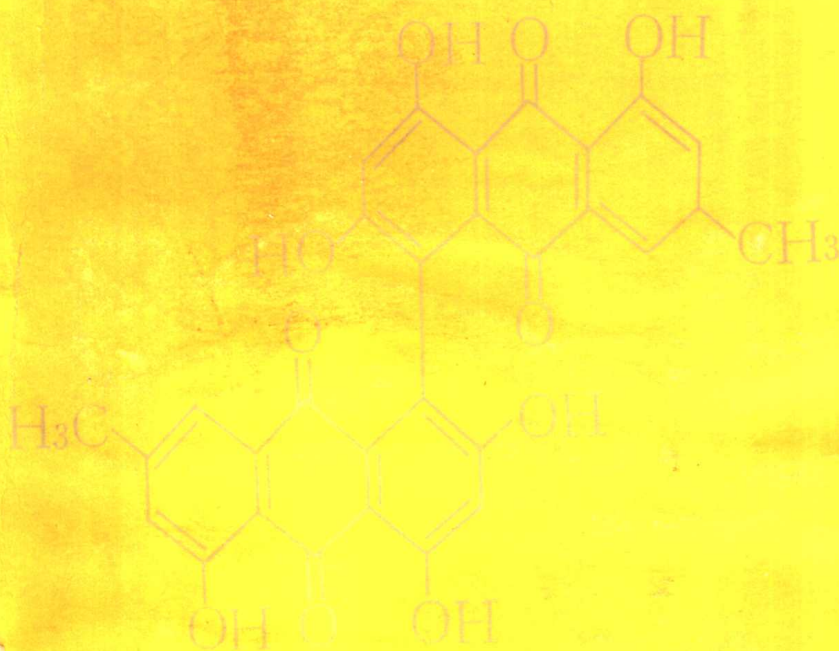


种子毒物

黄先纬 编著



陕西科学技术出版社

种 子 毒 物

黄先纬 编著

陕西科学技术出版社

种 子 毒 物

黄先纬 编著

陕西科学技术出版社出版

(西安北大街131号)

陕西省新华书店发行 礼泉县印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 10.5印张228千字

1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷

印数: 1—4,000

统一书号: 16202·131 定价: 2.25元

责任编辑 刘宏印

前 言

本书主要参考美国明尼苏达大学生物学院生物化学系欧文·依·赖尼尔 (Irvin E. Liener) 教授主编的《植物性食料中的有毒成分》(1969年第1版和1980年第2版)一书,并综合国内外有关文献资料编写而成。试图从农业种子的角度,阐述其中毒物的存在、理化性质、致毒机理和检测方法等。由于种子毒物涉及农学、医学、生物化学和微生物学等多门学科的知识领域,所以必须借助有关学科的协作配合,并结合我国的实际情况进行探讨和研究,才能不断地充实和完善,使其在生产实践和教学科研工作中起到应有的作用。

本书所称的种子系指农业种子,包括植物学中所称的真正种子、类似种子的果实和部分营养器官。有关生物化学方面的名词术语,采用较通用的译名,未见有译名或译名不一致者均附原文。除赖尼尔原著外,其他参考文献均在每节之末注明出处,以便读者查考。

承蒙浙江农业大学叶常丰教授和宝鸡铁路医院王中吉大夫,对部分初稿提出过宝贵意见;西北农学院段得贤教授对全部初稿及阎钟坤副教授和西北植物研究所魏明山副研究员对稿中的有关部分,进行过详细审阅和校核,在此表示衷心感谢。由于本人学识水平有限,书中如有错误和疏忽之处,殷切希望读者给予批评指正。

作 者

一九八四年四月

目 录

一、绪 论

- (一) 种子毒物的概念…………… (1)
- (二) 种子毒物的分类和存在…………… (3)
- (三) 对种子毒物危害性的评述…………… (7)

二、酶抑制剂

- (一) 自然存在…………… (12)
- (二) 蛋白酶抑制剂的化学性质…………… (18)
- (三) 蛋白酶抑制剂对动植物的作用…………… (23)
- (四) 其他酶抑制剂…………… (25)
- (五) 蛋白酶抑制剂的检测…………… (26)

三、凝集素

- (一) 种子中的含存…………… (29)
- (二) 化学性质…………… (33)
- (三) 对动物的毒害作用…………… (35)
- (四) 对植物的生理功能…………… (39)
- (五) 检测方法…………… (40)

