

認識飼料中被遮蔽的黴菌毒素

生百興業有限公司 研發部

高原物料價格是養豬大哥大姐心中一大重擔，因此提高飼料效率是養豬業者長期追求的目標。在知識傳播快速的時代，我們都明瞭飼料中的黴菌毒素對畜禽飼料效率有著負面影響，目前明確知道飼料中常見污染有嘔吐毒素 (deoxynivalenol, DON)、F-2 毒素 (zearalenone, ZEN)、伏馬鏟孢毒素 (Fumonisin) 和赭曲毒素 A (ochratoxin A, OTA) 等。所以許多各大廠商以及台灣生百公司共同參與飼料品質把關行列，定期檢測飼料中黴菌毒素含量供養豬業者參考。

飼料中被遮蔽的黴菌毒素 (Masked mycotoxin) 造成黴菌毒素檢測值嚴重被低估，也就是說飼料中被檢驗出的黴菌毒素含量僅是黴菌毒素總量一部份，其他黴菌毒素卻以遮蔽方式存在無法被常規的檢驗方法分析出來。何謂遮蔽性黴菌毒素，主要是因為黴菌毒素在原物料中會和醣分子結合，目前最重要的遮蔽性毒素為 F-2 毒素-14-D-β-吡喃葡萄糖苷 (zearalenone-14-β-D-glucopyranoside, Z14G) (見圖 1) 和嘔吐毒素 D3G (見圖 2)，黑色箭頭處為與醣分子鍵結，這兩者已被證實會在自然狀況下污染小麥，大麥和玉米等作物。

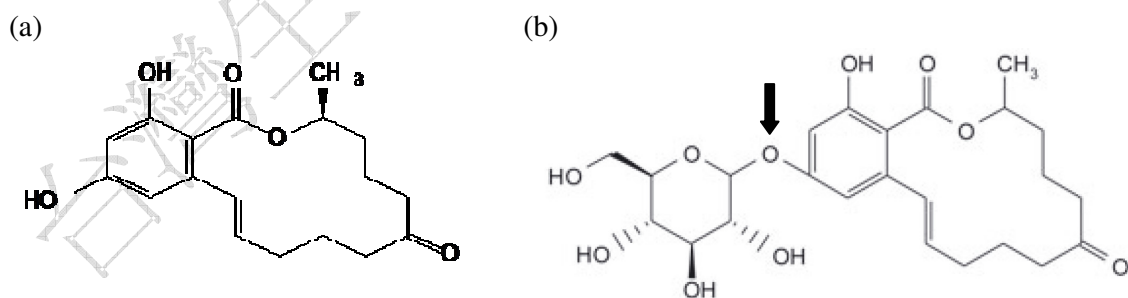


圖 1 結構圖 (a) F-2 毒素 (ZEN) (b) 遮蔽性 F-2 毒素 (Z14G)

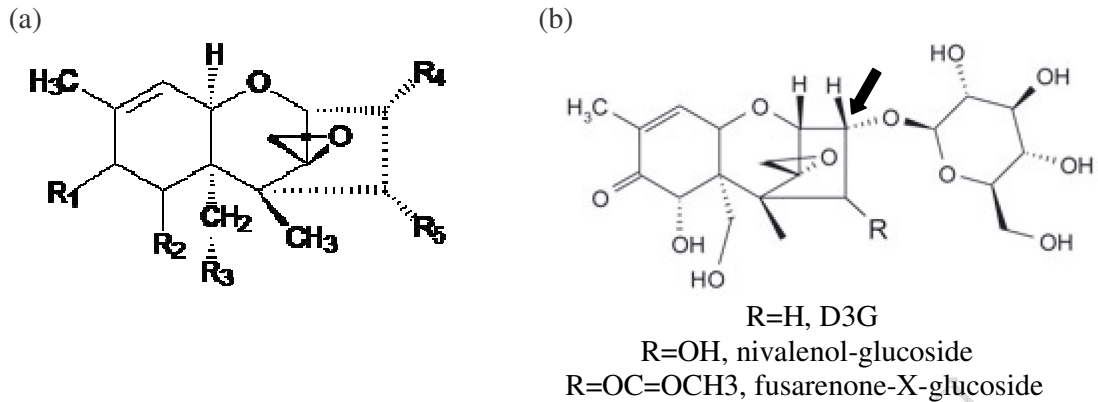


圖 2 結構圖 (a) 嘔吐毒素 (DON) (b) 遮蔽性嘔吐毒素 (D3G)

