

玉米存储过程中真菌毒素污染控制与监测的研究进展

张翠芬¹, 董伟峰², 李莉², 刁文婷³, 靳胜⁴, 王法众⁵, 田苗², 曹际娟^{2*}

(1.大连职业技术学院, 大连 116035; 2. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001; 3. 通标标准技术服务有限公司大连分公司, 大连 116601; 4. 中国检验认证集团辽宁有限公司, 大连 116001; 5. 中粮日清(大连)有限公司, 大连 116610)

摘要: 玉米的安全卫生主要受四大因素影响。一是重金属的污染、二是药剂残留、三是苯并芘污染、四是真菌毒素的侵染。在粮库中长期存储的玉米在贮藏期间质量变化可分为内因的陈化与外因的霉变。其中霉变引起的真菌毒素感染是对玉米品质危害最大的因素。本文主要介绍了玉米霉变后能够产生的四种主要真菌毒素的特点及产生条件。通过减少玉米籽粒的破损、控制水分、分类储存等手段来预防玉米霉菌的生长。通过对霉菌活性、霉菌数量和类群、粮温、粮堆气体成分变化、玉米品质指标的理化及微生物的检测等手段来监控和判定玉米品质的变化情形。

关键词: 玉米; 存储; 真菌毒素; 检测

Research progress of mycotoxin pollution control and monitoring of maize in storage process

ZHANG Cui-Fen¹, DONG Wei-Feng², LI Li², DIAO Wen-Ting³, JIN Sheng⁴,
WANG Fa-Zhong⁵, TIAN Miao², CAO Ji-Juan^{2*}

(1. *Dalian Vocational and Technical College, Dalian 116035, China*; 2. *Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China*; 3. *SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd., 116601, China*; 4. *China Certification & Inspection Group Liaoning Co., Ltd., Dalian 116001, China*; 5. *COFCO Nisshin (Dalian) Co., Ltd., Dalian 116610, China*)

ABSTRACT: Safety and health in maize is mainly affected by four factors. The first is the pollution of heavy metal, the Second is the pesticide residue, the third is the benzopyrene pollution and the last one is mycotoxin infection. The quality changes of corn in the long-term storage in grain depot can be divided into internal (aging) and external (deterioration). The mildew infection caused by mycotoxins is the biggest factor in harm to the corn quality. This paper mainly introduced the characteristics and growth conditions of four kinds of main mycotoxins caused by corn mildew. The change situation of corn quality were monitored and determined by the Detection of fungal activity, detection of the quantity and the species of fungi, detection of grain temperature, detection of gas composition in the grain bulk, and detection of physicochemical and microbial of the grain.

KEY WORDS: corn; storage; mycotoxin; detection

*通讯作者: 曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: cjj0909@163.com

*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Professor, Technical Center of Liaoning Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.60, Changjiang East Road, Zhongshan District, Dalian 116001, China. E-mail: cjj0909@163.com

1 引言

在中国一直流传着“南稻、中麦、北玉米”的说法, 东北是我国玉米的主产区, 其中黑龙江省是我国玉米的第一大玉米主产省^[1]。玉米除了作为粮食之外还是工业酒精和动物饲料的主要原料。大连作为东北地区的航运中心和国际物流中心, 也是东北玉米发往全国各地及出口国外的集散地^[2]。本地区有大连商品交易所、粮食运输码头 2 座, 玉米年外运量多达 1000 万吨左右; 大商所指定的玉米交割粮库 8 家左右, 常年储备玉米多达 100 万吨, 粮库保存粮食的首要任务就是要尽量保持其入库时的初始品质直至出库。

玉米种子是有生命的有机体。在贮藏期间也发生量的减少与质的转化。量的减少主要有种子的呼吸损耗、微生物的侵害、虫蚀与鼠患等。质的变化可分为内因的陈化与外因的霉变。其结果先导致种胚的死亡继而发生品质劣变, 影响食用与加工。这些变化的速度与广度依种子的含水量与保管条件特别是温度、湿度密切相关^[3]。粮库收粮前一般要对收的玉米进行容重、水分、不完善粒的检验。容重标志着玉米籽粒的饱满和成熟程度, 直接与其内在品质相关即与蛋白质含量等营养成分呈正比^[4]。含水率为 14% 是粮食安全储运的保障线。不完善粒的数值大小与玉米中卫生指标尤其是黄曲霉毒素 B1 存在正相关^[5]。

