

臭氧降解花生中黄曲霉毒素的设备及应用

山长坡, 刁恩杰, 王宇晓, 董海洲*

(山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安 271018)

摘 要: 为了高效降解花生中黄曲霉毒素, 研制了一套臭氧降解黄曲霉毒素的设备。以人为污染的花生为试验材料, 利用此设备研究了臭氧处理时间及其相对湿度对花生脱毒效果的影响。研究表明: 臭氧能有效降解花生中的黄曲霉毒素, 且臭氧处理时间和相对湿度显著影响其降解效果 ($P < 0.05$)。在臭氧浓度 89 mg/L、流速 1 L/min、搅拌速度 70 r/min 条件下, 黄曲霉毒素的较佳降解工艺为: 臭氧相对湿度 50%, 处理时间 30 min。在此条件下, 花生中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的含量分别从 87.53、21.99、9.71 和 4.38 $\mu\text{g/kg}$ 降低到 15.23、8.31、2.81 和 2.11 $\mu\text{g/kg}$, 降解率分别为 82.6%、62.2%、71.1%和 51.8%。研究结果可为花生贮藏和加工企业降低花生中的黄曲霉毒素、确保花生食用安全性提供技术参考。

关键词: 臭氧, 脱毒, 黄曲霉毒素, 花生, 设备, 降解率

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.21.034

中图分类号: TS210.3; TS210.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-21-0243-05

山长坡, 刁恩杰, 王宇晓, 等. 臭氧降解花生中黄曲霉毒素的设备及应用[J]. 农业工程学报, 2012, 28(21): 243—247.

Shan Changpo, Diao Enjie, Wang Yuxiao, et al. Equipment and application for ozone degradation of aflatoxins in contaminated peanuts[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(21): 243—247. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

花生受黄曲霉毒素的污染是世界性的问题, 是花生出口和消费所面临的最大和最主要的风险^[1]。黄曲霉毒素是由黄曲霉或寄生曲霉产生的次生代谢产物, 主要以 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 4 种形式存在^[2-3], 具有致癌、致畸、致突变作用^[4-5]。花生是最容易污染黄曲霉毒素的主要农产品之一, 可在农田、加工、储运等环节污染曲霉并产生毒素。目前, 中国花生污染黄曲霉毒素非常严重, 在花生主产区中, 长江流域黄曲霉毒素污染最严重。王君和刘秀梅^[6]对中国长江中下游地区 8 个省市花生污染调查发现, 花生中黄曲霉毒素检出率为 24.24%, 平均质量分数为 80.27 $\mu\text{g/kg}$, 最高为 437.09 $\mu\text{g/kg}$, 大大超出中国国家限量标准 20 $\mu\text{g/kg}$ 。丁小霞^[7]在 2009 和 2010 年调查结果显示, 全国花生中黄曲霉毒素 B₁ 和总黄曲霉毒素平均污染率分别为 6.82 和 40.34 $\mu\text{g/kg}$, 最大值分别为 743.41 和 5271.41 $\mu\text{g/kg}$ 。高秀芬等^[8]调查

了吉林、湖北、四川、广东和广西等地区的花生黄曲霉毒素污染情况, 4 种黄曲霉毒素平均质量分数 91.74 $\mu\text{g/kg}$, AFB₁ 检出率 58.38%以上, 平均质量分数达到 77.77 $\mu\text{g/kg}$ 。花生一旦受到黄曲霉及其毒素的污染就会造成大面积减产, 给生产国和出口国造成巨大的经济损失^[9], 同时严重威胁着人类和动物的健康。因此, 黄曲霉毒素污染已成为制约中国花生消费安全和产业发展的重大风险隐患。在花生的生产、贮藏、加工、运输及销售过程中, 必须建立高效的黄曲霉毒素脱除技术, 特别是在贮藏环节, 对保障花生及其加工品的消费安全, 促进出口贸易, 增加农民收入等都具有重要的意义。

