

次氯酸钠对花生饼中黄曲霉毒素 去毒效果的研究^{*}

冯定远¹ P. P. Atreja²

(1 华南农业大学动物科学系 广州, 510642; 2 印度国家奶业研究院营养系)

摘要 把自然条件下产生黄曲霉毒素的花生饼作化学去毒处理, 使用的脱毒剂为次氯酸钠, 次氯酸钠用量分别为 0.25%、0.50% 和 1.00%, 处理时间分别是 24、48 和 72h。试验结果表明, 次氯酸钠是一种有效的黄曲霉毒素脱毒剂, 添加 0.25% 次氯酸钠处理含有黄曲霉毒素的花生饼 24、48 和 72 h, 分别使黄曲霉毒素总量减少 93.32%、95.51% 和 96.27%; 而添加 1.00% 次氯酸钠处理不同时间的, 则分别使毒素量下降 94.82%、93.82% 和 96.65%。在本试验条件下, 不同处理条件之间的脱毒效果差异不显著。

关键词 黄曲霉毒素; 花生饼; 化学脱毒; 次氯酸钠

中图分类号 S 816.43

黄曲霉毒素为黄曲霉和寄生曲霉产毒菌株的代谢产物, 在结构上为二呋喃环和香豆素的衍生物, 分别为 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 等。它广泛分布于饲料、粮食和食品中, 花生饼尤其容易产生黄曲霉。饲料霉变不仅降低饲料的营养价值和适口性, 严重的会造成畜禽生产性能下降或死亡, 有的霉变饲料所产生的黄曲霉毒素经动物采食后会残留于畜产品中而影响人类的健康, 这种情况在高温高湿的热带亚热带地区尤为严重。通过有效的脱毒处理, 使饲料中的毒素被消除或降低至可饲用水平, 是一条值得探讨的途径。

使黄曲霉毒素脱毒或降低毒素含量的处理方法有物理方法(冯定远, 1995)、化学方法和生物方法, 化学方法常见的有氨处理 (Lakshmirajan et al, 1984)、亚硫酸氢钠处理 (Hagler et al, 1982) 等。用次氯酸钠处理不同食品和饲料中的黄曲霉毒素亦有报道 (Trager et al, 1967; Natarajan et al, 1975)。本研究选用最容易产生黄曲霉毒素的花生饼作为待处理饲料, 旨在探讨次氯酸钠的不同处理浓度和处理时间的脱毒效果, 寻找有效的处理条件。

1 材料和方法

1.1 饲料

以自然条件下产生黄曲霉毒素的花生饼作脱毒处理的饲料, 黄曲霉毒素的总含量为 84.5 μg/kg 饲料。

1.2 脱毒剂及其处理浓度

选用次氯酸钠作为黄曲霉毒素的脱毒剂, 次氯酸钠的用量分别为 0.25%、0.50% 和 1.00%。

1996—04—29 收稿 冯定远, 男, 35 岁, 副教授, 硕士

^{*} 国家教委资助课题

1.3 处理时间及处理方法

用次氯酸钠处理含有黄曲霉毒素的花生饼,其处理时间分别为 24、48 和 72 h。
待处理的花生饼加入次氯酸钠后,用蒸馏水把水分含量调至 25%,然后放进塑料薄膜袋内,密封放置至相应的处理时间后,取样测定样本的黄曲霉毒素含量。设对照样本,不加次氯酸钠,但调至相同的湿度。每个处理设置 6 个重复。每袋处理的花生饼重 150 g。

1.4 黄曲霉毒素的测定

测定黄曲霉毒素的花生饼样本按照 Pons 等(1980)的程序进行处理。经处理的样本用高效液相色谱(HPLC)测定黄曲霉毒素含量(B₁、B₂、G₁、G₂ 和总量),测定按 Parker 等(1966)推荐的方法进行。黄曲霉毒素标准样由美国 Sigma 公司提供。