玉米的安全卫生主要受四大方面影响, 重金属污染、药剂残留、苯并芘污染、真菌毒素的侵染^[6]。这四大毒物污染中最难消除和控制、对人畜危害最大的就是真菌毒素的污染。中国某些地区癌症高发以及当地饲养场发生大批量饲养动物中毒死亡事件都与农作物的真菌毒素污染有关。饲料卫生标准(GB13078)中对玉米黄曲霉毒素 B1、赭曲霉毒素 A、玉米赤霉烯酮、呕吐毒素的限量做出了规定^[7-9]。在粮库中长期存储的玉米在贮藏期间由于霉变引起的真菌毒素感染是对玉米品质危害最大的因素。这也是储粮管理人员重点关注和研究的领域。

2 四种主要的真菌毒素

由于玉米具有胚部大、营养物质丰富、呼吸旺盛、带菌量多等特点, 当水分超过安全储藏标准时, 就会使其在储藏中比其他粮食更容易发热霉变。轻者品质下降, 重者完全丧失食用价值。产前的粮食籽粒一旦被虫蚀, 籽粒上极易感染大量霉菌, 其中相当种类的一部分霉菌会生成霉菌毒素。产后再在储藏期间, 粮食水分偏高或粮仓温度、湿度较高, 粮粒上感染的真菌会大量繁殖, 其中一部分真菌会产生霉菌毒素。

玉米霉变后可产生黄曲霉毒素(B1、B2、G1、G2), 赭曲霉毒素(A、B、C), 玉米赤霉烯酮, 呕吐毒素这四种毒性较强危害较大的毒素。如表 1 所示。

表 1 霉菌种类与所产的毒素
Table 1 Fungal species and produced toxin

霉菌毒素	霉菌
黄曲霉毒素	黄曲霉 <i>Aspergillus flavus</i> 寄生曲霉 <i>Aspergillus parasiticus</i>
呕吐毒素	禾谷镰孢菌 <i>Fusarium graminearum</i> 黄色镰孢菌 <i>Fusarium culmorum</i>
玉米赤霉烯酮	禾谷镰孢菌 <i>Fusarium graminearum</i>
赭曲霉毒素	赭曲霉 <i>Aspergillus ochraceus</i> 鲜绿青霉 <i>Penicillium viridicatum</i>

2.1 黄曲霉毒素 (B1、B2、G1、G2)

黄曲霉毒素污染与气候有关, 湿热气候有利于黄曲霉毒素产生, 干冷气候地区黄曲霉毒素污染较轻。

黄曲霉毒素具有极强的毒性和致癌性, 国际癌症研究机构将天然污染的黄曲霉毒素混合物划为人类致癌物。广西、江苏的花生和玉米黄曲霉毒素污染情况较为严重, 我国有关单位曾对此进行调查发现: 该地区花生样品污染率高达 55%, 玉米污染率为 15.6%, 而这些地区的肝癌发病率很高, 这与当地居民长期食用黄曲霉毒素高污染量的粮油有直接关系。

黄曲霉菌在自然界分布虽然很广, 但产毒菌株在我国黄曲霉菌株中仅占 30%, 而 100% 产毒的寄生曲霉目前在我国粮油制品中还未曾检出。黄曲霉毒素主要由黄曲霉菌和寄生曲霉菌产生。其中以 B1、B2、G1、G2 及 M1 最为重要, 毒性最强的是 B1。虽然黄曲霉毒素遇碱能迅速分解, 但此反应可逆, 在酸性条件下又复原。所以即使在产毒饲料中采取熟化和添加脱毒产品也不会产生太大的作用。黄曲霉生长所需环境条件 12~42 °C(最适温度 25~32 °C), 湿度 80%; 最适产毒条件: 温度 28~32 °C, 湿度 ≥85%。小麦、玉米和高粱的最适水分含量为 18%~18.5%, 稻谷为 16.5%, 大米为 17.5%, 大豆为 17%~18%, 花生及其他坚果 9%~10%。

湿的花生、大米和棉籽中的黄曲霉在 48 h 可产生毒素, 而小麦中的黄曲霉最短需要 4~5 d, 国家法规规定饲料中这种毒素的含量不得超过 20 ppb, 敏感性: 猪>牛>鸭>鹅>鸡。

2.2 赭曲霉毒素

赭曲霉毒素主要由赭曲霉(主要分布在热带及亚热带地区)、碳黑曲霉(主要侵染水果尤其是葡萄)、纯绿青霉(主要分布在低温寒冷地区, 产毒能力最强)这三种霉菌产生, 其生长所需环境条件: 温度 0~30 °C(最适温度 20 °C), 水分活性 0.8(相当于 17%~19%的水分含量)。安全限量规定畜禽: 50 ppb, 人: 20 ppb。

