

谷物中镰刀菌毒素的污染

卫生部食品卫生监督检验所 罗雪云

镰刀菌属的菌种广泛分布于自然界,该菌是侵染田间谷物和贮藏的粮食的真菌之一。镰刀菌属的禾谷镰刀菌(*Fusarium graminearum*)、三线镰刀菌(*F. tricinatum*)、梨孢镰刀菌(*F. poae*)、串珠镰刀菌(*F. moniliforme*)等菌种在谷物生长繁殖的同时,还能产生有毒的代谢产物:玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)可引起猪的雌性激素亢进症^①;单端孢霉烯族化合物中的T-2毒素与食物中毒性白细胞缺乏症有关^②;脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON, 又称呕吐毒素)具有很强的致呕吐作用^③;丁烯酸内酯(butenolide)是导致牛烂蹄病的一种毒素^④。由于镰刀菌侵染谷物的普遍性、该菌产生的毒素对人畜健康的危害性、镰刀菌及其毒素在谷物上的污染,越来越引起世界各国普遍的重视。

玉米赤霉烯酮

玉米赤霉烯酮简称ZEN, 又称F₂, 是禾谷镰刀菌、三线镰刀菌、木贼镰刀菌(*F. equiseti*)、黄色镰刀菌(*F. culmorum*)、茄病镰刀菌(*F. solani*)、串珠镰刀菌等菌种在玉米、大麦、小麦等谷物上生长繁殖产生的二次代谢产物^⑤。猪和牛等家畜吃了被ZEN污染的谷物和饲料后,可引起动物的雌性激素亢进症,主要症状有阴道和乳腺肿胀,子宫肿大,外翻和脱垂,还可引起不育或流产。^⑥ ZEN主要作用于动物的生殖系统。每天经口给6周龄雌猪1mgZEN纯品,8天后出现外阴和乳腺肿大,给雌猪5mgZEN,4天后出现症状。猪的急性中毒症状除外阴肿大外,严重的还可引起阴道或直肠脱垂,子

宫增大、肿胀和扭曲,卵巢萎缩等。ZEN可引起雄性小猪睾丸萎缩,乳腺肿大等雌性化影响^⑦。给怀孕最后一个月母猪每天注射5mgZEN纯品可能引起死胎及畸胎^⑦。大鼠、小鼠、火鸡和牛等也可由于摄入ZEN引起雌性激素亢进症^⑧。

ZEN是一种白色结晶化合物,不溶于水、二硫化碳和四氯化碳,溶于碱性溶液、苯、氯仿、二氯甲烷、醋酸乙酯、乙腈和乙醇;微溶于石油醚^⑨。在短波紫外光下,ZEN呈蓝绿色荧光,其化学结构式如图1。

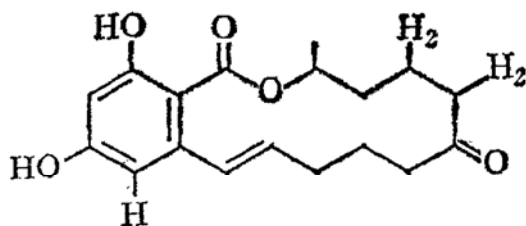


图1 ZEN的化学结构式

ZEN主要污染玉米、小麦、大麦、燕麦和小米。此外,还可污染芝麻、干草和青贮饲料等^⑩。Mirocha等^⑪对65份玉米样品的测定结果表明,有29份样品(占45%)检出该毒素,含量为0.1~2909ppm。Epply等^⑫报道,223份玉米样品中,有17%阳性样品,检出ZEN的含量为0.1~5.0ppm。Hesseltine等^⑬发现,在102份小麦中,有19份样品检出ZEN,其含量为364~11054ppb。我国于1986年对江苏^⑭ 安徽^⑮ 甘肃^⑯ ⑰ 河南^⑱ 江西和上海县的小麦进行了ZEN的污染调查。共检测439份样品,阳性样品140份,占31.9%。上海县、甘肃和江苏的小麦ZEN阳性样品分别占33.0%、40.6%和64.8%。