2 结果

2.1 次氯酸钠对花生饼中黄曲霉毒素的脱毒效果

次氯酸钠是一种有效的黄曲霉毒素脱毒剂,可降低花生饼中的黄曲霉毒素含量。试验结果列于表 1。

表 1 次氯酸钠处理含黄曲霉毒素花生饼的脱毒效果

处理时间/h	毒 素	处 理 浓 度/(%)			
		0	0.25	0.50	1.00
24	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	84.5	5.64	5.05	4.38
	下降程度/(%)	0	93.32	94.02	94.82
48	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	84.5	3.79	4.25	5.22
	下降程度/(%)	0	95.51	94.97	93.82
72	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	84.5	3.15	3.67	2.83
	下降程度/(%)	0	96.27	95.65	96.65

试验结果经显著性检验,不同次氯酸钠用量之间以及不同处理时间之间对花生饼中黄曲霉毒素脱毒效果的差异均不显著($P>0.05$),这表明:在本试验的条件下,0.25%次氯酸钠处理 24 h 即可使花生饼中黄曲霉毒素下降至一稳定水平,次氯酸钠使花生饼中黄曲霉毒素减少了 93.32%~96.65%。绝大部分黄曲霉毒素被破坏,使花生饼中黄曲霉毒素含量降至可直接饲用的水平。

2.2 次氯酸钠处理含黄曲霉毒素花生饼对各个单项毒素的去毒效果

黄曲霉毒素由一系列单项毒素组成,在饲料中的重要毒素有 B₁、B₂、G₁ 和 G₂,毒性最大的是 B₁,是强烈致癌物质。次氯酸钠的不同用量和处理时间对 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的去毒效果见表 2,从表中可以看出,不同处理条件下各个黄曲霉毒素下降的程度不同,同一处理条件下各个黄曲霉毒素的降低比例亦不同,以 0.25%次氯酸钠处理 24h 后,黄曲霉毒素 B₁ 含量下降了 96.05%,B₂ 含量下降了 95.67%,G₁ 含量下降了 93.62%,而 G₂ 含量则下降了 55.55%。以 0.50% 的次氯酸钠处理 48 h 后,B₂、G₁ 和 G₂ 下降至测不出来的水平,一般的情况是 B₁ 被消除的程度较高。

表 2 次氯酸钠处理对花生饼中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的脱毒效果

处理时间/h	毒素/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	次 氯 酸 钠 用 量/(%)			
		0	0.25	0.50	1.00
24	B ₁	66.30	2.62	1.85	1.89
	B ₂	15.10	0.65	1.05	0.76
	G ₁	7.84	0.50	1.30	0.65
	G ₂	4.23	1.88	0.85	1.08
48	B ₁	66.30	1.80	1.65	1.63
	B ₂	15.10	0.73	0	0.64
	G ₁	7.84	0.83	0	1.55
	G ₂	4.23	0.43	0	1.40
72	B ₁	66.30	1.36	1.62	1.89
	B ₂	15.10	0.74	1.50	0.83
	G ₁	7.84	0	0.70	0
	G ₂	4.23	1.05	1.45	0

2.3 次氯酸钠处理后花生饼的外观变化

次氯酸钠处理花生饼时, 在操作过程中会放出大量的热, 而且处理后的样本容易粘结成块状。同时, 花生饼的色泽由黄色变为褐黑色, 使花生饼作为饲料原料的表面感观改变, 对其饲用价值有一定的影响。

3 讨论

3.1 次氯酸钠对花生饼中黄曲霉毒素脱毒的处理条件

次氯酸钠是一种很有效的黄曲霉毒素脱毒剂(Trager et al, 1967)。本研究进一步证实了次氯酸钠对黄曲霉毒素的去毒作用。在本试验条件下, 从 0.25%到 1.00% 的次氯酸钠用量之间的去毒效果没有显著差异, 这与 Natarajan 等(1975)的报道不同, 他们在使用次氯酸钠处理含有黄曲霉毒素的整粒花生时发现: 次氯酸钠的用量和处理时的 pH 值是影响脱毒效果的重要因素, 0.4%次氯酸钠用量才能显示明显的效果。这种差异可能与花生饼经压榨取油后, 物理结构的改变和脂肪保护作用的消除有关。含有黄曲霉毒素的饲料或食品应用次氯酸钠脱毒时, 油脂的作用如何, 尚有待证实。

