

花生中黄曲霉毒素污染和控制

姜宗亮 门爱军 张艺兵 主编



 中国质检出版社
中国标准出版社

花生中 黄曲霉毒素污染和控制

姜宗亮 门爱军 张艺兵 主编



中国质检出版社
中国标准出版社

北 京

《花生中黄曲霉毒素污染和控制》编委会

主 任 周建安

副 主 任 姜宗亮 张柏青 李春风

委 员 徐丽艳 白 露 王洪兵 张艺兵 张铁军
梁成珠 陈长法 韩 奕 管恩平 宋海红

主 编 姜宗亮 门爱军 张艺兵

副 主 编 宋海红 王树峰 张铁军 雷质文 鲍 蕾
丁雷霞 房保海 张 鹏 高 彦

编写人员(按姓氏笔画为序)

丁雷霞	门爱军	于 泳	于鲁敏	马祖玲
马红中	马民安	马 超	王荣光	王吉腾
王 新	白学江	田晓林	孙建国	李君实
李宏伟	吕 宁	刘 栗	宋海红	肖林霞
陈 欣	陈实公	陈述德	何金英	张明玉
张治宇	苏茂文	杜献明	杨 琳	庞国兴
房保海	岳福杰	郑雪明	段元斐	侯建宁
胡冬青	隋云鹏	徐海涛	徐瑞清	姚知渊
顾春波	徐春婷	韩 晶	程秀杰	雷质文
鄢 建	鲍 蕾	魏 海		

前 言

花生是我国重要的油料作物、经济作物和大宗出口农产品,在保障我国植物油供给安全、增加农民收入和出口创汇中具有重要地位。我国的出口花生在世界上具有举足轻重的地位,年出口量约 60 万 t,创汇 7 亿美元。

随着中国加入世界贸易组织(WTO),我国的农产品大量进入国际市场。但是我国优质的出口花生却遭遇了欧盟等一些国家或地区设置黄曲霉毒素限量要求的技术壁垒,其限量要求之苛刻,已严重制约了我国出口花生贸易的发展。

黄曲霉毒素是一种天然产生的生物毒素,从古到今一直对人类具有巨大的威胁。随着人类社会的发展,自然资源不断被开发利用,甚至由于过度开发而遭到破坏,黄曲霉毒素产生的危害性也越来越大,人们对其认识也越来越深刻。从 20 世纪 70 年代中期到现在,科学家利用分子生物学、分子毒理学、免疫化学、仪器分析等现代化技术手段对黄曲霉毒素的产生、毒理毒性、作用机理、超微量分析以及黄曲霉毒素在各种商品中的存在状况等进行了更加深入的研究。目前,对黄曲霉毒素关注和研究的意义主要表现在:社会公众、媒体、政府对食品安全的关注;黄曲霉毒素对人类健康和动植物健康的影响及造成的危害;国际贸

易中作为技术壁垒的调节杠杆;在国际反恐和战争中,防止其成为具有大规模杀伤力的生化武器等。

本书编者多年来一直工作在出口花生的检验监管岗位上,深感有必要通过全面系统地总结该领域过去的工作,编写一本较全面介绍花生黄曲霉毒素污染和控制方面的书。本书共分五章,系统介绍了产毒真菌的种类,产毒机理,对植物、动物和人类的危害,污染概况,风险评估,检测技术,控制措施等。本书可供出入境检验检疫部门、农产品安全检测部门、产品质量监督检验部门、政府实验室和食品企业品管部门、第三方实验室的技术人员参考,也可与食品安全检验、检测相关的学校专业、培训机构、科研人员提供指导。

本书在编写过程中,得到了国内外许多专家的帮助,在此表示衷心的感谢!由于编者的水平有限,在编写过程中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2012年1月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 花生贸易发展	1
一、世界花生贸易发展	1
二、中国花生对外贸易发展	4
三、山东花生对外贸易发展	5
第二节 影响花生贸易的因素	7
一、市场因素	7
二、技术壁垒因素	8
第二章 产黄曲霉毒素真菌	17
第一节 产黄曲霉毒素真菌生物学特性	17
一、黄曲霉菌生物学特性	17
二、寄生曲霉菌生物学特性	19
三、黄曲霉和寄生曲霉的分布	20
第二节 黄曲霉菌的生长预测模型	21
第三节 黄曲霉毒素生物合成机理	26
一、黄曲霉毒素的生物合成	26
二、黄曲霉毒素生物合成中的相关酶类	28
三、黄曲霉毒素合成的相关基因	30
四、含有黄曲霉毒素生物合成相关基因的其他曲霉	35
第三章 花生中黄曲霉毒素污染及风险评估	37
第一节 花生中黄曲霉毒素的污染情况	37
第二节 黄曲霉毒素的风险评估	48
第三节 危害和风险	49