全部样品ZEN含量为0~0.78ppm。

表1 我国各地小麦中ZEN的污染

地区	样品数	阳性样品数	阳性率	ZEN(ppm)
江苏	54	35	64.8	0.051(0—0.30)
安徽	83	19	22.9	0.032(0—0.30)
河南	60	7	11.7	0.008(0—0.05)
甘肃	101	41	40.6	0.015(0—0.30)
江西	41	5	12.2	0.006(0—0.06)
上海县	100	33	33.0	0.011(0—0.78)
总计	439	140	31.9	

单端孢霉烯族化合物

单端孢霉烯族化合物是由三线镰刀菌、禾谷镰刀菌、茄病镰刀菌、雪腐镰刀菌(*F. nivale*)等菌种产生的二次代谢产物,它是一组生物活性和化学结构相似的化合物。到目前为止,已分离出该类毒素近70种。但天然污染谷物和饲料的单端孢霉烯族化合物主要有T-2、二醋酸蔗草镰刀菌烯醇(diacetoxyscirpenol DAS)、雪腐镰刀菌烯醇(nivalenol NIV)和DON^⑧。除镰刀菌外,头孢霉(*Cephalosporium*)、漆斑菌(*Myrothecium*)、葡萄状穗霉(*Stachybotrys*)、木霉(*Trichoderma*)和单端孢霉(*Trichothecium*)等真菌也能产生单端孢霉烯族化合物^⑨。

单端孢霉烯族化合物为无色结晶,其部分理化性质见表1。该化合物非常稳定,难溶于水,溶于极性溶剂,在烹调过程中不被破

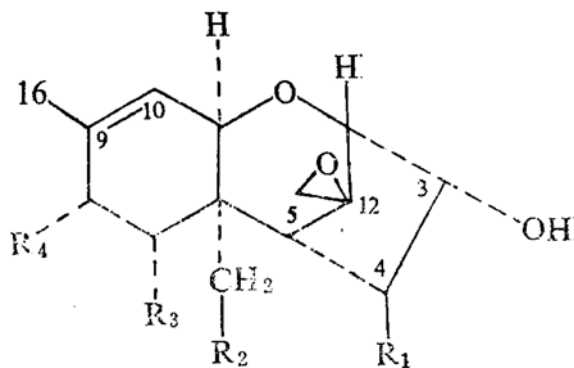


图2 单端孢霉烯族化合物的结构式

坏^⑩。其化学结构式如图2。

表2 单端孢霉烯族化合物的部分理化性质^⑧

毒素	分子式	分子量	熔点(℃)
T-2毒素	C ₂₄ H ₃₄ O ₉	466	151—152
DAS	C ₁₉ H ₂₆ O ₇	366	162—164
DON	C ₁₅ H ₂₀ O ₆	296	151—153
NIV	C ₁₅ H ₂₀ O ₇	312	222—223

单端孢霉烯族化合物对各种动物的急性毒性见表3^⑩。猪对T-2和DAS十分敏感,静脉注射一次剂量,T-2的LD₅₀为1.21mg/kg,DAS的LD₅₀为0.37mg/kg。注射后主要症状为呕吐、四肢轻瘫、排便次数增多,小肠粘膜出血,肠系膜淋巴结和脾脏急性坏死等。两种毒素引起的中毒症状基本相似,但DAS引起的中毒比T-2严重。Hsu等^⑩报道,牛群喂饲含2ppm T-2的霉玉米而导致20%的牛死亡,主要引

表3 单端孢霉烯族化合物T-2、DON、NIV和DAS的急性毒性

动物	给药途径	LD ₅₀ (mg/kg)			
		T-2	DON	NIV	DAS
小鼠	经口	—	9.20	—	—
	腹腔	5.2	70.0	4.1	23.0
	静注	—	—	—	12.0
新生小鼠	经口	10.5	46.0	—	—
	皮下	0.15	—	—	—
大鼠	经口	3.8	—	—	7.3
	腹腔	—	—	—	0.75
	静注	—	—	—	1.3
	皮下	—	—	0.9	—
豚鼠	经口	3.06	—	—	—
猫	皮下	0.5	—	—	—
猪	静注	1.21	—	—	0.37
狗	皮下	—	>0.1	—	—
	静注	—	—	—	1.1
鸭雏	皮下	—	27.0	—	—
鸡(1日龄)	经口	1.75	—	—	3.82
鸡(7日龄)	经口	4.0	—	—	5.0
红鲤鱼	经口	6.10	—	—	—
家兔	静注	—	—	—	1.0