四、蚕豆毒素

- (一) 蚕豆病的发生…………… (43)
- (二) 蚕豆的选择毒性及嘧啶衍生物…………… (46)
- (三) 蚕豆嘧啶核苷的检测方法…………… (50)

五、山黧豆毒素

- (一) 自然存在..... (53)
- (二) 化学性质..... (57)
- (三) 致毒作用和去毒措施..... (62)
- (四) 检测方法..... (65)

六、过敏原

- (一) 存在和性质..... (71)
- (二) 致毒作用..... (73)
- (三) 鉴定方法..... (75)

七、皂 苷

- (一) 存在和性质..... (77)
- (二) 生物活性和毒害作用..... (84)
- (三) 检测方法..... (86)

八、氰

- (一) 作物中的存在..... (89)
- (二) 化学性质..... (92)
- (三) 致毒作用和去毒措施..... (95)
- (四) 检测方法..... (97)

九、芥子苷和芥酸

- (一) 自然存在..... (100)
- (二) 化学性质..... (111)
- (三) 致毒作用和去毒措施..... (119)
- (四) 检测方法..... (123)

十、异黄酮

- (一) 存在和性质..... (131)
- (二) 检测方法..... (134)

十一、茄 碱

(一) 存在和性质·····	(137)
(二) 检测方法·····	(141)
十二、羽扇豆碱	
(一) 存在和性质·····	(143)
(二) 检测方法·····	(146)
十三、棉 酚	
(一) 自然存在·····	(148)
(二) 化学性质·····	(154)
(三) 致毒和生理作用·····	(159)
(四) 检测方法·····	(167)
十四、丹宁和酚酸	
(一) 自然存在·····	(170)
(二) 化学性质和致毒作用·····	(180)
(三) 检测方法·····	(185)
十五、其他内源性毒物	
(一) 硒氨酸·····	(191)
(二) 胺类化合物·····	(193)
(三) 香豆素·····	(196)
(四) 环丙烯脂肪酸·····	(200)
(五) 抗维生素·····	(200)
(六) 整合矿物质的物质·····	(201)
(七) 产胃肠气因子·····	(203)
(八) 胡萝卜毒素和毒芹碱·····	(204)
十六、真菌毒素	
(一) 真菌毒素概述·····	(206)
(二) 曲霉毒素·····	(212)

- (三) 青霉毒素..... (253)
- (四) 镰刀菌毒素..... (259)
- (五) 麦角碱..... (266)
- (六) 甘薯酮..... (269)

十七、农药残毒

- (一) 作物对农药的吸收与残存..... (287)
- (二) 农药在作物种子中的消失..... (291)
- (三) 几种农药在作物中的代谢和降解..... (293)
- (四) 残留农药对人畜与作物的毒害和
生理反应..... (303)
- (五) 残留农药的检测..... (312)

一、绪 论

(一) 种子毒物的概念

人类寻求植物性食料是从本能地觅取野生植物的果实和根茎，进至有目的地栽培植物，收获其种子及副产品作为食物和饲料的。在栽培植物中首先选择了禾谷类作物。我国最早种植的作物是粟和水稻，近东和欧洲的古老作物是大麦和小麦，在美洲开始种植的作物是玉米。由于这类作物的籽实繁殖容易，营养丰富、少含毒物，至今仍在粮食中占主要地位。以后又陆续开发油料、豆类、糖料、蔬菜、瓜果和药用等类植物，使植物性食料更加完善和丰富，迄今世界上约30万种植物中已有150种植物，经过选育和改良作为栽培作物，提供给人类以粮食、油脂、饲料、工业原料和药物等。

种子是植物贮存营养物质的器官，也是植物新个体的原始体，含存有十分丰富的营养素。禾谷类作物种子中含有占干物质25~70%的碳水化合物，人类膳食中的能量有60~70%来自碳水化合物；油料作物种子含有17~53%的脂质，可提供膳食能量20~35%；豆类作物种子含有21~50%的蛋白质，可提供11~13%的能量。构成蛋白质的20种氨基酸中有八种必需氨基酸，不能在人和其他动物体内由别种氨基酸转变而获得，必须由食物或饲料提供，如大豆中富含的赖氨酸便是其中的一种。