一、对动物的毒害	49
二、对免疫系统的影响	50
三、对造血功能的影响	53
四、肝脏中毒症	53
五、致畸致癌效应	55
六、协同作用	55
第四章 黄曲霉毒素的检测	62
第一节 采样和制样	64
一、采样	64
二、样品制备	66
第二节 提取和净化	66
一、提取	67
二、净化	68
第三节 检测方法简介	70
一、免疫亲和柱净化-柱后衍生化-高效液相色谱法	70
二、免疫亲和柱净化-荧光光度计法	71
三、多功能柱净化-柱后衍生化-高效液相色谱法	71
四、酶联免疫吸附法	71
五、薄层色谱法	72
第四节 实验室质量控制	72
一、分析检测方法的验证	73
二、实验室能力验证	75
三、有证参比样品的使用	88
四、实验室认可	90
第五节 国内外黄曲霉毒素的限量标准	97

一、世界各国对食品中黄曲霉毒素 B ₁ 的限量要求	98
二、世界各国对食品中黄曲霉毒素总量的限量要求	99
三、世界各国对奶牛饲料中黄曲霉毒素 B ₁ 和 黄曲霉毒素总量的限量要求	101
四、国内外对不同食品中黄曲霉毒素的限量要求	102
第五章 花生中黄曲霉毒素的控制	107
第一节 食品法典委员会(CAC)预防和降低花生中 黄曲霉毒素污染的控制措施	107
一、适用范围	107
二、术语	107
三、基于良好农业规范(GAP)的推荐操作规范	108
四、基于良好操作规范(GMP)的推荐操作规范	113
五、未来需要考虑的补充管理系统	116
第二节 我国出口花生质量安全监督管理措施	117
一、原料安全控制体系的监督要求	117
二、生产过程安全控制体系的监督要求	119
三、企业自检自控体系的监督要求	121
四、追溯体系的监督要求	123
第三节 山东出口花生质量安全监督管理的 发展历程	124
一、改革开放前的质量监督管理	125
二、加入 WTO 前的质量监督管理	126
三、加入 WTO 后的质量监督管理	129
附录 1 免疫亲和柱净化-柱后衍生化-高效液 相色谱法	153

附录 2 免疫亲和柱净化-荧光光度计法	159
附录 3 多功能柱净化-柱后衍生化-高效液相色谱法	161
附录 4 酶联免疫吸附法	164
附录 5 薄层色谱法	166
参考文献	178

第一章 绪 论

第一节 花生贸易发展

一、世界花生贸易发展

花生是世界贸易中主要的商品之一,居世界油料类商品贸易的第二位,仅次于大豆。花生的主要用途为榨油和食用。将花生榨油的国家主要为中国、印度以及非洲各国等,我国花生油主要用于国内消费,部分出口;将花生用于食用的国家和地区有美国、阿根廷、印度尼西亚、日本、西欧、加拿大、俄罗斯、东欧及澳大利亚、新西兰、中东各国等。粗略估计,用于榨油和食用的花生数量大体各占一半。

花生原产于美洲的巴西和秘鲁,因其具有丰富的营养价值、便于携带和运输、易于种植生产和储藏等良好的特性而被传播到世界各地,但由于世界各地气候条件不同,花生的适生性受到了考验。截至目前,仅有美国、阿根廷、中国、印度、尼日利亚、塞内加尔、苏丹等国家进行规模种植,其他国家如日本只能进行少量种植,从而导致全球花生生产不平衡,有些国家花生产量高、国内消费过剩,另一些国家则不产花生或种植量少而那里的人民又喜爱花生食品,因此,世界花生贸易随之成为必然。花生是在明朝末期传入我国,至今已有 400 多年的栽培历史。

(一) 花生贸易概况

花生是世界上贸易量最大的坚果类商品。每年的花生油世界贸易量约为 30 万 t~35 万 t。花生的贸易量则变化较大,20 世纪 50 年代至 60 年代约为 100 万 t~150 万 t,多半用于榨油,食用约 50 万 t;20 世纪 70 年代至 80 年代降为 70 万 t~80 万 t,榨油比率下降,食用比率上升;

