

食品和饲料真菌毒素防控及脱毒

Mycotoxin Control and Detoxification in Food and Feed

Study on Mycotoxin
Detoxification During Processing

真菌毒素加工脱毒 技术研究

刘 阳 等 著



科学出版社

食品和饲料真菌毒素防控及脱毒

真菌毒素加工脱毒技术研究

刘 阳 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON)、伏马菌素、黄曲霉毒素的加工脱毒技术,共分七章,包括 DON 研究进展、DON 脱毒技术原理、DON 污染小麦重力分选原理及重力分选机设计、磨粉工艺去除小麦中 DON 的研究、面制品加工对 DON 的去除效果、伏马菌素加工脱毒技术研究、黄曲霉毒素加工脱毒技术研究。本书的突出特点是研究粮食加工过程对真菌毒素的消减作用,提供安全、可靠的控制真菌毒素的加工方法。

本书可作为高等院校和科研院所从事相关研究的科研人员、研究生等的参考材料,也可作为从事食品质量与安全本科专业教学的辅助教材,还可以作为食品从业人员学习真菌毒素相关安全知识及产品开发的辅助资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

真菌毒素加工脱毒技术研究/刘阳等著. —北京:科学出版社,2018.6

(食品和饲料真菌毒素防控及脱毒)

ISBN 978-7-03-054631-9

I. ①真… II. ①刘… III. ①真菌毒素-脱毒-研究 IV. ①TS207.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 236218 号

责任编辑:李秀伟 陈 新 / 责任校对:严 娜

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张:16 1/2 插页:2

字数:330 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《真菌毒素加工脱毒技术研究》

著者名单

- | | |
|-----|-----------------|
| 刘 阳 | 中国农业科学院农产品加工研究所 |
| 常敬华 | 辽宁工程技术大学 |
| 崔 莉 | 齐鲁工业大学 (山东省科学院) |
| 朱玉昌 | 湖北民族学院 |
| 陈 飞 | 国家市场监督管理总局 |
| 李雅丽 | 中国食品发酵工业研究院 |
| 赵月菊 | 中国农业科学院农产品加工研究所 |
| 陈志娟 | 北京市大兴区质量技术监督局 |
| 檀丽萍 | 银谷控股集团有限公司 |
| 王文龙 | 内蒙古科技大学 |

前 言

食品质量与安全与国民的身体健康和生命安全息息相关，对经济发展和社会稳定至关重要。真菌毒素是由真菌产生的有毒次生代谢产物，严重污染我国粮食作物及其制品，若不能有效地去除粮食中的真菌毒素，将严重危害我国居民健康。在粮食加工过程中安全高效地去除真菌毒素是一种适合我国国情的、经济实用的方法，在真菌毒素脱毒技术研究中具有重要地位。

本书是“食品和饲料真菌毒素防控及脱毒”系列丛书中重要的一部，是笔者长期从事真菌毒素脱毒技术研究的系统总结，希望通过本书的出版，加深从事真菌毒素研究的科研工作者、粮食加工技术人员、植保工作者、食品科学与工程专业的学生及研究者对真菌毒素危害性与脱毒技术的认识和理解，增进学科之间的了解和合作，加快真菌毒素脱毒技术的研究进程，促进食品质量与安全领域的良性发展。

全书共分七章，第一章主要介绍脱氧雪腐镰刀菌烯醇（DON）的产生及污染、结构、性质、毒性、检测方法，以及 DON 物理、化学、生物、加工脱毒技术研究进展；第二章至第五章主要介绍 DON 加工脱毒技术原理与方法，主要包括 DON 脱毒技术原理、DON 污染小麦重力分选原理及重力分选机设计、磨粉工艺去除小麦中 DON 的研究及面制品加工对 DON 的去除效果；第六章介绍伏马菌素（FB）的产生、污染、结构、性质、毒性、检测方法、加工脱毒技术研究进展，着重介绍了挤压膨化和氢氧化钙浸泡湿磨对玉米制品中 FB 的作用及其原理；第七章主要介绍了黄曲霉毒素（AFT）的产生、污染、结构、性质、检测方法、加工脱毒技术研究进展，并以花生和玉米为例，着重介绍了安全无损的 AFT 污染花生的光电分选技术及氨气熏蒸法和氢氧化钙浸泡湿磨法降解玉米中的 AFT 的原理和方法。参与本书实验研究、撰写、整理的成员有刘阳、常敬华、崔莉、朱玉昌、陈飞、李雅丽、赵月菊、陈志娟、檀丽萍、王文龙。