谷物中的B族维生素和无机盐及薯类中的维生素C，在膳食营养中也很重要；还有一些虽不具营养作用，但能赋予食物以色香味等感官性状的成分，如某些醛类、醇类、酯类、叶绿素和花青素等。除此以外，种子中还存在一些对动物无益而有害的物质或成分，其中有的是植物种性所固有，通过亲代遗传下来的；有的是种子感染真菌后，经过代谢而产生的；有的则是施用农药后的残留物或代谢物。当用具有这种物质或成分的种子作食料时，在加工调制不当或摄食过量情况下，能在动物体内发生生理作用或物理化学作用，破坏或扰乱动物正常的生理机能和代谢作用，造成中毒或引起中毒病，甚至危及生命。这种由生物的和环境的原因所致，而在作物种子中存在的有毒物质或成分，即称为种子毒物，有些学者又把它叫做嫌忌成分。

随着科学技术的进步和研究手段的提高，人们对植物性食料中的营养素和毒物有了比较全面的了解，特别是最近二十年来科学家们对种子毒物进行了深入的研究，不仅可以从种子中分离、提纯和鉴定出毒物的存在、性质和致毒机理，而且可以通过生物工程和遗传育种的方法，创造出新的、无毒或低毒的作物种和品种，逐步满足人们对营养和健康的需要，提高食品原料和饲料的质量。如低芥酸和低芥子苷油菜（在加拿大称为“卡诺拉”油菜）品种的培育成功，使加拿大的油菜籽在国际市场上一跃而居垄断地位；无腺体无毒素（无棉酚）棉花品种的出现，在食料中增添了一个优良而丰富的蛋白质资源；苏联和欧洲一些国家的更换羽扇豆老品种为低羽扇豆碱品种，提高了饲料的营养价值；低毒山豆品种种的扩大种植，使印度等一些干旱地区，减少了中毒事故的发生。此外，在食料加工过程中采用化学的、物理的或生物的脱毒措施，也已取得良好的

效果。这些成就不仅提高了人们对种子毒物的认识，而且对发展农业生产和商品经济也有重要意义。

(二) 种子毒物的分类和存在

种子是以活的有机体的形式存在，虽然可作为食料，但不同于食品，其产生毒物的途径也有相异之处。根据毒物产生的来源可分为内源性毒物和外源性毒物两类。

1. 内源性毒物

内源性毒物是植物在长期进化和适应环境过程中，通过遗传、变异和选择，在种子中存留着对自身生存繁殖所必需的一种物质，尽管对这种物质的作用和功能还不十分完全了解，但据报导，有些作用还是明显的。如高粱种子中的丹宁可以避免鸟雀危害，酶抑制剂可以抑阻种子在不良环境下的萌芽，凝集素、棉酚和糖苷等对某些害虫与病菌有避忌和抑制作用。内源性毒物对人畜是有害的，能影响其对营养素的吸收与利用，发生不良的生理反应或病理反应，如抑制生长、甲状腺肿大、胰脏肥大、血糖减少、肝损伤和致癌等。一九八二年上海曾发生一起因饮用未煮沸豆浆，而致380多人皂苷中毒的事故；一九八三年陕西棉区近万人因吃生榨棉油引起棉酚中毒。

内源性毒物一般以游离或结合的两形式存在于种子细胞内，一是构成细胞壁、原生质和核的化合物；一是作为贮藏物质而累积的高分子物质。多数是通过次生代谢作用而产生的，如芥酸、多酚、异黄酮、甾类化合物和生物碱等；有些则和初生代谢产物（糖类、氨基酸类、脂肪酸类、核酸类以及由它们形成的多糖类、蛋白质类、酯类、核糖核酸和脱氧核糖核酸

等)密切联系在一起,如酶抑制剂、凝集素、过敏原、山黧豆毒素、产氰糖苷、硫苷和皂苷等。它们在种子中的含量是一种遗传性状,受遗传基因所控制,品种间有一定程度的差异,可通过杂交育种使其含量降低,如油菜籽中的芥酸和苜蓿种子中的皂苷等;有些则可受栽培环境和管理条件的影响,如棉酚随环境温度的升高和贮存时间的延长而降低,灌溉和单施氮磷肥可增加其含量,潮成粘土会增加小麦中的硒氨酸浓度。

由于种子中的内源性毒物一般含量很少,又常和营养素结合在一起,分离、提纯和作毒性鉴定时,需要有复杂的仪器设备和熟练的操作技术,所以至今有些毒物只限于试管检定,没有进行广泛的临床试验,也还没有确定其中毒剂量和致死剂量。大多数内源性毒物可被高温所破坏,少数有热稳定性;在紫外线、氧、碱和酸性条件下,有的可被破坏,有的仍保持稳定。