遮蔽性 F-2 毒素 (Masked F-2 toxin)

許多鐮刀菌屬 (*Fusarium*) 感染穀物作物和玉米會產生一種似動情素的 F-2 毒素化合物，與葡萄糖產生共軛的轉化效果。利用玉米細胞懸浮液培養可知道 F-2 毒素經還原作用後其第一階段的代謝產物 α -zearalenol (α -ZEL) 和 β -zearalenol (β -ZEL)，以及與葡萄糖結合的各種化合物，特別是 Z14G (圖 1)。

目前為止，只有少數的研究證實作物中，這些代謝產物的存在。調查 10 個小麥樣品顯示 Z14G 和 ZEN 的相對比例平均約 27%。另外 30 種食品和飼料原料包括玉米、小麥、燕麥、玉米片和麵包分析 ZEN、 α -ZEL、 β -ZEL、Z14G、 α -ZELG (α -zearalenol-14- β -D-glucopyranoside)、 β -ZELG、Z14S，在這些樣品中 ZEN、 α -ZEL 和 β -ZEL 發生率分別佔有樣品數 80%、53% 和 63%，另外有 9 個樣品檢測出 Z14G，濃度高達 274 ppb，而一個玉米樣品檢測出 Z14G (274 ppb)、Z14S (51 ppb)、 β -ZELG (92 ppb) 和相對低濃度的 ZEN (59 ppb)，顯示約 90% 可利用的 ZEN 已進行代謝作用。

另一種遮蔽性 F-2 毒素是 zearalenone-14-sulfate (Z14S) (見圖 3) 也發現出現在不同穀物食品，如麵粉、全麥麵包、玉米粉、英式餅乾、小麥片、麥麩、麥片、美式餅乾、穀物點心棒和玉米粥，其中麩皮為污染為最常見。

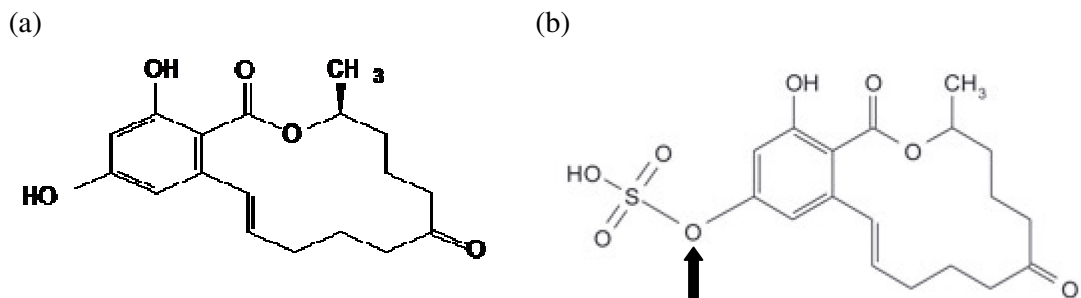


圖 3 結構圖 (a) F-2 毒素 (ZEN) (b) 遮蔽性 F-2 毒素 (Z14S)

遮蔽性嘔吐毒素 (Masked deoxynivalenol)

最新研究期刊發表，指出被分泌 DON 的真菌感染穀類作物具有去除這種黴菌毒素毒性的能力，主要途徑是 DON 與葡萄糖一部分共軛形成的 D3G (圖 2)，這部分已經可以從玉米粒懸浮培養液及受污染的小麥中分離出來。D3G 經由體外試驗證實能夠顯著性降低小麥中核糖體的蛋白質合成能力。還有學者也推測毒性較低的 DON 共軛物的形成，可能會讓小麥反應出部份赤黴病抗性作用。此外，從阿拉伯芥 (*Arabidopsis thaliana*) 分離出來的 UDP-葡萄糖基轉移酶會催化葡萄糖從 UDP-葡萄糖轉移到 DON 第三個碳原子的羥基基團 (註 1)。