起动物内脏广泛出血。家禽、马和猪喂饲含25ppm T-2的霉大麦而发生中毒, 主要引起食道和前胃等脏器粘膜坏死。DON可引起动物的胃肠道扩张和出血、睾丸充血等症状。致呕吐是单端孢霉烯族化合物对人和动物的主要毒性之一, 其对各种动物的最小致呕吐剂量见表4^②。鸭雏对T-2和DAS敏感, 而猪和狗对DON敏感。

表4 单端孢霉烯族化合物T-2、DON、NIV和DAS对动物的最小致呕吐剂量

动物	给毒途径	T-2	DON	NIV	DAS
鸭雏	皮下	0.1	13.5	1.0	0.2
猫	静注	<0.1	—	—	—
狗	皮下	0.1	—	—	—
猪	静注	—	0.1	—	—
猪	腹腔	—	0.05	—	—
鸽子	经口	0.75	10.0	—	—
	静注	0.15	—	—	—

徐达道和王加生^②对单端孢霉烯族化合物T-2、DON和NIV的毒理学以及各国食品中三种毒素的污染情况进行了详细的综述, 本文不再赘述。

在我国, 禾谷镰刀菌等菌种引起的麦类和玉米等谷物的赤霉病流行很广, 几乎遍及全国, 以长江中、下游为主。流行时, 轻的减产30%左右, 严重情况下减产可达80%以上, 并往往引起大面积人群和家畜中毒。中国科学院有机化学研究所^③从赤霉病大麦中分离出DON的结晶。1985年我国有部分地区发生麦类赤霉病流行, 并有食物中毒发生。河南濮阳市郊发生的赤霉病麦中毒, 经流行病学调查, 217人食用病麦, 101人中毒, 发病率为46.5%。中毒病人有恶心、呕吐、头晕、头痛、腹痛、腹胀、腹泻等症状。对病麦进行了DON、T-2和ZEN的检测, 全部样品均检出DON, 在引起食物中毒的14份病麦中, DON最低含量为2.0ppm, 最高达40.0ppm。仅2份样品检出ZEN,

含量分别为0.25ppm和0.5ppm。全部样品未检出T-2^④。这是第一次在国内外从引起食物中毒的赤霉病麦中检出DON, 国外仅报告了在引起牲畜中毒的病麦中检出该毒素, 故此发现为赤霉病麦中DON与人类赤霉病麦中毒提供了直接的证据。赤霉病麦中毒样品检测结果见表5。

表5 赤霉病麦中毒样品镰刀菌毒素的检测结果

样品号	镰刀菌毒素含量 (ppm)		
	DON	ZEN	T-2
1	16.0	未检出	未检出
2	27.6	未检出	未检出
3	2.0	未检出	未检出
4	10.0	未检出	未检出
5	30.0	未检出	未检出
6	20.0	0.25	未检出
7	16.0	未检出	未检出
8	26.7	未检出	未检出
9	16.0	未检出	未检出
10	26.7	未检出	未检出
11	30.0	未检出	未检出
12	40.0	未检出	未检出
13	26.7	0.5	未检出
14	20.0	未检出	未检出

1986年在江苏^⑤安徽^⑥河南^⑦甘肃^⑧江西^⑨贵州^⑩上海县^⑪的赤霉病麦流行区调查了正常小麦中DON的含量, 安徽、甘肃、河南和上海县DON阳性样品分别占53.3%、57.0%、57.7%和100%。安徽样品中DON的含量为0~4.0ppm, 平均含量为0.34ppm, 甘肃小麦样品污染DON比较严重, 平均含量为2.05ppm, 最高达20.0ppm。上海县的小麦样品中DON含量为0.05~2.0ppm, 平均含量为0.34ppm, 河南、贵州、江苏和江西的小麦样品中DON平均含量仅为0.04ppm。不同地区小麦中DON污染情况见表7。