2. 外源性毒物

种子感染真菌而产生的真菌毒素,以及污染农药后的残留物或代谢物是种子的两类主要外源性毒物。

(1) 真菌毒素:在种子生产、收获和贮藏过程中,潜伏的田间真菌有时会在适宜条件下滋长繁殖或重新感染一些贮藏真菌。土壤中生存的微生物是种子感染真菌的主要来源,可以通过气流、风力、雨水、昆虫活动和人的操作带到正在成熟或已收获的种子中。它们之中有的可直接侵入种子表皮层或伸入皮层内部,有的沾附在种子表面或颖壳上,有的包藏在尘介杂质而混入种子堆内。

种子是真菌良好的天然培养基,只要有合适条件,潜伏的

真菌便可生长，滋长以后有些真菌本身能分泌毒物，致使粮谷或饲料带毒，如麦角菌和赤霉菌等；有些真菌在次生代谢过程中产生有毒的代谢产物，如曲霉、青霉和葡萄状穗霉等；有些真菌能使食料的成分转化成致癌物质的前体，或将无致癌作用的前体转化成致癌物质，如青霉属产生的展青霉素和青霉素等。

根据菌种和菌株的不同，种子感染的真菌有的能产生毒素，有的却不产生。据研究，有近二百种真菌能引起人和家畜中毒，有30~40%的菌株能够产生具有一定危险性数量的真菌毒素，主要分属于曲霉属、青霉属、镰刀菌属以及其他几种产毒霉菌。据日本学者角田广等综述，属于上述四类真菌相应应有23、31、20和12种真菌毒素已被鉴定，并确定了其物理化学性质、化学结构和对动物的毒性与致死剂量。

真菌毒素可使人 and 动物发生真菌毒素中毒症，侵害肝脏、肾脏、大脑、神经系统等器官，产生肝硬化、肝炎、肝细胞坏死、肝癌、急慢性肾炎、大脑和中枢神经系统的严重出血及神经组织变性等。有些真菌毒素经生物体活化后，与核糖核酸或脱氧核糖核酸等生物大分子结合，导致基因结构上或表达上的异常，使正常细胞转变为癌细胞；有些真菌毒素可能是一种免疫抑制剂，抑制机体的免疫机能，从而对癌的发生和发展起促进或辅助作用。单端孢霉烯族系的真菌毒素所引起中毒病的广泛性，甚至已超过黄曲霉毒素，如日本的赤霉麦中毒、美国的玉米中毒和苏联的食物中毒性白细胞缺乏症。

真菌毒素对植物种子的萌发具有抑制作用，对细胞的毒害也是明显的。

据近年来的研究表明，作物的不同品种对产生真菌毒素的

敏感性有差异，在玉米和花生这类易于感染真菌的作物中已得到初步筛选效果，并培育出少含毒素的品种，有希望成为解决真菌毒素中毒症的途径之一。

(2) 农药残毒：种子的农药污染是使种子带毒的另一来源。田间喷洒农药防治作物的有害对象时，由于沾附、转移及某些农药或其代谢物质的稳定，能引起作物及其生长环境的污染，使收获的产品含有微量的残留农药；种子处理或进行仓贮粮谷熏蒸时，也会有农药的残留，当用作食料时，在一定剂量下会使人畜发生急性或慢性毒害。有些农药本身毒性较小，但在生物体内通过生物转化后才呈现较强的毒性，如对硫磷和乐果等；有的则能在生态环境中长期残存，对生物产生蓄积性的富集致毒，如六六六和DDT等。同时，农药的超剂量施用，还会造成作物的化学性或物理性药害，并使作物发生一些异常的生理反应，如降低发芽力、长畸形苗和损伤细胞染色体等。

据研究，有机汞农药（如赛力散）、有机氟农药（如氟乙酰胺）和有机氯农药（如六六六和DDT等）性质比较稳定，经生物体内代谢后仍有残留毒性；有机磷农药（马拉硫磷和对硫磷等）可在体内进行烷化作用，敌百虫在转变为敌敌畏的过程中可能有阳碳离子或游离基的存在，故怀疑某些有机磷杀虫剂有致癌和致突变的可能性。其他如有机氮和氨基甲酸酯类农药是否有残留毒性的问题，尚有待研究。

1962年美国女生态学家莱切尔·卡逊发表《寂静的春天》一书，揭示了由于农药污染造成生态环境的恶化，致使许多生物受到严重的威胁，甚至因而灭绝死亡，在世界上引起了很大的轰动，提出了所谓“农药公害”问题。一些国家相继停止一批长效、高效农药的生产，如六六六、DDT和对硫磷等；禁