20 世纪 80 年代至 90 年代大约 100 万 t~130 万 t,大部分用来食用;21 世纪以来花生贸易量约 150 万 t~170 万 t,大部分用来食用。

欧洲是世界最大的花生进口市场,仅欧盟的进口量就占世界进口总量的 40%以上,其次是东南亚、日本、韩国、北美洲、独联体国家和中东地区等。近几年来,相关地区和国家的进口数量大致为:欧盟 70 万 t~75 万 t,东南亚约 30 万 t,日本及韩国 14 万 t~15 万 t,美国、加拿大、墨西哥 16 万 t~17 万 t,俄罗斯/独联体 12 万 t~13 万 t,中东地区约 14 万 t~15 万 t,其他国家和地区为 5 万 t~6 万 t。

(二) 花生贸易的变迁

虽然世界花生贸易量比较稳定,但是随着世界花生生产格局的变化和对花生质量要求的不断提高,花生主要出口国则发生了非常大的变化。20 世纪 70 年代以前,非洲中南部地区的国家是世界主要花生出口国,尼日利亚、塞内加尔、南非、苏丹的花生出口量位居世界前四位,例如 1968 年,尼日利亚的出口量高达 64.83 万 t,而中国仅出口 5.17 万 t,美国 2.48 万 t,印度 2.04 万 t,阿根廷最少,只有不足 1 000 t。到了 1975 年,情况发生了较大的变化,美国以 24 万 t 的出口量跃居第一,苏丹 20.5 万 t 位列第二,印度、南非列第三位和第四位,其出口量在 7 万 t 左右,中国以 3.3 万 t 列第六位,而阿根廷仅出口 5 141 t 列第九位。而到 1985 年,美国、中国、阿根廷三个国家的出口量分别以 28.7 万 t、17.4 万 t、8.9 万 t 占据世界前三位,而印度和非洲国家的出口量则迅速萎缩,至此,中国、美国、阿根廷三国始终在世界花生出口贸易中占主导地位。20 世纪 90 年代中期中国花生出口贸易发展迅速,1994 年和 1995 年度出口量分别为 57.6 万 t 和 48.9 万 t,居世界首位。进入 21 世纪以来,中国花生出口贸易得到了突飞猛进的发展,年均出口量超过 50 万 t,稳居世界首位,占世界花生贸易的 40%以上,而阿根廷和美国的年均出口量分别约 30 万 t 和 10 万 t。

(三) 世界花生贸易的特点

1. 世界花生贸易主要集中在欧洲、亚洲和美洲

亚洲和美洲是世界花生主要出口地。据 2008 年统计,亚洲和美洲花生出口总量约占世界的 90%,而欧洲的花生进口量约占世界的 55%。因此,欧洲、亚洲和美洲在世界花生进出口贸易中居主导地位。

2. 世界花生出口国相对集中

世界花生的出口贸易集中在几个主要生产国家,中国、美国、阿根廷和印度是世界上最大的四个花生出口国,四国的年均花生出口量合计约占世界出口总量的 80%。世界前 10 位花生出口国的花生出口量占世界出口总量的 90%左右。

3. 世界花生进口国较为分散

荷兰的花生进口量占世界第一位,约占世界进口总量的 15%,除荷兰外,其他花生进口国的进口份额都不足 10%。另外,目前进口花生的国家和地区约 100 个,世界前 10 位花生进口国的进口量合计占世界进口总量的比重仅为 50%左右,表现出世界花生进口市场的多元化特点。

4. 荷兰形成了“大进大出”的贸易模式,促进了花生贸易的发展

在大量进口的基础上实现更大规模的出口,这是荷兰农产品贸易的独特之处,其花生贸易也体现出这一特性。荷兰是世界第一大花生进口国,主要从阿根廷、中国、美国和南非等进口;同时,荷兰也是较大的花生出口国,年均出口量约占世界出口总量的 7%,其花生主要出口到德国、法国和英国等欧盟内部市场。形成这种“大进大出”贸易格局的主要原因在于,荷兰拥有发达的花生加工业,荷兰从中国、美国和阿根廷进口初级花生产品,然后对这些初级花生产品进行深加工,提高花生产品的资本含量和技术含量,然后再出口至邻近的欧盟各国。