自从 1960 年发现黄曲霉毒素以来, 科学工作者便对黄曲霉毒素的降解进行了大量的研究。到目前为止, 脱除黄曲霉毒素的主要方法可概括为物理法、化学法和生物法 3 大类^[10-12]。化学法由于其脱毒效率高、设备简单、投资少、容易操作、能实现工业化、规模化、连续化应用, 所以在农产品储藏和加工中得到了广泛应用。其中臭氧由于其强氧化性、脱毒效果好、无污染等优点而在国外得到了广泛的研究^[13-18]。中国在臭氧降解黄曲霉毒素的技术研究还较少。本文在研究臭氧降解花生中黄曲霉毒素的基础上, 设计了一套利用臭氧降解黄曲霉毒素的设备, 并对设备的应用效果进行了研究。

收稿日期: 2012-02-04 修订日期: 2012-10-22

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203037)

作者简介: 山长坡(1987—), 男, 主要从事粮油食品安全与质量控制研究。泰安 山东农业大学食品科学与工程学院, 271018。

Email: scp1988@126.com

*通信作者: 董海洲(1957—), 男, 教授, 主要从事粮油食品加工方面的研究。泰安 山东农业大学食品科学与工程学院, 271018。

Email: haizhoudong@126.com

1 臭氧降解黄曲霉毒素设备

1.1 总体结构

臭氧降解黄曲霉毒素设备采用耐腐蚀、耐氧化的不锈钢材料制造。总体结构（见图 1）包括：1）臭氧发生器；2）臭氧运输系统：包括运输管道、气泵；3）臭氧浓度、湿度调节系统：包括流量计（调节分流比）和加湿器；4）花生脱毒罐：包括圆锥形罐和搅拌装置；5）残余臭氧热解器。

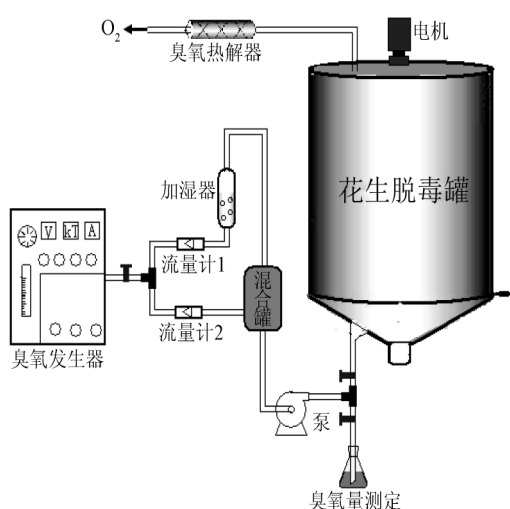


图 1 花生臭氧脱毒装置示意图

Fig.1 Ozonolysis system for aflatoxins in peanuts

1.2 臭氧发生器

选用上海康久环保科技有限公司研发制造的ARD-S50型臭氧发生器（空气源）：利用高压放电原理产生臭氧，其中臭氧产生量通过调节臭氧发生器上的空气流量计、电压和电流来实现。出口处臭氧浓度可通过调节进气量和电流大小来调节，臭氧最大额定产量为50 g/h。

1.3 臭氧运输系统

输送管道采用防氧化的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料（ABS）管材粘接而成。气体压力泵：选用北京中诺远东科技公司生产的GAJ1-C2型不锈钢耐腐蚀压力泵，气体流量5 L/min。

1.4 臭氧浓度与相对湿度调节

臭氧浓度可通过调节臭氧发生器上的流量计和电压、电流来实现，其浓度测定采用碘量法^[19]。臭氧相对湿度（RH）可通过分流比来调节^[20]：其原理是将臭氧发生器产生的臭氧气体分2路，一路通过水层（加湿器）后与另一路干气体混合，从而产生一定相对湿度的气体。相对湿度的大小通过调节流量计1和2来实现。一般把通入加湿器的气体流量与气体总流量的比值称为“分流比”，在相同压力下，气体的分流比与相对湿度