由于镰刀菌毒素污染谷物比较普遍, 并

往往引起人畜食物中毒,因此世界各国,特别是小麦和玉米的生产国如加拿大、美国等国,和粮食进口国如日本等对粮食中镰刀菌毒素的污染问题给予高度重视。为了保证小麦等粮食的食用安全,保护人畜健康,避免摄入污染镰刀菌毒素的粮食,是有效的措施之一。因此加拿大、美国等国制订了小麦中DON的限量标准^②,苏联制订了小麦中DON的限量标准,同时还有谷物中ZEN和T-2以及油脂中ZEN的限量标准;巴西制订了玉米中ZEN的限量标准等。根据对我国各地小麦中DON的普查结果及参考国外标准,我们于1987年提出建议我国小麦中DON的限量标准为 ≤ 1000 ppb。该标准的制订对保证小麦的食用安全、防止食物中毒、保护消费者健康具有重要作用。

表7 我国各地小麦中DON的污染

地 区	样品数	阳性样品数	阳性率 (%)	DON含量 (ppm)
江 苏	202*	54	26.7	0.04(0~0.4)
安 徽	150	80	53.3	0.34(0~4.0)
河 南	97	56	57.7	0.04(0~0.4)
甘 肃	135	77	57.0	2.05(0~20.0)
江 西	100	31	31.0	0.04(0~0.48)
贵 州	31	3	9.7	0.04(0~0.8)
上海县	100	100	100.0	0.34(0~2.0)
总 计	815	401	49.2	

*其中有31份大麦, 18份元麦

(上接38页)

参 考 文 献

1. Schiemann, D.A, Can.J. Microbiol. 1979, 25: 1298~1231
2. 金子诚二等: 食品卫生杂志, 25(5): 424~425

参 考 文 献

- ①Stob M, et al. Nature 1962; 196: 1318.
- ②Mirocha C J and Pathre S V, Appl. Microbiol 1973, 16: 719.
- ③Versonder R F, et al. Appl Microbiol 1973, 26: 1008.
- ④Yates S G. Microbial Toxins Vol. VII. New York: Academic Press, 1971: 191.
- ⑤Mirocha C J, et al. Mycotoxins in Human and Animal Health. Pathotox Publishers Inc, 1977: 345.
- ⑥Mirocha C J, et al. Microbial Toxins. vol VII. New York: Academic Press, 1971: 107.
- ⑦Miller J K, et al. Vet. Rec 1973; 93: 555.
- ⑧Mirocha C J, et al. Mycotoxic fungi, Mycotoxins, Mycotoxicoses. Vol. I, New York and Basel Marcel Dekker Inc, 365.
- ⑨Mirocha C J and Christense C M. Mycotoxins Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co, 443.
- ⑩Eppley R M, et al. J Assoc off Anal Chem 1974; 57: 632.
- ⑪Hesseltin C w, et al. Mycologia 1978; 70: 14
- ⑫曹玉洁, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 61
- ⑬陆 刚, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 65
- ⑭汤云娣, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 69
- ⑮罗雪云, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 73
- ⑯唐文理, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 57
- ⑰郭红卫, 等. 食品卫生学进展1988; 5(1): 52
- ⑱Mirocha C J Conference of mycotoxins in animal feeds and grains related to animal health. In: Food and Drug Administration. Rockville, Maryland, FDA/BVM-79/139, June 8, 1979: 288.
- ⑲Bamburg J R and Strong F M. Microbial Toxins vol. VII. New York: Academic Press, 1971: 207
- ⑳Ueno Y (ed). Trichothecenes. Kodansha LTD Tokyo and Elsevier Science Publishers B V Amsterdam 1983: 7~307.
- ㉑Hsu I C et al. Appl. Microbiol 1972; 24: 684
- ㉒徐达道, 王加生. 食品卫生学进展1987; 4(1): 98
- ㉓中国科学院有机化学研究所, 等. 上海粮油科技 1977; 4: 52
- ㉔罗雪云, 等. 卫生研究1987; 16(4): 33.
- ㉕Van Egmond H P. Current limits and Regulations on mycotoxins, Joint FAO/WHO/UNEP Second International Conferences on Mycotoxins, Bangkok, Thailand 28 September to 3 October, 1987: 28