本书的研究成果是在 973 计划项目“主要粮油产品储藏过程中真菌毒素形成机理及防控基础（2013CB127800）”、国家重点研发计划项目“食品中生物源危害物阻控技术及其安全性评价（2017YFC1600900）”、公益性行业（农业）科研专项“粮油真菌毒素控制技术研究（201203037）”、科技部基础性工作专项重点项目“全国农产品加工原料真菌毒素及其产毒菌污染调查（2013FY113400）”、中国农业科

学院国家农业科技创新工程、国家自然科学基金“结合态脱氧雪腐镰刀菌烯醇的毒性和代谢机理(30871750)”等项目的支持下完成的。

本书的研究结果由于受研究材料、研究方法、研究技术及笔者水平的限制,不可避免地存在一些观点和结论方面的不足;对国内外研究资料的整理和加工可能未完全表达原文作者的思想,衷心希望每一位阅读本书的读者给予批评和指正。

著 者

2018年2月

目 录

第一章 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 研究进展	1
第一节 DON 概述	1
一、DON 的产生及污染	1
二、DON 的结构和性质	7
三、DON 的毒性	7
四、DON 的检测方法	10
第二节 DON 脱毒技术研究进展	14
一、DON 物理、化学、生物脱毒技术	14
二、DON 加工脱毒技术	25
参考文献	30
第二章 DON 脱毒技术原理	42
第一节 禾谷镰刀菌侵染小麦的过程	42
一、禾谷镰刀菌对小麦穗部的侵染	42
二、感病品种小麦籽粒菌丝分布特点	42
第二节 接种禾谷镰刀菌小麦 DON 的产生	45
一、结合态 DON、游离态 DON、总 DON 的检测	45
二、结合态 DON、游离态 DON、总 DON 的含量变化	49
第三节 小麦籽粒中 DON 的产生规律和分布	53
一、人工接菌小麦籽粒中 DON 的产生规律和分布	53
二、自然染病小麦籽粒中 DON 的产生规律和分布	61
参考文献	68
第三章 DON 污染小麦重力分选原理及重力分选机设计	71
第一节 重力分选机简介及其在小麦清理中的作用	71
一、重力分选机简介	71
二、重力分选机在小麦清理中的应用	74
第二节 DON 污染小麦重力分选原理	75
一、小麦 DON 含量与千粒重的相关性	75
二、不同 DON 含量小麦重力分选的作用	76

第三节 DON 污染小麦重力分选机的研制	87
一、重力分选机振动筛设计	88
二、重力分选机的研制	93
三、两种重力分选机分选 DON 污染小麦的效果	101
第四节 DON 污染小麦重力分选过程解析	102
一、研制的重力分选机筛面毒素污染籽粒率动态变化	103
二、LA-K 重力分选机筛面毒素污染籽粒率动态变化	106
参考文献	107
第四章 磨粉工艺去除小麦中 DON 的研究	111
第一节 清理工艺对小麦中 DON 的去除效果	111
一、小麦清理工艺及样品采集	111
二、小麦清理过程中小麦 DON 含量变化	112
三、小麦清理过程中各杂质 DON 含量变化	113
四、各清理过程去除 DON 效果	115
第二节 制粉工艺对小麦中 DON 的去除效果	116
一、实验制粉工艺去除小麦中 DON 的效果	116
二、工业制粉工艺去除小麦中 DON 的效果	122
第三节 分层碾磨工艺去除小麦中 DON 的效果及应用前景	125
一、分层碾磨工艺去除小麦中 DON 的效果	126
二、分层碾磨工艺去除小麦中 DON 的应用前景	130
参考文献	130
第五章 面制品加工对 DON 的去除效果	132
第一节 传统挂面加工对 DON 的去除效果	132
一、DON 在面条煮制前的去除效果	132
二、碳酸钠在挂面加工及煮制过程中对 DON 的作用	136
三、挂面加工对 DON 的去除规律	138
四、DON 在碱性条件下的反应过程及产物	140
第二节 其他挂面加工方式对 DON 的去除效果	151
一、挂面高温干燥技术对 DON 的去除效果	151
二、面条蒸制对 DON 的去除效果	156
三、碱水煮制挂面对 DON 的去除效果	160
第三节 面包加工对 DON 的去除效果	164