在本试验条件下, 不同的处理时间之间的脱毒效果差异不显著, 这与同一组研究者应用次氯酸钠处理花生粕的黄曲霉毒素的结果是一致的(Natarajan et al, 1975), 他们认为反应的时间和温度并不影响脱毒的效果。

次氯酸钠作为黄曲霉毒素脱毒剂, 其作用条件(用量和时间)并不明显影响其脱毒效果, 这一点与其他脱毒剂是不同的。氨处理含黄曲霉毒素的饲料, 其效果随氨的用量和处理时间而不同(Southern et al, 1980; Lakshmirajan et al, 1984)。因此, 从这一点来看, 次氯酸钠是更有效的黄曲霉毒素脱毒剂。

3.2 次氯酸钠对各种黄曲霉毒素的脱毒效果

本试验结果表明, 次氯酸钠作用条件(用量和时间)对花生饼中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁

和 G_2 的脱毒程度是不同的, 同一处理条件下使各个毒素下降的比例亦不同, 其中 B_1 的降低程度最大。由于 B_1 的毒性最大, 因此, 次氯酸钠不仅有效地使毒素总量降低, 而且最具危害性的 B_1 能更多地被消除。实际上, 不同脱毒方法的效果是有特征性差异的, 利用阳光紫外线辐照含黄曲霉毒素的花生饼, 其 G_1 和 G_2 几乎完全被消除, 而 B_1 则仅减少 42.31% (冯定远, 1995), 用亚硫酸氢钠或氢氧化钠处理含黄曲霉毒素的饲料, 其各个毒素的下降比例亦与次氯酸钠的结果不同 (Doyle et al., 1978b; Brekke et al., 1978)。

3.3 次氯酸钠处理含黄曲霉毒素花生饼的毒素变化及其机理

黄曲霉毒素中已经明确其化学结构的有 10 多种, 其中以 B_1 为主, 天然饲料和食品中产生的黄曲霉毒素是 B_1 、 B_2 、 G_1 和 G_2 , 在动物体内经代谢会转变为其他形式的毒素。牛奶中的毒素 M_1 是饲料中的 B_1 转化过来的。本试验中发现, 经次氯酸钠处理后的黄曲霉毒素发生了变化, 比较表 1 和表 2 的结果, 经处理后, B_1 、 B_2 、 G_1 和 G_2 的总和小于黄曲霉毒素的总量, 这表明, 经处理过的毒素中, 有些毒素部分转化为其他黄曲霉毒素或其他物质, 是否转化为其他毒素有待进一步证实。经处理后的黄曲霉毒素的变化与各种脱毒剂的作用机理有关, 但关于次氯酸钠的脱毒机理尚未见报道。

黄曲霉毒素脱毒的机制一般有两种方式, 一种是强碱作用下, 黄曲霉毒素的内脂环被打开, 形成香豆素钠盐或铵盐, 使毒素的毒性消失, 氢氧化钠、氨水处理就是以这种方式解毒的 (Moerck et al. 1980); 另一种是氧的诱导作用下, 某些基团如亚硫酸氢根在黄曲霉毒素的二氢呋喃的 15 和 16 位置上结合, 从而使黄曲霉毒素失去毒性, 这种方法并不破坏内脂环。亚硫酸氢钠对黄曲霉毒素的脱毒机理就是这种方式 (Dolge et al., 1978a)。但 Moerck 等认为亚硫酸氢钠同时具有破坏内脂环的作用。碱处理破坏黄曲霉毒素的内脂环从而使毒性消失, 但遇到酸性环境时, 这种反应机制是可逆的, 黄曲霉毒素的毒性重新出现 (Coomes et al., 1966; Parker et al., 1966)。这种脱毒效果并不可靠, 因为动物消化道是酸性环境。次氯酸钠的脱毒机理可能是次氯酸钠中的氧原子的氧诱导作用, 因为次氯酸钠的氧是化学活性的基团, 因此不会受酸碱条件的影响, 也就是说, 这种脱毒是可靠的, 但这一机理仍有待证实。