基本一致^[20]，所以本试验利用分流比来计算臭氧气体的相对湿度。

1.5 花生脱毒罐

目前，国内还没有专门用于花生中黄曲霉毒素的臭氧脱毒罐。本试验设计的臭氧脱毒容器包括花生进口和出口、臭氧进口和出口、搅拌装置、臭氧分布板及出料控制开关（见图2）。搅拌电机功率0.25 kW，搅拌速度60~100 r/min。根据预先实验，最佳搅拌速度为70 r/min，高于70 r/min会导致部分花生皮破损脱落，低于70 r/min则相对延长臭氧处理时间。搅拌涡轮均匀分布于罐体内，臭氧处理时，要不断搅拌，使花生时刻处于疏松状态，从而使花生与臭氧充分均匀的接触，提高降解效率。

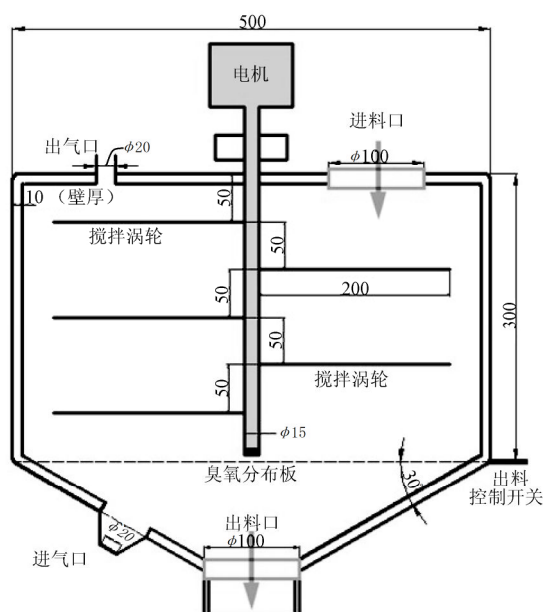


图 2 花生脱毒系统结构图

Fig.2 Structure of detoxification system for peanuts

1.6 残余臭氧热解器

臭氧具有刺激性气味，长时间吸入对人体产生一定的危害，所以残余的臭氧需要经过分解处理才能排入空气中。利用臭氧在温度70℃以上发生热分解的原理，在花生脱毒罐出气口后面增加一个电加热系统，使其温度达到80℃以上，臭氧气体从中间通过时受热分解产生氧气。其结构尺寸见图3。

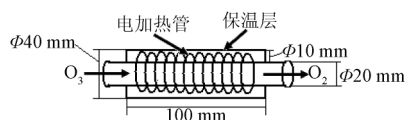


图 3 臭氧热解系统结构图

Fig.3 Structure of thermo-decomposition system of ozone

2 处理工艺试验的材料与方法

2.1 试验材料

带红衣的花生仁（品种：大白沙）购自泰安市当地农贸市场，水分质量分数为 8.2%，黄曲霉毒素低于 20 μg/kg。黄曲霉毒素 B₁（AFB₁）、黄曲霉毒素 B₂（AFB₂）、黄曲霉毒素 G₁（AFG₁）和黄曲霉毒素 G₂（AFG₂）标准品（购自上海生物工程有限公司）先用少量甲醇溶解，然后用适量蒸馏水配制标准混合溶液：AFB₁ 和 AFG₁ 的浓度为 0.40 mg/L，AFB₂ 和 AFG₂ 的浓度为 0.20 mg/L。

取 500 mL 的上述黄曲霉毒素混合标准溶液，利用喷壶均匀喷洒于 10 kg 花生仁表面，并不断搅拌，污染后的花生仁立即放于鼓风干燥箱内，于 30 ℃下鼓风干燥至水分质量分数约 8.5%左右，AFB₁ 和 AFG₁ 的含量约 20 μg/kg，AFB₂ 和 AFG₂ 的含量约 10 μg/kg。将处理好的样品用聚乙烯袋密封包装，放于 10℃左右的恒温库中避光保存备用。

