11 ± 0.00             | 28.49 ± 1.74 |
| 样品5 | 9.83 ± 0.62             | 16.17 ± 1.14 | 0.07 ± 0.00             | 17.73 ± 0.99 |

由表3可以看出,5个样品中,AFB<sub>1</sub>迁移至油中的质量占比为8.95%~13.71%,平均值10.56%,有15.81%~25.60%迁移至粕中,平均值20.19%;AFB<sub>2</sub>迁移至油中的质量占比在0.06%~0.11%之间,平均值0.07%,迁移至粕中的质量占比为16.99%~28.49%,平均值22.23%。采用水酶法制取花生油时,AFB<sub>2</sub>有77.70%迁移至液相中,而AFB<sub>1</sub>亦有69.25%迁移

至液相中,这说明采用该工艺可有效去除花生仁中黄曲霉毒素。以花生仁平均出油率40%计算,要使花生油符合国家标准限量要求,花生仁中AFB<sub>1</sub>含量不应超过76 μg/kg,而此时粕(干基)中含量约为26 μg/kg。

## 2.3 压榨法制油对黄曲霉毒素迁移的影响

考察了压榨法制油对花生仁中AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>迁移的影响,结果见表4。

表4 AFB<sub>1</sub>和AFB<sub>2</sub>在油和饼中的质量占比(压榨法制油)

| 样品  | AFB <sub>1</sub> 质量占比/% |              | AFB <sub>2</sub> 质量占比/% |              |
|-----|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
|     | 油                       | 粕            | 油                       | 粕            |
| 样品1 | 9.67 ± 0.77             | 90.33 ± 2.37 | 8.71 ± 0.56             | 91.29 ± 2.17 |
| 样品2 | 11.98 ± 1.02            | 88.02 ± 4.54 | 12.04 ± 1.11            | 87.96 ± 1.22 |
| 样品3 | 10.14 ± 0.62            | 89.86 ± 3.17 | 10.16 ± 0.96            | 89.84 ± 2.74 |
| 样品4 | 10.23 ± 1.21            | 89.77 ± 2.83 | 10.50 ± 0.99            | 89.50 ± 3.89 |
| 样品5 | 11.53 ± 0.88            | 88.47 ± 3.35 | 10.88 ± 1.48            | 89.12 ± 1.98 |

由表4可以看出,5个样品中,AFB<sub>1</sub>迁移至油中的质量占比为9.67%~11.98%,平均值10.71%,有88.02%~90.33%迁移至饼中,平均值89.29%;AFB<sub>2</sub>迁移情况与AFB<sub>1</sub>类似,迁移至油中的质量占比在8.71%~12.04%之间,平均值10.46%,迁移至饼中的质量占比为87.96%~91.29%,平均值89.54%。以花生仁平均出油率40%计算,要使花生油符合国家标准限量要求,花生仁中AFB<sub>1</sub>含量不应超过75 μg/kg,而此时饼中含量超过110 μg/kg。

## 2.4 去除红衣对花生仁黄曲霉毒素削减的影响

选取了3个样品花生仁,分别测定去除红衣前后AFB<sub>1</sub>和AFB<sub>2</sub>含量,结果见图1~图3。

由图1可以看出,当花生仁中AFB<sub>1</sub>含量为5.53 μg/kg、AFB<sub>2</sub>含量为0.18 μg/kg时,去除红衣后不含黄曲霉毒素,黄曲霉毒素削减率为100%。

由图2可以看出,当花生仁中AFB<sub>1</sub>含量为25.13 μg/kg、AFB<sub>2</sub>含量为3.50 μg/kg时,去除红衣后AFB<sub>1</sub>和AFB<sub>2</sub>含量分别为6.01、1.50 μg/kg,黄曲霉毒素削减率分别为76.08%和57.14%。由图3可以看出,当花生仁中AFB<sub>1</sub>含量为1266.52 μg/kg、AFB<sub>2</sub>含量为142.77 μg/kg时,去除红衣后AFB<sub>1</sub>和AFB<sub>2</sub>含量分别为808.67、115.74 μg/kg,黄曲霉毒素削减率分别为36.15%和18.93%。说明当花生仁中黄曲霉毒素含量较低时,去除红衣对削减率影响较大;而当黄曲霉毒素含量较高时,去除红衣对削减率影响较小。这是因为当黄曲霉毒素含量较高时,黄曲霉或寄生曲霉已污染到花生子叶,仅去除红衣对黄曲霉毒素削减作用不大。当黄曲霉毒素含量较高时(>1000 μg/kg),花生仁的外观发生明显的变化,此时可采取色选的方法去除受霉菌污染的花生仁。

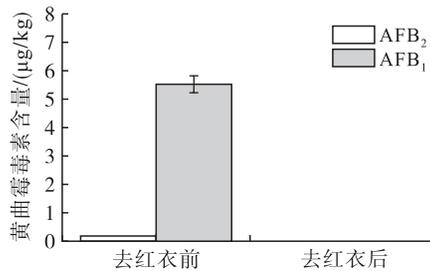


图1 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品6)

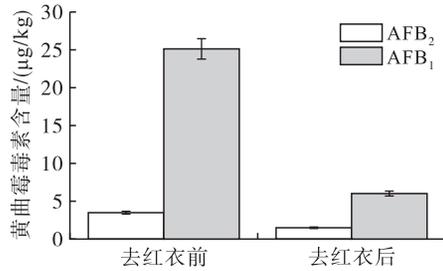


图2 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品7)