一、面包发酵过程对 DON 的去除效果	165
二、面包烘烤及添加剂对 DON 的去除效果	167
参考文献	170
第六章 伏马菌素加工脱毒技术研究	173
第一节 伏马菌素概述	173
一、伏马菌素的产生和污染	173
二、伏马菌素的结构、性质及毒性	174
三、伏马菌素的检测方法	176
四、伏马菌素加工脱毒技术研究进展	180
第二节 挤压膨化对玉米制品中伏马菌素的作用	183
一、伏马菌素检测方法的确定	183
二、物料葡萄糖含量对伏马菌素去除效果及产品质量的影响	186
第三节 氢氧化钙浸泡湿磨对伏马菌素的作用	191
一、碱法浸泡湿磨的基础和目的	191
二、氢氧化钙浓度对伏马菌素去除效果的影响	192
三、浸泡时间对伏马菌素去除效果的影响	193
参考文献	193
第七章 黄曲霉毒素加工脱毒技术研究	197
第一节 黄曲霉毒素概述	197
一、黄曲霉毒素的产生和污染	197
二、黄曲霉毒素的结构和性质	198
三、黄曲霉毒素的检测方法	200
四、黄曲霉毒素加工脱毒技术研究进展	202
第二节 黄曲霉毒素污染花生的光电分选技术	204
一、光电分选技术在食品、农产品快速检测中的应用	204
二、可见/近红外光谱技术在黄曲霉毒素污染花生分选中的作用	211
三、黄曲霉毒素污染花生光电分选平台的搭建及分选效果	214
第三节 玉米中黄曲霉毒素的加工脱毒技术	228
一、氨气熏蒸法降解玉米中的黄曲霉毒素 B ₁	229
二、氢氧化钙浸泡湿磨法降解玉米中的黄曲霉毒素 B ₁ 和 G ₁	239
参考文献	249

第一章 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 研究进展

第一节 DON 概述

一、DON 的产生及污染

(一) DON 的产生

从小麦中发现脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON) 存在开始, 大量的研究表明小麦中的 DON 与小麦的赤霉病有着密切的关系。小麦赤霉病 (*Fusarium head blight*, FHB) 是由镰刀菌属真菌 (*Fusarium* spp.) 侵染小麦引发的一种流行性病害, 又称为麦穗枯、烂麦头、红麦头等, 是全球温暖潮湿及半潮湿地区广泛发生的一种小麦毁灭性病害。1884 年, 英国首次发现小麦赤霉病并称其为小麦疮痂病, 之后小麦赤霉病在亚洲、欧洲、加拿大和美国北部等地频繁暴发, 20 世纪 90 年代, 北美洲有几次大规模的赤霉病流行 (Dubin et al., 1997)。

在我国, 有关小麦赤霉病的报道最早是 1936 年发生在长江中下游沿岸的小麦产地, 之后小麦赤霉病在我国中部冬小麦产区经常发生, 这些产区主要包括江苏、浙江、安徽和上海, 小麦赤霉病在我国东北部黑龙江省等春小麦产区也有发生。在过去的十几年, 由于全球气候变暖, 并受到秸秆还田、免耕栽培等耕作制度改变的影响 (刘大钧, 2001), 我国小麦赤霉病的发生范围迅速扩大, 河南、河北、甘肃、宁夏、山西、陕西、四川、青海等地都有小麦赤霉病发生。

小麦赤霉病由多种镰刀菌引起, 这些镰刀菌的无性态均属半知菌亚门, 其中优势种为禾谷镰刀菌, 其大型分生孢子呈镰刀形, 有隔膜 3~7 个, 顶端钝圆, 基部足细胞明显, 单个孢子无色, 聚集在一起呈粉红色黏稠状, 小型孢子很少产生; 禾谷镰刀菌的有性态是玉蜀黍赤霉菌, 属子囊菌亚门, 子囊壳散生或聚集在寄主组织表面, 对寄主造成危害。赤霉菌的生长发育需要高温、高湿的条件, 菌丝体发育适温为 22~28℃, 最适相对湿度为 80%~100%。小麦各生育阶段都可被赤霉菌侵染, 引起苗腐、秆腐和穗腐等症状 (图 1-1), 其中以穗腐发生最为普遍, 危害最重。致病菌侵入麦粒, 会消耗蛋白质和碳水化合物, 进而破坏整个麦粒, 发病后麦穗籽粒变为白色至粉红色, 皱缩, 粒重大大降低, 严重时甚至颗粒无收 (陆维忠等, 2001), 因而赤霉病会降低小麦籽粒的品质和作物的产量, 进而造成严重的经济损失。在我国, 一般赤霉病大流行时作物产量损失达 20%~40%,