2.2 试验方法

臭氧气体由臭氧发生器（ARD-S50型，购自上海康久公司）产生，臭氧浓度、相对湿度、臭氧流量、脱毒罐转速可调。应用时可根据处理物料的具体情况对臭氧的湿度和处理时间进行调节以达到较好的处理效果。参照文献[13-18]所用臭氧浓度和处理时间以及预先的试验结果，调节臭氧发生器

空气流量计和电流大小，使其每小时产生大约 5 g 臭氧，此时臭氧浓度为 89 mg/L，臭氧流量为 1 L/min。具体的试验条件见表 1。

表 1 花生处理条件

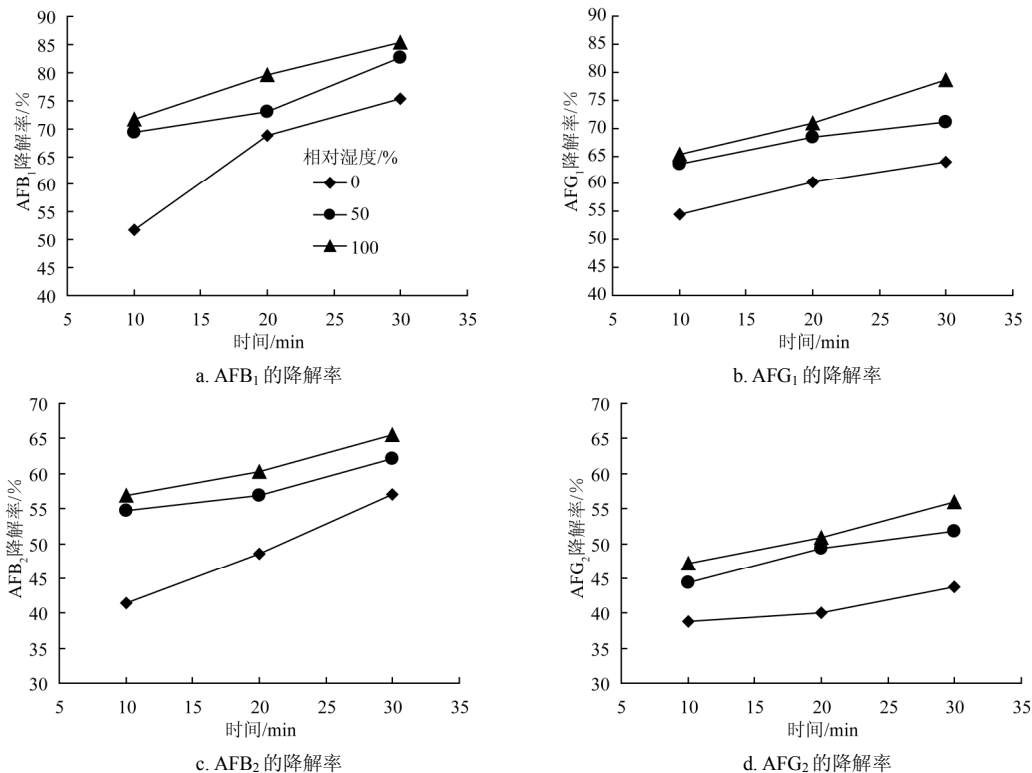
花生处理条件	设定值
臭氧浓度/(mg·L ⁻¹)	89±1
臭氧流量/(L·min ⁻¹)	1
处理温度/℃	室温
搅拌速度/(r·min ⁻¹)	70
臭氧相对湿度/%	0、50、100
处理时间/min	10、20、30
臭氧热分解温度/℃	80±2
花生处理量/(kg·次 ⁻¹)	10
分析取样量/(g·次 ⁻¹)	5