2.3 玉米赤霉烯酮

主要由粉红色镰刀菌产生,粮食中限量为小麦、玉米 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 生长所需环境条件温度 21~30 $^{\circ}\text{C}$, 水分 > 20%。将玉米水分烘干到 15%或以下,可抑制镰刀菌醇和呕吐毒素的(DON)产生。

2.4 呕吐毒素

常常与另外一种霉菌毒素——玉米赤霉烯酮同时出现,这两种毒素是同一种霉菌产生的。安全限量规定反刍动物和蛋禽: 5 ppm, 肉禽和猪: 2 ppm, 人、小猪和马: 1 ppm。收获之后,赤霉最适的生长条件为水分 > 20%, 温度 21~30 $^{\circ}\text{C}$ 。玉米干燥至水分 15%或更低时, DON 的产生可有效抑制;显然,干燥进行得越早越好。

3 玉米霉菌生长的预防

尽管玉米生产者无法控制天气条件,但通过管理措施可以降低霉菌感染的程度。东北玉米的玉米赤霉烯酮污染阳性检出率低,毒素含量低,呕吐毒素虽然阳性检出率高但呕吐毒素含量不高,因此,抽检的东北玉米霉菌毒素污染处于中低风险水平,其中以黑龙江玉米最佳。

无霉菌的玉米在谷仓里也可能被霉菌感染,而田间感染的霉菌在适宜的条件下也会在谷仓中继续生长。霉菌的生长需要水分,因此对玉米进行干燥处理是打破霉菌在存储玉米中生长链条的重要步骤。然而,即便是看起来清洁、干燥的玉米,在某些条件下也会遭到感染。例如,在春季,由于温度和湿度的变化大,霉菌就容易生长,尤其是谷仓里出现水汽凝结的情况下。因此,春季应对谷仓进行检查,确保不会发生温度升高、霉菌滋生的情况。

3.1 减少玉米籽粒的破损

一是控制虫害、鼠害破坏。害虫、老鼠对籽实造成破坏,易诱发霉菌感染。二是调节联合收割机、输送机,减少籽实的破坏。破损的籽实比完整的籽实更容易感染。

3.2 控制水分

水分含量 18%的玉米在 21 $^{\circ}\text{C}$ 下可储存 1 个月,而 13%水分含量的玉米在相同的温度下可储存 26 个月。如果收获量大,干燥设备处理不过来的话,考虑下列方案。第一种方案,秋天将玉米干燥到 17%~18%,之后进行晾晒,晾晒可将水分含量降至 14%,这是夏季储存所要求的水分含量。第二种方案,将玉米干燥至 17%~18%,然后售出,或在温暖的夏季月份到来之前把这些玉米用光。第三种方案,分两步进行干燥,第一步干燥至 17%~18%,以后再干燥至 14%。典型情况下,将玉米干燥至含水量 15%;然而,对于感染霉菌的玉米,应干燥至水分含量 13%。如有可能,尽量不要将潮湿玉米放在拖车内过夜。如果烘干无法实现,就采用风干的方法;通风量为每蒲式耳 0.2 cfm(立方英尺)

尺)/min(0.36 m^3/s)。适当通风情况下,谷物温度在 10 月份应为 4~7 $^{\circ}\text{C}$, 12 月份应为-2~1.6 $^{\circ}\text{C}$, 此后整个冬天都应该维持这个温度。对于潮湿玉米,应每周检查温度。

3.3 分类储存

容重低的玉米储存时间比正常玉米要短。研究显示^[4],低容重的玉米存储时间会缩短 50%。因此,应该先用掉低容重的玉米。按等级将玉米分开储存,以免等级差的玉米先行霉变污染等级好的健康玉米。

4 储备库玉米中霉变情况的监控与检测

4.1 霉菌活性监控^[10]

此方法是利用专用的微生物快速检测仪对储备库中玉米中微生物的活动状况进行检测。通过测定储备库中玉米样品中特定微生物的酶活性的变化来判定玉米中霉菌的生长活动状况,从而为储粮的安全提供参考依据。

但其自身也存在一些局限,例如检测时需要进仓采集玉米样品,如果大规模取样,工作量相对较大。取样、样品保管、传递、运输过程中要避免外界污染,无菌操作难度大。

4.2 霉菌数量和类群监控

主要有直接检测法和培养法。直接法主要是采取感官检测,通过玉米籽粒的外观色泽、质地、霉斑、生毛以及胚部的观察得出霉变情况^[11]。另外,当储备库随着季节环境温度、湿度增高引起粮层局部升温,巡查人员用手脚感到粮食发热、发潮、发粘,空气中弥漫有酸味、臭味或酒精味时,可以判定粮食发生了霉变。