5. 花生出口价格差异较大

从总体上看,近年来世界花生价格波动较大。阿根廷和美国的花

生出口价格高于其他主要出口国；印度和越南的花生价格较低。我国花生价格近年来上涨较快，目前已达较高价格水平。

6. 各国贸易壁垒越来越严苛

20 世纪，各国对进口花生除规格、水分及熏蒸杀虫外，几乎没有要求。自进入 21 世纪，各国对食品安全的要求越来越高，欧盟对花生黄曲霉毒素提出了苛刻限量，对进口花生中的农药残留进行了严格的限制，农残限量标准超过 400 项；日本对进口花生中的农药残留进行了严格的限制，农残限量标准近 300 项；另外，北非的阿尔及利亚严格限制进口花生中的霉菌数量。

二、中国花生对外贸易发展

（一）贸易概况

花生是中国的传统出口商品之一，已有一百多年的历史。解放以后，由于我国实行的是计划经济体制，20 世纪 80 年代中期以前只有几家国营的外贸公司从事出口贸易。随着改革开放的深入，经营体制逐步发生变化，由专营出口到出口许可证管理，再到全国放开经营，贸易量逐年增多，贸易国别也逐年增加。

（二）我国花生对外贸易的变迁

20 世纪 50 年代我国花生年出口量高达 30 多万 t，重点出口前苏联，20 世纪 60 年代急剧下降，1961 年～1963 年跌至 3 000 多 t，20 世纪 70 年代逐步恢复到 2 万 t～3 万 t，20 世纪 80 年代稳定增长到 5 万 t～10 万 t，20 世纪 90 年代出口量高达 30 万 t～40 万 t，占据了世界第一的位置，占世界总贸易量的 25%～30%，21 世纪以来，中国花生出口贸易得到了更大的发展，年均出口量超过 60 万 t，稳居世界首位，占世界花生贸易量的 40% 以上。

随着贸易量的增加，贸易国别也由过去的前苏联、香港等单一市场

开拓发展至世界各主要进口国都有中国花生的踪影。当前中国基本主导日本、韩国、东南亚各国及中东等市场。在欧洲市场,主要竞争对手是阿根廷、美国,因其花生实施集约化生产,对分散种植的中国花生占据欧盟市场产生了一定的压力。

(三) 我国花生对外贸易的特点

1. 逐步由垄断走向全面放开经营

在 20 世纪 80 年代中期以前,我国花生出口高度垄断,只有几家专业外贸公司出口,20 世纪 80 年代中期以后,我国花生出口逐步放开经营,据海关统计,1995 年全国共有 291 家花生出口企业,到 2008 年,全国共有近 700 家花生出口企业。

2. 具有一定的价格优势

我国加入 WTO 后,国外机械化程度高、生产规模大、成本低的农产品如小麦、大豆、油菜等大量涌入我国国内市场,冲击国内生产,但作为劳动密集型农产品的花生仍具有强劲的国际竞争力。我国的出口花生价格比美国花生在国际市场的价格低 10% 左右,说明我国花生在国际市场上具有一定的价格优势,花生出口的数量也大幅增长,21 世纪以来中国花生的年均出口量为美国的 2.5 倍。但近两年来,随着国内花生原料价格的上涨,我国出口花生的价格优势正在逐渐消失。

3. 出口的区位优势比较明显

目前我国花生出口主要集中在山东、辽宁、河北、河南、吉林、安徽等省,而山东因其独特的地理位置和优良的花生质量,其花生出口量占据了全国出口总量的 85% 以上,其他各省的出口量则不足 15%。

三、山东花生对外贸易发展

(一) 贸易概况

由于多年的计划经济,1980 年前,中国仅有山东省出口花生,1980

年~1985 年期间,全国也主要由山东出口花生,其他省份较少,因此,1985 年前,山东花生的出口量也就是全国花生的出口量。1985 年后,我国出口花生逐步放开经营,虽然山东出口花生的数量仍居全国首位,但是占全国出口量的比重逐步减少,到 20 世纪 90 年代中期,出口比重仅占全国的 50%~60%。自 20 世纪 90 年后期,随着国外对出口花生安全问题的日益重视,山东出口花生在困境中不仅保持较快增长,而且占全国出口量的比重也在不断上升。21 世纪以来,山东花生年均出口量占全国出口总量的 88.60%,最高年份占全国的 94.75%。