处理后的花生立即利用 HPLC 法^[21]测定 AFB₁、AFB₂、AFG₁ 和 AFG₂ 的含量，并按照公式（1）计算黄曲霉毒素的降解率，每个处理样品测定 3 次，取其平均值做为最终测定结果。

$$\text{黄曲霉毒素降解率} = \frac{\text{处理前毒素量} - \text{处理后毒素量}}{\text{处理前毒素量}} \times 100\% \quad (1)$$

3 结果与分析

花生经过臭氧处理后黄曲霉毒素降解情况见图 4。



注：AFB₁、AFG₁、AFB₂ 和 AFG₂ 分别为黄曲霉毒素 B₁、G₁、B₂ 和 G₂；搅拌速度 70 r/min，臭氧流速 1 L/min。

图 4 花生臭氧处理后黄曲霉毒素的降解率

Fig.4 Degradation rates of aflatoxins in peanuts after ozone treatment

总的来看, 臭氧处理能显著降低花生中的黄曲霉毒素, 且 AFB₁ 和 AFG₁ 的降解效果好于 AFB₂ 和 AFG₂。这是由于 AFB₁ 和 AFG₁ 末端呋喃环 C₈-C₉ 位上含有一个双键, 臭氧作为强氧化剂, 容易通过亲电子攻击 C₈-C₉ 位上的双键, 从而快速氧化分解 AFB₁ 和 AFG₁^[22]。随着臭氧处理时间和相对湿度的增加, 黄曲霉毒素的降解率都在增加。

对于 AFB₁ 来说 (见图 4a), 在臭氧相对湿度为 0 (干燥气体)、处理 10 min 后, AFB₁ 从初始的 20.3 μg/kg 降低到 9.8 μg/kg, 降解率为 51.7%, 处理 30 min 后, AFB₁ 降低到 5.0 μg/kg, 降解率提高到 75.4%。随着臭氧相对湿度的增加, AFB₁ 的降解率随之增加。花生处理 30 min 后, 臭氧相对湿度在 0、50% 和 100% 时, AFB₁ 的降解率分别为 75.4%、82.6% 和 85.3%, 这说明相对湿度对臭氧降解黄曲霉毒素的效果有显著的影响 ($P < 0.05$)。对于 AFG₁ 来说 (见图 4b), 在臭氧相对湿度为 100%、处理 30 min 后, AFG₁ 由最初的 19.7 μg/kg 降解到 4.2 μg/kg, 最大降解率达到 78.7%。

对于 AFB₂ 和 AFG₂ 降解效果来说, 与 AFB₁ 和 AFG₁ 具有相同的趋势 (见图 4c 和 4d)。花生处理时间为 30 min, 臭氧相对湿度为 0 时, AFB₂ 和 AFG₂ 降解率分别为 57.1% 和 43.7%; 在臭氧相对湿度为 50% 时, AFB₂ 和 AFG₂ 降解率分别达到 62.2% 和 51.8%; 当臭氧相对湿度达到 100% 时, AFB₂ 和 AFG₂ 降解率分别达到 65.5% 和 55.9%。

试验结果表明, 臭氧能够有效降解花生中的黄曲霉毒素, 增加臭氧气体的相对湿度和处理时间都能显著增强臭氧对黄曲霉毒素的降解效果。但是臭氧相对湿度太大会增加花生的水分含量, 必须对处理后的花生进行干燥才能进行贮藏或进一步的加工。考虑到处理成本以及黄曲霉毒素的降解效果, 选择臭氧相对湿度为 50%、处理时间为 30 min 的降解工艺较适宜 (见图 4)。在此条件下, 花生中的黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的含量分别从 87.53、21.99、9.71 和 4.38 μg/kg 降低到 15.23、8.31、2.81 和 2.11 μg/kg, 降解率分别为 82.6%、62.2%、71.1% 和 51.8%。当花生仁污染严重时, 应增加臭氧处理时间; 花生仁污染轻微时, 适当地减少臭氧处理时间。