中度流行时作物产量损失为 5%~15%。

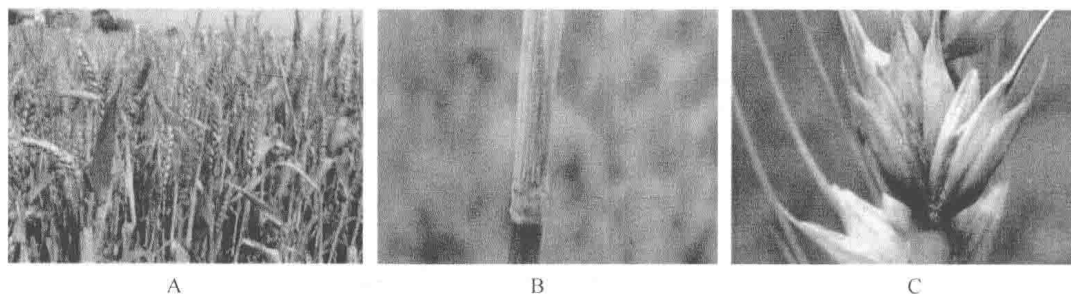


图 1-1 小麦赤霉病田间发病症状 (A)、秆部症状 (B) 和病粒症状 (C) (李海军等, 2008)
(彩图请扫封底二维码)

赤霉病菌侵染小麦的最重要的时期是小麦对赤霉病的初侵染源及菌丝生长抗性最差的时期。研究表明, 小麦扬花期是最易感染赤霉病的时期, 直至小麦灌浆期病原菌对小麦的侵染力才开始下降。小麦开花期, 由于麦穗从叶鞘中抽出, 开始与外界接触, 因此易于感染镰刀菌 (Prom et al., 1999), 此时若有毒素产生, 就会直接存留在小麦籽粒中。在小麦抽穗期至成熟期的任何阶段, 赤霉病的感染程度和病菌产生的毒素浓度都有可能增加, 如果此阶段遇到温暖、阴雨连绵的气候, 小麦染病和毒素污染的程度会加重。一般情况下, 在一个地方一旦有赤霉病发生, 则往后的几年里赤霉病都会持续发生。温度和湿度对病菌侵染和病害发展至关重要 (Champeil et al., 2004)。气象条件影响小麦赤霉病的发生一般分为 3 个阶段: 第一阶段是在小麦抽穗前, 其主要影响赤霉病菌子囊及子囊孢子的形成和积累; 第二阶段是在抽穗至开花期, 气候条件尤其是温度和湿度直接影响着子囊孢子的扩散和侵染; 第三阶段是在开花之后, 气候影响病害的发展程度。其中第二阶段的气候条件对病害流行具有决定性的作用。

Miller 等 (1983) 研究认为, 小麦受到赤霉病菌的侵染会产生 DON, 随着病害的发展, 毒素含量会逐渐增加。薛伟龙等 (1991) 发现早期遭受赤霉病菌侵染的麦穗组织内就产生了 DON, 含量为 $0.48\mu\text{g/g}$ 干穗。谢茂昌和王明祖 (1999) 通过田间调查结合毒素测定发现, 田间小麦赤霉病的发病级别与麦粒中 DON 含量之间、病粒率与麦粒 DON 含量之间都存在极其显著的相关性: 田间小麦发病级别在二级以上时, 麦粒的 DON 含量高于 $1000\mu\text{g/kg}$, 四级以上时, 麦粒的 DON 含量高于 $2000\mu\text{g/kg}$; 在病粒率小于 25% 时, DON 含量低于 $1200\mu\text{g/kg}$, 病粒率在 25%~40% 时, DON 含量为 $1200\sim 2200\mu\text{g/kg}$, 病粒率大于 40% 时, DON 含量则高于 $2200\mu\text{g/kg}$ 。