先前已知道 D3G 可存在於小麥麩皮、麵粉、玉米、花生、大麥、燕麥、啤酒等作物。過去研究資料提出 99 個穀類樣品中 DON 檢出率 20%，不過 D3G 和 DON 的比值隨著時間的變化，DON 檢出率最高可達到 46% 甚至是 70%，顯示出 D3G 轉換成 DON 是相對比較穩定。

表 1 收集全世界穀物原料和食品分析遮蔽性黴菌毒素 D3G 之發生率

事件	A	B	C	D	E
樣品	小麥	玉米	小麥	麵包、餅乾	早餐、點心
樣品數(個)	192	204	150	84	116
檢出率(%)	52	33.8	86.7	2.4	80
檢測值(ppb)	2-238	2-499	50-850	<100	5-72

收集全世界穀物原料和食品分析 D3G 和 DON 的發生率，如表 1 和表 2 所示。結果發現一些小麥樣品中，D3G 的污染值是相當高的，有些研究學家甚

至提出部分樣品中 D3G 的含量高於 DON。這現象指出由於樣品包括了加工食品，於加工過程中酵素分解多醣體時，D3G 會被釋放出來。以大麥穀粒製成麥芽為例，當穀物的 D3G 濃度低於最低偵測極限值時，會在發芽的過程累加，使得汙染轉移到啤酒產品中。目前尚未知 DON 是如何鍵結到醣基上，因此，DON 毒素的總濃度 (含 D3G) 也無法很清楚知道。

表 2 收集全世界穀物原料和食品分析 DON 之發生率

事件	A	B	C
樣品	小麥	玉米	小麥
樣品數(個)	192	204	150
檢出率(%)	88	50.5	100
檢測值(ppb)	2-591	2-4374	50-3740

結論

研究報告顯示飼料若進行發酵水解步驟可大大增加黴菌毒素總含量，如同上述大麥穀粒製成麥芽的過程，主要是因為酵素破壞黴菌毒素隱藏的機制。隱藏機制如錯化作用 (complexation) 的共價鍵結合或大分子如澱粉的物理性包覆 (physical entrapment)，如圖 1、2 和 3 的 Z14G、D3G 和 Z14S 與糖苷鍵結的結構。

建議

所以各位大哥大姐在使用發酵性飼料原料時，如 DDGS、發酵酒粕甚至是發酵豆粉均有機會經由酵素水解過釋放出遮蔽性黴菌毒素，因發酵過程菌種均會產生澱粉酶將黴菌毒素與醣類產生之醣苷鍵切除而釋出。由於 F-2 毒素和嘔吐毒素已知可分別受到酯酶 (esterase) 和環氧化還原酶 (epoxide reductase) 作用後而失去毒性活性，但其特效酶對遮蔽性黴菌毒素包括 Z14G、D3G 和 Z14S 的酵素切位因不受到醣類結合遮蔽。因此如圖 4 分解過程顯示，以基因選殖環氧化還原酶和酯酶將可有效降低包括遮蔽性嘔吐毒素、F-2 毒素及伏馬鐮孢毒素對畜