本试验中所用臭氧浓度 (89 mg/L) 显著高于已报道的文献中所用浓度 (10~50 mg/L), 但比文献中所用时间 (一般在 2~96 h) 明显缩短^[12-18], 因此可以显著提高花生的处理效率, 降低生产成本。

4 结论与讨论

1) 试验结果表明, 设计的臭氧处理设备能够

显著降低花生中的黄曲霉毒素。室温下, 在臭氧浓度 89 mg/L, 臭氧流速为 1 L/min, 搅拌速度 70 r/min 条件下, 较佳的降解条件为臭氧相对湿度 50%, 处理时间 30 min。此时, 花生中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的降解率分别为 82.6%、62.2%、71.1% 和 51.8%。

2) 与 AFB₂ 和 AFG₂ 降解率相比, 在同一臭氧处理条件下, AFB₁ 和 AFG₁ 的臭氧降解率高, 且臭氧相对湿度的升高会增加其降解效果。

臭氧已被世界公认为比较安全的食品级化学试剂, 并被广泛应用于食品行业。但是臭氧降解黄曲霉毒素的机理还不完全清楚, 其降解产物的安全性还需要进一步去研究。

[参 考 文 献]

- [1] 段淑芬, 胡文广, 戴良香. 花生黄曲霉毒素国家标准与绿色贸易壁垒[J]. 中国农学通报, 2006, 22(6): 95—98.
Duan Shufen, Hu Wenguang, Dai Liangxiang. The national standards for peanut aflatoxin and the technical barriers in international trade[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2006, 22(6): 95—98. (in Chinese with English abstract)
- [2] Pitt J I, Tomaska L. Are mycotoxins a health hazard in Australia[J]. Food Australia, 2001, 53(12): 545—559.
- [3] Arrus K, Blank G, Abramson D, et al. Aflatoxin production by *Aspergillus flavus* in Brazil nuts[J]. Journal of Stored Products Research, 2005, 41(5): 513—527.
- [4] Liu Yan, Wu Felicia. Global Burden of Aflatoxin-induced Hepatocellular Carcinoma: A Risk Assessment[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(6): 818—824.
- [5] Wild C P, Gong Y Y. Mycotoxins and human disease: a largely ignored global health issue[J]. Carcinogenesis, 2010, 31(1): 71—82.
- [6] 王君, 刘秀梅. 部分市售食品中总黄曲霉毒素污染的监测结果[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(1): 33—37.
Wang Jun, Liu Xiumei. Surveillance on contamination of total aflatoxins in corn, peanut, rice, walnut and pine nut in several areas in China[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2006, 40(1): 33—37. (in Chinese with English abstract)
- [7] 丁小霞. 中国产后花生黄曲霉毒素污染与风险评估方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院油料作物研究所, 2011.
Ding Xiaoxia. Study on Post-harvest Peanut Aflatoxins Contamination and Risk Assessment in China[D]. Oil Crops Research Institute of China Agricultural Science Research Institute, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [8] 高秀芬, 荫士安, 计融. 中国部分地区花生中 4 种黄