(二) 镰刀菌及其毒素

赤霉病的病原菌, 即镰刀菌因其大型分生孢子呈镰刀形而得名, 多种镰刀菌

均能引起小麦赤霉病, 1984 年全国小麦赤霉病研究协作组从我国 2450 份小麦赤霉病病穗中分离鉴定出 18 个镰刀菌种, 其中最主要的是以下 5 种: 禾谷镰刀菌 (*F. graminearum*)、黄色镰刀菌 (*F. culmorum*)、燕麦镰刀菌 (*F. avenaceum*)、梨孢镰刀菌 (*F. poae*)、雪腐镰刀菌 (*F. nivale*), 其中, 禾谷镰刀菌占 94.5% (全国小麦赤霉病研究协作组, 1984)。陆刚等 (1986) 的调查显示, 引起安徽省小麦赤霉病的主要病原菌为禾谷镰刀菌, 1976~1983 年其从安徽省 22 个市、县的 148 份赤霉病小麦穗中分离得到 3259 株镰刀菌, 其中禾谷镰刀菌占 96.7%, 样品中全部检出禾谷镰刀菌, 其中 66.2% (98 份) 的样品只检出禾谷镰刀菌, 其余样品可同时检出 2~4 种镰刀菌。在世界范围内, 特别是气候较为温暖的地方, 如欧洲、北美洲、亚洲, 禾谷镰刀菌占优势。禾谷镰刀菌属半知菌亚门镰孢属, 其生命力和腐生性很强, 寄主范围广, 可侵染小麦、大麦、玉米等禾本科作物, 侵染作物后生出白色絮状或绒状菌丝, 生长后期菌丝呈红色, 菌丝的最适生长温度是 25℃, 湿度越大, 菌丝生长越旺盛, 同时黑暗条件也有利于菌丝的生长 (张从宇等, 2003)。

不同的镰刀菌产生毒素的种类和能力有很大的差异, Eriksen 和 Alexander (1998) 总结了部分镰刀菌所产毒素的种类, 如表 1-1 所示, 其中禾谷镰刀菌 (*F. graminearum*) 主要产生 DON、A-DON 等, 禾谷镰刀菌和黄色镰刀菌是产 DON 的主要镰刀菌。

表 1-1 不同镰刀菌所产毒素的种类

种类	毒素种类
<i>F. acuminatum</i>	T-2、HT-2、DAS、MAS、MON、NEO
<i>F. avenaceum</i> (<i>F. crokwellense</i>)	MON、FUS C
<i>F. cerealis</i>	NIV、FUS X、ZEN、FUS C
<i>F. culmorum</i>	DON、ZEN、NIV、FUS X、FUS C、A-DON
<i>F. equiseti</i>	DAS、ZEN、FUC
<i>F. graminearum</i>	DON、A-DON、ZEN、NIV、FUS X
<i>F. oxysporum</i>	MON
<i>F. poae</i>	DAS、MAS、NIV、FUS X、T-2、HT-2、FUS C
<i>F. proliferatum</i>	FUM、MON
<i>F. sacchari</i> (<i>F. subglutinans</i>)	MON
<i>F. sambucinum</i>	DAS、MAS
<i>F. torulosum</i>	WOR
<i>F. semitectum</i> (<i>F. incarnatum</i>)	ZEN
<i>F. sporotrichioides</i>	T-2、HT-2、DAS、NEO、FUS C
<i>F. tricinctum</i>	FUS C
<i>F. verticilloides</i> (<i>F. moniliforme</i>)	FUM、FUS C

注: A-DON 为 3-,5-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇, DAS 为蛇形菌素, DON 为脱氧雪腐镰刀菌烯醇, FUC 为镰孢红素酮, FUM 为伏马菌素, FUS C 为镰刀菌素 C, FUS X 为镰刀菌烯酮 X, MAS 为 15-单乙酰镰刀菌烯三醇, MON 为串珠镰刀菌素, NEO 为新茄病镰刀菌烯醇, NIV 为雪腐镰刀菌烯醇, WOR 为渥曼青霉素, ZEN 为玉米赤霉烯酮

禾谷镰刀菌的不同菌株产生毒素的种类和能力不同，不同的培养条件下产生毒素的种类和能力也不相同，所产毒素主要有3类：单端孢霉烯族毒素(trichothecene-netoxin)、伏马菌素(fumonisins)和玉米赤霉烯酮(zearalenone)。单端孢霉烯族毒素是一大类化学性质相似的化合物，它们具有相同的基本环结构，即15个碳的骨架，C9和C10位的不饱和键与一个特征性的C12和C13位的环氧基团。其主要区别在于羟基和乙酰基的不同，结构如图1-2和表1-2所示。