培养法也就是平板菌落计数法,是最经典的培养检测方法,也是我国粮食食品检测的国家标准方法^[12]。该方法对操作者和操作环境要求严格,一周左右出结果,最大的优点是可以获得活菌信息。

直接法的不足在于感官检验受检验员的经验、感觉器官灵敏度等人为因素和外界因素的影响而导致较大误差。培养法的缺点为耗时长,对操作者专业水平要求高。两种方法都存在一个致命的缺点就是滞后性,也就是说当粮食中污染的霉菌种类和数量检测清楚后,那时的粮食可能已经遭到霉菌的危害,较难达到及时保证储粮安全的目的。

4.3 粮温监控

测量粮温是目前粮食储备库采用最多的监测粮食品质变化情况的一种手段。粮食在储藏和运输过程中,如果储存不善,常常会出现局部发热的现象。Gilman 首先证实了粮堆发热是由真菌活动引起的,特别是霉菌和青霉为代表的霉菌活动,在粮食发热过程中释放了大量的热量^[13]。

目前粮库中普遍采用的是温度传感器测温,其中应用比较广泛的是 DALLAS 半导体公司研发的数字化温度传感器 DS18B20。测量范围:-50 $^{\circ}\text{C}$ ~125 $^{\circ}\text{C}$, 在-10 $^{\circ}\text{C}$ ~85 $^{\circ}\text{C}$ 范

围内精确度达到 0.5 °C。粮温检测技术, 可以实现对粮仓的远程和实时监控, 只需根据布点要求, 将测温探头埋入粮堆即可, 不需要进仓取样, 操作简单方便, 容易被普及应用。

但即使是这样, 目前现行的测温技术对储粮微生物的活动检测结果仍不够灵敏, 可靠性低。例如, 在某些常规储粮中有危害的关键性霉菌, 像灰绿曲霉等在代谢过程中放热较少, 无法通过测粮温的手段对其生长、代谢活动进行可靠地检测。另外粮堆表面及一些容易导热的部位, 霉菌活动产生的热量会被及时消散, 即使霉菌已经大量繁殖, 粮温却没什么变化, 这样就不能准确反映粮堆里真实的霉菌活动情况, 从而导致工作人员不能及时采取措施处理。最大的不足是当温度传感器检测到粮温变化时, 这种变化已经伴随霉菌的大量繁殖, 粮食品质必然已经受到了危害。

4.4 粮堆气体成分变化监控

粮食在霉变过程中产生的霉味主要成分是羟基类、醛基类、硫化物等。随着电子鼻仿生技术的出现, 科研人员逐步将此技术应用到粮食储藏用于检测其品质变化。邹小波^[14]研制出能快速检测粮食是否霉变的电子鼻装置, 可检测小麦、玉米、大米。同时采用 RBF 神经网络对霉变小麦、大米的识别正确率达到 100%, 对玉米的识别正确率达到 90%以上。国外学者 Maier 等^[15]研究发现 CO₂ 的含量与霉菌生长有密切关系, 与粮温检测相比 CO₂ 检测法更具有可行性, 能为储粮安全和早发现粮食早期霉变提供重要信息。但还不能确定引起霉变的微生物种类。

利用 CO₂ 对粮食霉变进行检测是近年来较热门的课题, 研究还处于实仓试验阶段, 有较好的发展前景。

4.5 玉米品质指标的理化及微生物检测法

判定粮库中储存玉米随时间和储藏条件变化其内在品质及卫生指标的变化情况, 最可靠且最准确的方法就是定期从粮库取代表性样品, 送到有检验资质的实验室进行食品理化及微生物指标方面的检测。依据国家标准: 玉米(GB1353-2009)和饲料卫生标准(GB13078)采用国标 GB1353-2009 和 GB/T 20570-2006 对玉米样品进行容重、水分、不完善粒、生霉粒、杂质含量、色泽、气味、脂肪酸值等品质指标进行常规检验及感官检验; 采用 GB/T 23502、03、04-2009 及 GB/T 18979-2003、GB/T 13085-2005、GB/T 13092-2006 对储存玉米的卫生指标呕吐毒素、赭曲霉毒素 A、玉米赤霉烯酮、黄曲霉毒素 B₁、亚硝酸盐、霉菌进行食品理化及微生物检验。

通过以上检测结果对照入库前初始品质得出这一阶段玉米品质变化情况及比较敏感的卫生指标-真菌毒素的变化情况, 从而可以给玉米品质定级并为下一步储藏、管理、销售、运输提供指导依据。