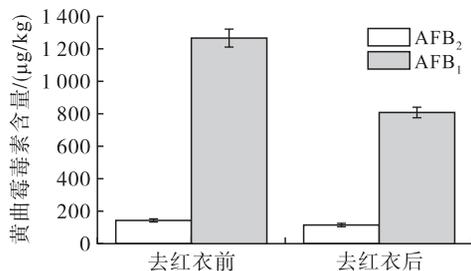


图3 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品8)

### 3 结论

采用溶剂浸提法、水酶法和压榨法分别制取花生油,研究花生仁中黄曲霉毒素的迁移规律。采用溶剂浸提法制油时,黄曲霉毒素迁移至油中的量最少,仅约3%;而采用水酶法和压榨法制油时,迁移至油中的 AFB<sub>1</sub> 的量相当,约10%;压榨法制油时,AFB<sub>2</sub> 迁移至油中的量也约为10%。值得一提的是,采用水酶法制油过程中,仅有约0.1%的 AFB<sub>2</sub> 迁移至油中,而69.25%的 AFB<sub>1</sub>、77.70%的 AFB<sub>2</sub> 迁移至液相中。当花生仁中黄曲霉毒素含量较低

时,去除红衣对其削减率影响较大;而当黄曲霉毒素含量较高时,去除红衣对其削减率影响较小。因此,可根据花生以及对油和饼(粕)中黄曲霉毒素含量要求不同而选择不同的加工方式。

### 参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国食用植物油加工业的现状与发展趋势[J]. 粮油食品科技, 2017, 25(3):4-9.
- [2] MASSEY T E, STEWART R K, DANIELS J M, et al. Biochemical and molecular aspects of mammalian susceptibility to aflatoxin B<sub>1</sub> carcinogenicity[J]. Proc Soc Exp Biol Med, 1995, 208(3):213-227.
- [3] 劳文艳, 林素珍. 黄曲霉毒素对食品的污染及危害[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2011, 25(1):64-69.
- [4] IYS R. Aflatoxin in food and feed: occurrence, legislation and inactivation by physical methods[J]. Food Chem, 1997, 59(1):57-67.
- [5] 翁晓辉, 王敏, 杜红方. 霉菌毒素的危害及其降解方法简述[J]. 饲料广角, 2015(20):31-33.
- [6] 刘睿杰. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 在不同介质中紫外降解机理及安全性评价[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2011.
- [7] 张芳. 真菌毒素臭氧降解及其他脱毒方法研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.
- [8] 张春华, 张森, 黄蔚霞. 花生油中黄曲霉毒素脱除技术研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(7):62-64.
- [9] 赵国斌. 氨气熏蒸法降解花生中的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>[J]. 食品研究与开发, 2014(3):111-113.
- [10] 常晓娇, 王峻, 孙长坡, 等. 二氧化氯对几种主要真菌毒素的降解效果研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(9):113-118.
- [11] 戴军. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 降解酶产生菌的筛选及发酵制备酶制剂的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2015.
- [12] 韩愈杰. 黄曲霉拮抗菌株的分离筛选及对黄曲霉毒素的降解效果[D]. 河北 保定: 河北农业大学, 2015.
- [13] 李俊霞, 梁志宏, 关舒, 等. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 降解菌株的筛选及鉴定[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5):1459-1463.
- [14] 徐广海, 陈钊, 舒朝霞, 等. YZYXD 型低温冷榨榨油机的开发[J]. 中国油脂, 2007, 32(11):66-67.
- [15] AKIYAMA Y, HORI K, TAKAHASHI T, et al. Free radical scavenging activities of  $\gamma$ -oryzanol constituents[J]. Food Sci Technol Res, 2005, 11:295-297.
- [16] TERIGAR B G, BALASUBRAMANIAN S, SABLIOV C M, et al. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: from laboratory - to pilot - scale[J]. J Food Eng, 2011, 104:208-217.
- [17] AMARASINGHE B M W P K, KUMARASIRI M P M, GANGODAVILAGE N C. Effect of method of stabilization on aqueous extraction of rice bran oil[J]. Food Bioprod Process, 2009, 87(2):108-114.
- [18] 高瑀珑, 唐瑞丽, 袁先雯, 等. 植物甾醇在大豆油储藏过程中抗氧化作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(11):76-80.
- [19] 张敬尧, 张东杰. 天然抗氧化剂在大豆油脂中抗氧化活性的研究[J]. 中国酿造, 2009(3):24-26.
- [20] 吕飞, 许宙, 程云辉. 米糠蛋白提取及其应用进展[J]. 食品与机械, 2015, 30(3):234-238.
- [21] 周中凯, 张惠媛, 刘志伦. 富 $\gamma$ -氨基丁酸米糠调节高脂饮食大鼠糖脂代谢的效果评价[J]. 食品科技, 2017, 42(1):188-191.
- [22] WNAG J, SHIMADA M, NAQAOKA S. Identification of the active protein in rice bran protein having an inhibitory activity of cholesterol micellar solubility[J]. Biosci Biotech Biochem, 2017(1):1216-1219.

(上接第44页)