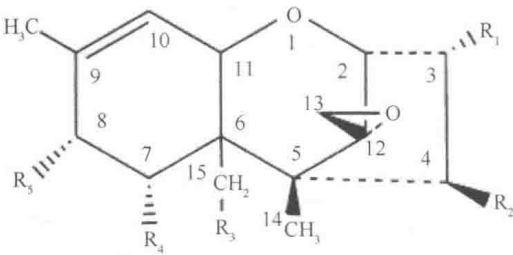


图 1-2 单端孢霉烯族毒素的基本结构

表 1-2 主要单端孢霉烯族毒素的结构

类型	单端孢霉烯族毒素	缩写	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
A 型	T-2 毒素	T-2	OH	OAc	OAc	H	—OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	HT-2 毒素	HT-2	OH	OH	OAc	H	—OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	T-2 三醇	T-2 triol	OH	OH	OH	H	—OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	T-2 四醇	T-2 tetraol	OH	OH	OH	H	OH
	3'-羟基 T-2	3'-OH T-2	OH	OAc	OAc	H	—OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	3'-羟基 HT-2	3'-OH HT-2	OH	OH	OAc	H	—OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	新茄病镰刀菌烯醇	NEO	OH	OAc	OAc	H	OH
	疣孢毒素	VER	H	OH	OH	H	H
	镰刀菌烯三醇	SCP	OH	OH	OH	H	H
	蛇形菌素	DAS	OH	OAc	OAc	H	H
B 型	15-单乙酰镰刀菌烯三醇	MAS	OH	OH	OAc	H	H
	脱氧雪腐镰刀菌烯醇	DON	OH	H	OH	OH	=O
	3-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇	3-A-DON	OAc	H	OH	OH	=O
	15-乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇	15-A-DON	OH	H	OAc	OH	=O
	雪腐镰刀菌烯醇	NIV	OH	OH	OH	OH	=O
	镰刀菌烯酮-X	FUS X	OH	OAc	OH	OH	=O

注：R 表示不同官能团；Ac 表示乙酰基（CH₃OC—）

根据它们的化学结构，单端孢霉烯族毒素被分为4种：A型、B型、C型、D型。其中A型和B型比较常见（表1-2），A型单端孢霉烯族毒素在C8位上没有羰基官能团，而B型在C8位上有羰基官能团。单端孢霉烯族毒素的羟基和其他取代基团不同，使得不同毒素的性质和生物活性不同，A型单端孢霉烯族毒素毒性比B型的强（Ueno et al., 1973）。

(三) DON 污染小麦概况

DON 污染小麦的现象广泛存在于全球各国，美国、日本、俄罗斯、南非及我国等均有相关报道（Binder et al., 2007）。表 1-3 为近年来一些国家或地区有关 DON 污染小麦报道的概况统计。表 1-3 中数据显示，近年来全球不同国家或地区种植的小麦都不同程度地受到 DON 的污染，最高污染阳性检出率达到 100%，最高含量达到 52 700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。陆刚等（1994）研究指出，不同年份 DON 污染小麦的水平与当年小麦赤霉病的发病程度具有显著的相关性，在小麦赤霉病轻度流行的年份，麦粒 DON 污染阳性检出率为 44.5%，平均含量为 312.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；在小麦赤霉病中度以上流行的年份，DON 污染阳性检出率为 100%，平均含量均大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；当小麦赤霉病大流行或特大流行时，DON 的平均含量大于 2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。小麦赤霉病主要发生在潮湿的温带地区，而我国大部分地区恰好处于该类型的环境中，这成为我国小麦 DON 污染较严重的原因之一。

表 1-3 近年来部分国家或地区小麦 DON 污染概况

小麦来源	小麦份数	污染率/%	DON 含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
奥地利、德国和斯洛伐克	23	100	42~4130	Berthiller et al., 2009
欧盟	30	60	443~8841	Monbaliu et al., 2009
阿根廷	53	46	430~9500	Basílico et al., 2010
突尼斯	65	83	0.0072~0.054	Bensassi et al., 2010
卢森堡	33	75	70~8000	Giraud et al., 2010
法国	713	100	均值 1143	Gourdain et al., 2011
塞尔维亚	15	28	41~309	Škrbić et al., 2011
波兰	10	100	13 400~52 700	Chełkowski et al., 2012
欧洲北部、中部和南部	71	55	均值 1058 最大值 7341	Rodrigues and Naehrer, 2012
朝鲜、东南亚和大洋洲	75	87	均值 922 最大值 5331	Rodrigues and Naehrer, 2012
塞尔维亚	103	92	50~3306	Stanković et al., 2012
荷兰	86	57	25~2524	van der Fels-Klerx et al., 2012
意大利	150	100	47~3715	Dall'Asta et al., 2013
印度	50	40	70~4730	Mishra et al., 2013
摩洛哥	81	12	65~1310	Ennouari et al., 2013
克罗地亚	51	33	115~278	Pleadin et al., 2013
巴西	113	67	206.3~4732.3	Sifuentes et al., 2013
	53	48	243.7~2281.3	Savi et al., 2014b
阿根廷	25	96	50.60~28 650	Cendoya et al., 2014
意大利和叙利亚	47	60	13~1230	Alkadri et al., 2014
	204	51	1.6~4374.4	李凤琴等, 2011
中国	162	86	2~591	Li et al., 2012
	56	90	259~4975	Cui et al., 2013
	180	75	14.5~41 157.1	Ji et al., 2014