止使用艾氏剂、狄氏剂和灭蚊灵；限制使用氯丹、五氯酚、2, 4, 5-T和有机汞制剂；并相应制订了更加严格的农药使用条例，通过了国家环境保护法。但是，近年来一些国家的政府强调企业自由，部分科学家和生产厂商肯定了使用农药对控制病、虫、杂草所起的决定性作用，而对其造成的副作用认为不象该书所说的那么严重，使用化学农药的土地面积有逐年增长的趋势。因此，对种子受农药污染所造成的毒害，仍然不能低估。

为了保护和改善生活环境和生态环境，防治污染和其它公害，我国最近颁布了《中华人民共和国环境保护法（试行）》和《中华人民共和国环境保护标准管理办法》，据此又研究制订了《农药安全使用标准》、《食品卫生标准》、《土壤环境标准》和《农田灌溉水质标准》等，这对于保持生态平衡、保护人畜健康和促进农业生产，将具有积极而深远的影响。

（三）对种子毒物危害性的评述

在各类不同的作物种子中既含有丰富的营养素和少量的有毒物质，但有时又可利用其所含的某些特殊成分来医治一些疾病，中医治疗常用绿豆、浮小麦、黑大豆、大麦和大蒜等单食或和其他药物配伍。种子的这种具有食物、毒物和药物的作用及其相互关系，是研究者十分关注的问题。中医学者认为，食物同时也是药物，两者没有绝对的分界。药物可影响营养素的功能和需要量，营养素的摄取量和营养状况又可以改变药物的代谢和作用。营养素和毒物之间存在着许多交互作用，有些毒物是通过营养素的拮抗作用而产生其部分或全部效应的，有些营

营养素如蛋白质（尤其是蛋氨酸）对黄曲霉毒素和某些杀虫剂又具有解毒作用。如果膳食中的蛋白质数量不足或质量差劣，会减弱药物的代谢作用而使毒性增大，膳食中的脂肪也可改变药物的作用与毒性。因此，在不同的植物性食料中有起营养作用的营养素，有起保健作用的药物成分，还有使人畜致病的有毒物质，三者在内体内互有联系而又相互制约。从本质上看，食物起维持或继续正常新陈代谢的作用，药物为改善或恢复正常的新陈代谢，毒物则是扰乱或破坏正常的新陈代谢。它们在人类生活环境中的关系可图示如下（图1）。

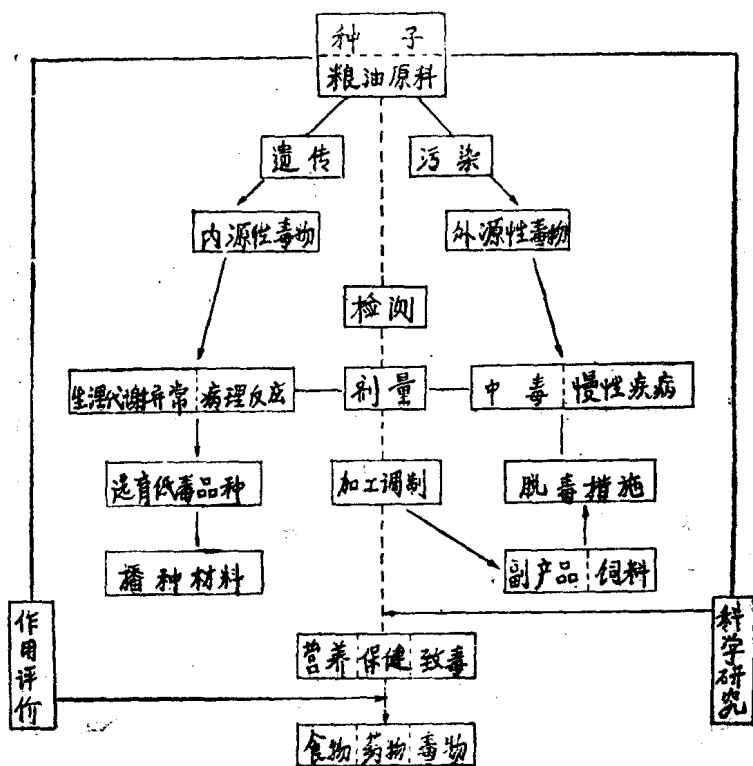


图1 种子和人类生活环境的关系