(二) 山东花生对外贸易的变迁

1985 年前,中国花生的出口处在高度垄断的环境下,中国花生对外贸易的变迁也基本上就是山东花生对外贸易的变迁;1985 年以后至 2000 年以前,在由高度垄断向全面放开经营的转变过程中,山东花生的出口受到一定的冲击,但是仍站稳了脚跟;21 世纪以来,山东花生的出口处于高度竞争的环境下,在全国仍处于绝对统治地位,占全国出口总量的 85%以上,占世界花生贸易总量的近 40%。

(三) 山东花生对外贸易的特点

1. 出口量始终处于领先地位

山东花生出口始终处于领先地位,20 世纪 50 年代、60 年代、70 年代、80 年代、90 年代和 21 世纪以来年平均出口量分别为 15.1,3.3,2.9,9.6,26.9 和 53.8 万 t,始终处于全国的首位。20 世纪 70 年代以前和 21 世纪以来,山东花生出口占全国的比重为 85%以上。

2. 出口市场遍及全球

目前山东花生出口到近 100 个国家和地区,主要的出口市场为欧洲、日本、东南亚、独联体国家、中东、北美和韩国等。

3. 出口的区位优势已初步形成

目前山东出口花生具有产地优势、港口优势、加工优势以及人才优

势等,出口的区位优势已初步形成。山东出口花生的主要地区为:青岛、烟台、威海、临沂、日照,出口量占全省的90%以上,其中,青岛地区的花生主要出口欧盟、日本、东南亚,青岛地区出口欧盟的花生占全省出口欧盟花生总量的60%左右;威海地区的花生主要出口日本,威海地区出口日本的花生占全省出口日本花生总量的60%左右;临沂和日照地区的花生主要出口东南亚和独联体国家。

4. 出口品种丰富多样

山东出口花生品种丰富多样,可满足不同国家、不同消费者的需求,主要出口品种有:原料花生仁(果)、油炸花生仁、烤花生果、烤种皮花生、花生酱、裹衣花生等。

5. 大规格花生的出口具有绝对优势

在全世界范围内,目前只有山东能够大批量地出口大规格的花生,这是山东花生的优势。我们要巩固和发展这一优势,不断扩大山东花生的出口。

6. 出口产品品质优良,质量稳定

随着花生贸易的不断发展,山东花生企业的管理水平在不断提高,企业的自我把关能力不断加强,同时检验检疫部门也建立了较为先进并符合山东花生出口实际的官方控制体系,即“源头备案(普查)+过程监督+抽检把关”模式,通过企业的自我把关和官方的严格监控,从而保证了出口产品品质优良、质量稳定。

第二节 影响花生贸易的因素

一、市场因素

我国花生种植面积约占世界种植总面积的20%,居世界第二位,

单产是世界平均单产的 1.26 倍,居世界主要花生生产国之首,年均总产约占世界总产的 40%,是世界生产花生最多的国家。据有关资料显示,我国花生的种植规模将在 15 年内增长 30%左右,总产增长 80%以上。目前花生在我国的油料作物中种植面积仅次于油菜居第二位,总产、单产和出口量居首位。

花生是国际市场畅销的农产品和食品加工原料。在美国、加拿大等美洲国家以及英国、意大利、荷兰等欧盟国家,花生作为花生酱和系列小食品的原料被消费。国际市场每年花生(以花生仁计)的贸易量 150 万 t,主要进口国家和地区有欧盟、中东、日本、韩国、东南亚等,三大出口国为中国、阿根廷和美国,其中我国占国际出口总量的 40%。我国的主要出口省份是山东,出口量占全国的 85%以上。但是由于我国花生国内价格的逐年上涨,带动出口花生从世界市场较低价格水平逐渐变为较高价格水平,大大超过了印度、非洲等国家和地区,与阿根廷的出口花生价格接近,使得我国花生自 2006 年以来出口量逐年下降,同时花生进口量逐年增加。

加之出口退税的取消影响了花生原料出口企业的出口优势。2007 年 7 月 1 日以后,在国家限制资源性产品出口的政策之下,原料花生出口的退税免除,这给原料花生出口型企业的利润空间带来较大的影响,市场竞争力下降,出口量逐步减少。

二、技术壁垒因素

(一) 黄曲霉毒素污染问题是出口花生的典型技术壁垒

1. 黄曲霉毒素阻碍花生出口的演变

1960 年黄曲霉毒素被发现,鉴于其极易污染花生且具有一定的危害性,1965 年西欧、北美等客户提出中国出口花生必须出具无黄曲霉毒素证书,否则不能成交。为此原青岛进出口商品检验局开始进行黄