(四) 小麦中 DON 限量水平

在 1995 年时对食品中的 DON 仅是偶尔加以控制，但在 20 世纪 90 年代末，每千克谷物及谷物产品中发现 DON 含量均为毫克数量级（欧洲尤为严重），阳性检出率也出现越来越高的趋势，并且大量的研究表明了其对人类和动物健康可产生严重的影响，自此该毒素引起了监督计划和监管当局高度的重视，成为许多国家小麦及其制品国际贸易中重要质量检测指标，许多国家先后制定了相关的限量法规，以保护人类的健康，并保障生产者和贸易商的经济利益。表 1-4 为不同国家现行的有关 DON 限量的法规的详细情况。

表 1-4 世界部分国家 DON 限量指标

国家	法规机构	允许最大值/(μg/kg)
奥地利	奥地利卫生部	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
德国	德国联邦卫生部	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
乌克兰	健康保护部和国家兽医部	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
白俄罗斯	卫生部	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
挪威	挪威食品安全局	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
瑞士	瑞士联邦公共卫生部	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
亚美尼亚	监督局和卫生局	1750（未加工的硬质小麦、燕麦和玉米）
		1250（除硬质小麦、燕麦和玉米以外未加工的谷物）
古巴	卫生部/营养和食物研究所	300（所有的饲料）
乌拉圭	公共卫生部技术实验室；乌拉圭牧农渔业部	1000（小麦粉、小麦副产品及小麦制作的食物）
美国	美国食品药品监督管理局	2000（人类食用磨粉用小麦）
		2000（成人食物用未清理软质小麦）
加拿大	加拿大卫生部	1000（婴幼儿食物用未清理软质小麦）
伊朗	伊朗标准和工业研究所； 卫生部和医疗评估所	1000
日本	日本厚生劳动省	1100（未加工小麦）
俄罗斯	俄罗斯联邦卫生部	700（硬质小麦、面粉）
中国	国家卫生和计划生育委员会；国家食品药品 监督管理总局	1000（谷物及其制品）

数据来源：全球真菌毒素法规在线数据库（<http://commodityregs.com/>）

另外，欧盟委员会规定未加工的硬质小麦、燕麦和玉米 DON 的限量为 1750μg/kg，除硬质小麦、燕麦和玉米以外的未加工谷物 DON 的限量为 1250μg/kg。我国除 2017 年 9 月 17 日正式施行的 GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品

中真菌毒素限量》中对谷物及其制品中的 DON 制定了限量标准（1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）之外，国家标准 GB 1351—2008 中认定赤霉病病粒超过 4% 的小麦不能供人畜食用。

二、DON 的结构和性质

DON 最早从感染了赤霉病的大麦中分离出来，其化学名为 12,13-环氧-3 α ,7 α ,15-三羟基单端孢霉-9-烯-8-酮，为极性化合物，其物理和化学特征见表 1-5（Sobrova et al., 2010）。动物和人类食用污染 DON 的食物和饲料后，DON 与脑干后区呕吐中枢的 5-羟色胺受体及多巴胺受体相互作用产生催吐作用，因此又被称为呕吐毒素。DON 毒性主要由分子中 C12/C13 位上的环氧基团产生，另外，DON 分子中 3 个自由羟基也与毒性有关，其中 C3 位羟基具有重要作用（Sundstøl et al., 2004）。DON 具有单端孢霉烯族毒素的基本结构，其中四氢吡喃和环戊烷环共享碳原子 2、12 和 5，从而形成刚性折叠。因此，尽管氧杂双环[3.2.1]辛烷系统与环氧基团的螺旋连接有利于亲核进攻导致水解，但其环氧基团在中性和弱酸性条件下稳定（Karlovsy, 2011）。

表 1-5 DON 的物理和化学特征

类别	名称或性质	类别	名称或性质
名称	脱氧雪腐镰刀菌烯醇（DON）、呕吐毒素	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	543.9 $\pm$ 50.0
IUPAC 命名	12,13-环氧-3 α ,7 α ,15-三羟基单端孢霉-9-烯-8-酮	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	151~153
分子式	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	206.9 $\pm$ 2.5
分子质量/（g/mol）	296.32	蒸气压/mmHg	4.26×10^{-14} （25 $^{\circ}\text{C}$ ）
物理状态	无色针状结晶	溶解性	极性有机溶剂（如甲醇、乙醇、氯仿、乙腈及乙酸乙酯）和水