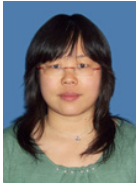
参考文献

[1] 曹冬梅. 美国 DDGS 及中国北方玉米中的霉菌毒素检测[J]. 饲料广角,

- 2010, 24: 24-25.
Cao DM. Detection of mycotoxin USA DDGS and China north in maize [J]. Feed Angle, 2010, 24: 24-25.
- [2] 严炯钧. 东北地区玉米市场考察报告[J]. 饲料广角, 2010, 24: 12-14.
Yan JJ. Investigation report of corn market in the northeast area [J]. Feed Angle, 2010, 24: 12-14.
- [3] 赵同芳. 粮食品质研究概述[J]. 粮食贮藏, 1983, 6: 24-29.
Zhao TF. Overview of study on grain quality [J]. Grain Stor, 1983, 6: 24-29.
- [4] 王步军, 杨秀兰, 祁葆滋. 我国玉米质量安全标准及其与国外标准的比较[J]. 中国农业科技导报, 2002, 4(5): 10-14.
Wang BJ, Yang XL, Qi BZ. Comparison of maize safety standards in China and foreign standards [J]. Rev China Agric Sci Technol, 2002, 4(5): 10-14.
- [5] 银尧明. 仔猪子鸭中毒死亡调查及预防玉米毒素中毒的感官指标研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 110-113.
Yin YM. Study on sensory indexes of maize toxin poisoning investigation and prevention of dead piglets duck poisoning [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2011, 26(6): 110-113.
- [6] 唐为民. 我国粮油及其制品安全卫生问题[J]. 粮食与油脂, 2003, 11: 36-38.
Tang WM. Health problems and the safety of China's grain and oil products [J]. Grain Oil, 2003, 11: 36-38.
- [7] GB 13078-2001 饲料卫生标准[S].
GB 13078-2001 Standard of feed hygiene [S].
- [8] GB 13078.2-2006 饲料卫生标准 饲料中赭曲霉毒素 A 和玉米赤霉烯酮的允许量[S].
GB 13078.2-2006 Standard of feed hygiene allows the amount of feed hygiene standard of ochratoxin A and zearalenone [S].
- [9] GB 13078.3-2007 配合饲料中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的允许量[S].
GB 13078.3-2007 with the allowable amount of feed of deoxynivalenol [S].
- [10] 蔡静平. 储粮微生物活性及其应用研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(4): 76-79.
Cai JP. The activity and application research of stored grain microbe [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2004, 19(4): 76-79.
- [11] 程树峰, 唐芳, 伍松陵. 小麦储藏危害真菌生长规律的研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(4): 118-121.
Cheng SF, Tang F, Wu SL. Growth regularity of spoilage fungi of stored wheat [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2009, 24(4): 118-121.
- [12] GB/T 4789.2-2010 食品卫生微生物检验 菌落总数测定[S].
GB/T 4789.2-2010 Food hygiene inspection of microorganism The total number of colonies determination [S].
- [13] Gilman JC, Barron DH. Effect of molds on temperature of stored grain [J]. Plant Physiol, 1930, (5): 565-573.
- [14] 邹小波, 赵文杰. 电子鼻快速检测谷物霉变的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(4): 121-124.
Zou XB, Zhao WJ. Rapid detection of moldy corn by electronic nose [J]. J China Agric Eng, 2004, 20(4): 121-124.
- [15] Maier DE, Hulasare R, Qian B, et al. Monitoring carbon dioxide levels for early detection of spoilage and pests in stored grain [C]//Proceedings of the 9th international working conference on stored product protection, 2006.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



张翠芬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为生物工程与食品科学。
E-mail: zhangcui fen07 @163.com



曹际娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全与检验检疫安全
E-mail: cjj0909@163.com

“油脂加工与质量安全”专题征稿函

随着生活水平的日益提高, 消费者对油脂及油脂食品的品质与安全性有了更高的要求。需要更加完善、先进、快捷、准确的检测方法来控制油脂的安全。

鉴于此, 本刊特别策划了“**油脂加工与质量安全**”专题, 由**武汉轻工大学的何东平教授**担任专题主编。何教授兼任中国粮油学会常务理事, 中国粮油学会油脂分会常务副会长。全国粮油标准化技术委员会油料及油脂工作组组长, 国家粮食局粮油资源综合开发工程技术研究中心主任, 湖北省(武汉市)微生物学会常务理事。本专题主要围绕**油脂加工工艺, 加工过程中的品质、有害物质、外来物质的检测方法和研究现状, 油脂掺伪鉴别, 油脂检测的新技术**等方面或者您认为在油脂加工与质量安全方面有意义的内容进行论述, 计划在**2015年2、3月**出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及**专题主编何东平教授**特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部