- 曲霉毒素污染调查[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(5): 541—542.
- Gao Xiufen, Yin Shian, Ji Rong. Contamination of aflatoxins in peanuts from some regions in China[J]. Chinese Journal of Public Health, 2011, 27(5): 541—542. (in Chinese with English abstract)
- [9] Nichols T E. Economic impact of aflatoxin in corn. In: Diener U L, Asquith R L, Dickens J.W. Aflatoxin and Aspergillus flavus in corn[M]. Southern Cooperative Series Bulletin 279, Auburn University, 1983, 67—71.
- [10] 刘罗发, 黄德娟, 黄德超, 等. 食品中黄曲霉毒素及理化脱毒措施研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8): 4756—4757.
- Liu Luofa, Huang Dejuan, Huang Dechao, et al. Research progress of aflatoxin in foods and its physicochemical detoxification[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2011, 39(8): 4756—4757. (in Chinese with English abstract)
- [11] 李培武, 张道宏, 杨扬, 等. 粮油制品中黄曲霉毒素脱毒研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(2): 315—319.
- Li Peiwu, Zhang Daohong, Yang Yang, et al. A review of the detoxification of aflatoxins in cereal and oilseeds products[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2010, 32(2): 315—319. (in Chinese with English abstract)
- [12] Samarajeewa U, Sen A C, Cohen M D, et al. Detoxification of aflatoxins in foods and feeds by physical and chemical methods[J]. Journal of Food Protection, 1990, 53(6): 489—501.
- [13] Proctor A D, Ahmedna M, Kumar J V, et al. Degradation of aflatoxins in peanut kernels/flour by gaseous ozonation and mild heat treatment[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(8): 786—793.
- [14] Prudente A D, King J M. Efficacy and safety evaluation of ozonation to degrade aflatoxin in corn[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(8): 2866—2872.
- [15] Raila A, Lugauskas A, Steponavičius D, et al. Application of ozone for reduction of mycological infection in wheat grain[J]. Annals of Agricultural and Environmental Medicine, 2006, 13(2): 287—294.
- [16] Wang S, Liu H, Lin J, et al. Can ozone fumigation effectively reduce aflatoxin B₁ and other mycotoxins contamination on stored grain? [C]//10th International Working Conference on Stored Product protection[J]. Julius-Kühn-Archiv, 2010(425): 582—588.
- [17] Zorlügenç B, Zorlügenç F K, Öztekin S, et al. The influence of gaseous ozone and ozonated water on microbial flora and degradation of aflatoxin B₁ in dried figs[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(12): 3593—3597.
- [18] Akbas M Y, Ozdemir M. Effect of different ozone treatments on aflatoxin degradation and physicochemical properties of pistachios[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006(86): 2099—2104.
- [19] CJ/T 3028.2-94, 臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量[S].
- [20] 杨建新, 任锡洪, 蔡成章, 等. 应用气体分流法控制气体的相对湿度[J]. 粮食储藏, 1981, 3: 46—48.
- Yang Jianxin, Ren Xihong, Cai Chengzhang, et al. Control relative humidity of gas using split ratio[J]. Grain Storage, 1981(3): 46—48. (in Chinese with English abstract)
- [21] Ghali R, Belouaer I, Hdiri S, et al. Simultaneous HPLC determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ in Tunisian sorghum and pistachios[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(7/8): 751—755.
- [22] McKenzie, K S. Degradation and detoxification of common chemical contaminants of food and water using ozone generated by electrolysis[D]. Texas : Texas A and M University, 1997.

Equipment and application for ozone degradation of aflatoxins in contaminated peanuts

Shan Changpo, Diao Enjie, Wang Yuxiao, Dong Haizhou

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

Abstract: In order to effectively degrade aflatoxins in peanuts, an equipment for detoxifying aflatoxins by ozone was designed. The effects of ozone treatment time and relative humidity on detoxification of aflatoxins in artificially contaminated peanuts were studied by using the designed equipment. The results showed that aflatoxins in peanuts could be degraded effectively by ozone, and exposure time and relative humidity of ozone could influence their degradation efficiency obviously ($P < 0.05$). The better conditions for degrading aflatoxins in peanuts were that the relative humidity of ozone was 50% and the exposure time was 30 minutes at the ozone concentration 89 mg/L, flow rate of ozone 1 L/min, and stirring speed 70 r/min. Under the conditions, the contents of aflatoxin B₁, B₂, G₁ and G₂ in peanuts were decomposed from 87.53、21.99、9.71 and 4.38 $\mu\text{g/kg}$ to 15.23、8.31、2.81 and 2.11 $\mu\text{g/kg}$, respectively, and their degradation rates were 82.6%, 62.2%, 71.1% and 51.8%, respectively. The results provide technical references for peanut storage and processing enterprises to reduce aflatoxins in peanuts, and ensure the safety of peanuts to eat.

Key words: ozone, detoxification, aflatoxins, equipment, degradation rate