三、DON 的毒性

DON 的毒性虽较其他真菌毒素毒性小，但其存在广泛，赤霉病大规模暴发时危害严重，已引起世界各国的普遍重视。

（一）急性毒性

DON 的毒性低于其他单端孢霉烯族毒素，但高剂量的 DON 也可导致休克。动物对 DON 的反应有种属和性别差异，雄性动物对毒素比较敏感，猪比小鼠、家禽、反刍动物更敏感。对于敏感动物，急性 DON 中毒的症状主要是腹痛、唾液分泌增加、腹泻、呕吐和食欲减退。高剂量 DON[$\geq 27\text{mg}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]的急性暴露，会引起受试动物的死亡或明显的组织损伤。相对低剂量 DON [$\geq 50\mu\text{g}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]的急性暴露会引起猪的呕吐。老鼠腹膜内 DON 注射半数致死量（median lethal

dose, LD₅₀) 为 49~70mg/kg, 口服 DON LD₅₀ 为 46~78mg/kg。为期 10 天的鸭子皮下注射 DON LD₅₀ 为 27mg/kg, 1 天的肉鸡口服 DON LD₅₀ 为 140mg/kg (Pestka, 2007)。虽然食用 DON 污染的饲料一般不会致死, 但其催吐和导致拒食而引起的副作用与其他单端孢霉烯族毒素产生的作用相当或者更强。

(二) 慢性毒性

由在动物日粮中长期给予 DON 引起的最常见现象是动物体重下降、食欲减退、营养吸收率降低, 并且免疫功能受到影响。饲料中 1~2mg/kg DON 会引起猪拒食, 而 12mg/kg 的 DON 则会导致猪食欲丧失。其他现象还包括甲状腺体积 (绝对/相对) 减小; 血清 T4 水平增加; 随着毒素浓度的增加, 胃食道区可见明显增厚和高度折叠; 白蛋白水平增加; α_2 球蛋白水平减少和白蛋白/球蛋白的值增加。雌性 B6C3F1 老鼠 (7 周) 喂养含 DON (20mg/kg) 毒素的饲料 16 周, 每日饲料食用量 [(2.94±0.66) g : (3.6±0.48) g]、平均体重 [(2.76±0.84) g : (12.94±1.68) g] 和总体重降低, 与对照组老鼠相比, 8 周后其血浆免疫球蛋白 A (IgA) 水平增加, 16 周后, 血浆 IgA 免疫复合物 (IgA-IC) 水平和肾小球膜 IgA 沉积物增加, 体内脾和淋巴集结 IgA 分泌也增加 (Iverson et al., 1995)。

(三) 细胞毒性

DON 对原核细胞和真核细胞都存在明显的毒性作用, DON 可以通过以下 4 条途径对原核细胞产生毒性作用: 一是通过渗透磷脂双层, 作用于亚细胞水平; 二是通过与细胞膜相互作用; 三是通过自由基介导的脂质过氧化作用; 四是上述 3 种方式中的一种或一种以上同时发挥作用 (李斌, 1999)。DON 可结合到真核生物核糖体 60S 亚基并干扰肽基转移酶的活性, 因此对真核细胞具有多重的抑制作用, 包括对蛋白质、DNA、RNA 合成系统的抑制, 线粒体功能的抑制, 从而影响细胞分裂和细胞膜功能 (Rocha et al., 2005)。

DON 对机体生长较快的细胞, 如淋巴细胞、脾细胞、胃肠道黏膜细胞、胸腺细胞、骨髓造血细胞等都有损伤作用, 而且可以抑制蛋白质的合成。Rizzo 等 (1992) 研究发现, DON 对大鼠的红细胞具有溶血作用, 但此作用有一个阈值, 低于 130 μ g/mL 这个阈值时红细胞则不会发生溶血反应。Cetin 和 Bullerman (2005) 利用 MTT 法检测了 DON 对哺乳动物细胞的毒性, 结果表明中国仓鼠卵巢细胞 (CHO-K1)、角质形成细胞 (C5-O) 和肝癌细胞 (HepG2) 对该毒素比较敏感, 高浓度的 DON (400~800ng/mL) 能明显抑制 CHO-K1 和人的正常肝细胞 (HL-7702) 的生长。DON 可明显抑制猪卵母细胞的成熟, 同时能引起培养的猪子宫内膜细胞的减少, 一些细胞还出现了线粒体肿胀、细胞膜破裂和细胞质空泡化等细胞死亡的现象 (Tiemann et al., 2003); DON 还可使家兔的心脏、肝、肾和