禽的潛在危害。

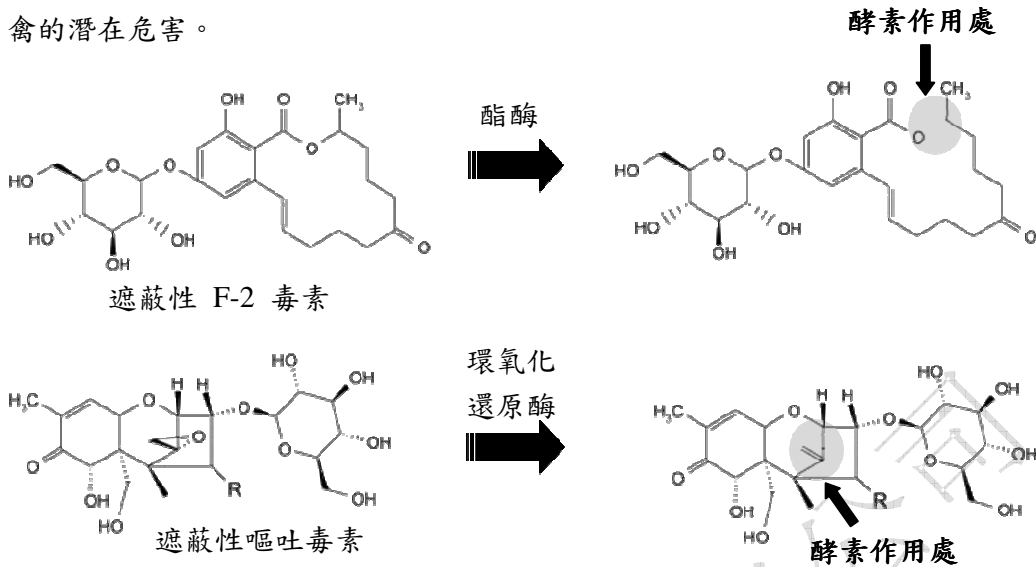
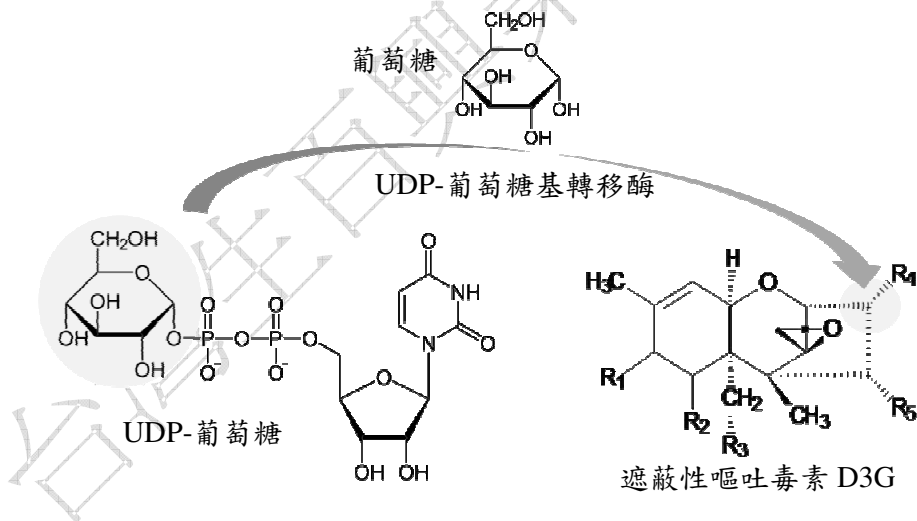


圖 4 利用基因選殖黴菌毒素降解酵素可以不受糖苷鍵遮蔽效果而成功將遮蔽性黴菌毒素進行降解的化學結構圖示

阿拉伯芥 (*Arabidopsis thaliana*)

擬南芥 (*Arabidopsis thaliana*)，又名鼠耳芥、阿拉伯芥、阿拉伯草。所扮演的角色正彷彿小鼠和果蠅在人類生物學中一樣，作為研究的模式生物之一。



註 1 UDP-葡萄糖基轉移酶會催化葡萄糖 (紫色圓圈) 從 UDP-葡萄糖轉移到 DON 第三個碳原子的羥基基團

參考文獻

Berthiller, F., C. Crews, C. Dall'asta, S. D. Saeger, G. Haesaert, P. Karlovsky, I. P. Oswald, W. Seefelder, G. Speijers and J. Stroka. 2012. Masked mycotoxins: A review. *Mol. Nutr. Food Res.* 1-22.