3.4 次氯酸钠处理后花生饼的饲用价值

次氯酸钠处理使花生饼变成黑褐色, 同时, 样本出现结块现象, 直接影响到作为饲料原料的感观。由于次氯酸钠是强的氧化剂, 处理时又会产生大量的热, 可能会影响饲料的某些营养成分如维生素和赖氨酸的利用效率。因此, 次氯酸钠处理饲料会在一定程度上影响其营养价值和饲料价值, 但对于反刍动物的影响较小。

参 考 文 献

冯定远. 1995. 花生饼中黄曲霉毒素物理去毒的试验. 广东饲料, 6: 14~15

Brekke O L, Stringfellow A C, Peplinski. 1978. Aflatoxin inactivation in corn by ammonia gas; Laboratory trials. J Agr Food Chem, 26: 138~142

Coomes T J, Growther P C, Farrell A J et al. 1966. Experimental detoxification of groundnut meals containing aflatoxin. Nature, 520: 406~411

Doyle M P, Marth E H. 1978a. Bisulfite degrades aflatoxin; Effect of temp. and concentration of bisulfite. J Food Prot, 41: 774~780

Doyle M P, Marth E H. 1978b. Bisulfite degrades aflatoxin; Effect of citric acid, methanol and possible

- mechanism of degradation. *J Food Prot*, 48: 891~895
- Hagler Jr W M, Hutchins J E, Hamilton P B. 1982. Destruction of aflatoxin in corn with sodium bisulfite. *J Food Prot*, 45: 1287~1290
- Lakshmirajan S, Reddy V R, Rao P V. 1984. Efficiency of selected methods of detoxification of feeds infested with aflatoxin. *Indian J Anim Sci*, 54: 348~352
- Moerck K, McElfresh P, Wohlman A, et al. 1980. Aflatoxin destruction in corn using sodium bisulfite, sodium hydroxide and aqueous ammonia. *J Food Prot*, 43: 571~575
- Natarajan K R, Rhee K C, Cater C M, et al. 1975. Destruction of aflatoxin in peanut protein isolates by sodium hypochlorite. *J Am Oil Chem Soc*, 52: 160~165
- Parker W A, Melnick D. 1966. Absence of aflatoxin from refined vegetable oils. *J A O A C*, 43: 635~638
- Pons W A Jr, Lee L S, Stolott L. 1980. Revised method for aflatoxin in cottonseed products and comparison of thin layer chromatography and high pressure liquid chromatography determinative steps; collaborative study. *J A O A C*, 61: 1374~1379
- Southern L L, Ckawson A J. 1980. Ammoniation of corn contaminated with aflatoxin and its effect on growing rats. *J Anim Sci*, 50: 459~463
- Trager W, Stoloff L. 1967. Possible reaction for aflatoxin detoxification. *J Agr Food Chem*, 15: 679~683

DETOXIFICATION OF AFLATOXIN IN GROUNDNUT CAKE WITH SODIUM HYPOCHLORITE

Feng Dingyuan¹ P. P. Atreja²

(1 Dept. of Anim. Sci., South China Agr. Univ., Guangzhou, 510642;

2 Division of Dairy Cattle Nutrition, National Dairy Research Institute, India)

Abstract

Aflatoxin contaminated groundnut cake (GNC) was treated with sodium hypochlorite for detoxification. The treatment was at 0.25%, 0.50% and 1.0% levels and samples stored at 25% moisture level and ambient temperature in sealed polyethylene bags. The durations of treatment was 24, 48 and 72 hours. The present experiment showed that sodium hypochlorite is an effective reagents for destroying aflatoxin in GNC. Both the level of chemical and treatment time were not important factors for detoxification in this trial and there were no significant difference between the different level of chemical and duration of treatment ($P > 0.05$). The treatment with 0.25% sodium hypochlorite for 24, 48 and 72 hours could reduce aflatoxin by 93.32%, 95.51% and 96.27% respectively. The destruction of aflatoxin in GNC was 94.82%, 93.82% and 96.65% for 1.00% of sodium hypochlorite treatment for the three treatment duration respectively.

Key words aflatoxin; detoxification; groundnut cake; sodium hypochlorite