

陈亭宇, 陈建明, 谭红霞, 等. 啤酒中呕吐毒素的污染、变化及生产过程中的控制进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(12): 413–420.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110303

CHEN Tingyu, CHEN Jianming, TAN Hongxia, et al. Research Progress on Contamination, Variation and Control of DON during Beer Processing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(12): 413–420. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110303

· 专题综述 ·

啤酒中呕吐毒素的污染、变化及生产过程中的控制进展

陈亭宇¹, 陈建明¹, 谭红霞¹, 周鸿媛^{1,2}, 张宇昊^{1,2,3}, 戴宏杰^{1,2}, 马良^{1,2,3,*}

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715;

2. 川渝共建特色食品重庆市重点实验室, 重庆 400715;

3. 国家市场监管重点实验室(调味品监管技术), 重庆 401121)

摘要: 啤酒产业是我国饮料酒行业中发展最为迅速的产业之一, 啤酒的原料生产和加工酿造环节与产品品质和产业发展密切相关。其中, 啤酒原料污染或加工过程不当而产生的呕吐毒素(Deoxynivalenol, DON)控制是最关键、最受关注的研究热点之一。本文针对影响啤酒品质和安全的重要真菌毒素 DON 的污染情况进行分析, 结合啤酒酿造关键工艺分析 DON 迁移及转化情况, 从物理、化学和生物这三大方法分别探讨了啤酒酿造过程中 DON 污染的控制措施, 并提出 DON 控制潜在发展方向, 旨在为啤酒中 DON 污染控制、啤酒品质进一步提升提供理论支撑。

关键词: 呕吐毒素, 啤酒, 污染, 转化, 控制

中图分类号: TS262.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)12-0413-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110303

本文网刊:



Research Progress on Contamination, Variation and Control of DON during Beer Processing

CHEN Tingyu¹, CHEN Jianming¹, TAN Hongxia¹, ZHOU Hongyuan^{1,2}, ZHANG Yuhao^{1,2,3},
DAI Hongjie^{1,2}, MA Liang^{1,2,3,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Speciality Food Co-built by Sichuan and Chongqing, Chongqing 400715, China;

3. Key Laboratory of Condiment Supervision Technology for State Market Regulation, Chongqing 401121, China)

Abstract: The beer industry is one of the most rapidly developing industries in Chinese beverage alcohol industry, in which the production of raw materials and processing of beer are closely related to the quality of products and industrial development. The control of Deoxynivalenol (DON) from contamination of raw materials or processing of beer is one of the most critical and interesting research areas. This paper analyzes the contamination of DON, which is an important mycotoxin that affects the quality and safety of beer. Combined with the migration and transformation of DON during the key stages of beer processing, the measures for controlling DON in beer processing are elaborated from three major methods of physics, chemistry and biology, which provides the theoretical basis for controlling DON contamination and improving the quality of beer.

Key words: deoxynivalenol; beer; contamination; transformation; control

收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072137); 国家自然科学基金联合基金项目(U22A20551); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2023TIAD-KPX0066)。

作者简介: 陈亭宇(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全与质量控制, E-mail: 569877574@qq.com。

* 通信作者: 马良(1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与质量控制, E-mail: zhyhml@163.com。

啤酒是世界三大古酒(葡萄酒、啤酒、黄酒)之一,以麦芽、水、啤酒花等为原料发酵酿制,在世界范围内流行,已成为欧盟消费量最大的酒精饮料^[1-2]。啤酒在我国酒精饮料行业中占据着重要的组成地位,是仅次于白酒的第二产业。啤酒主要酿造过程包括制麦、碾磨、糖化、发酵、成熟、过滤、澄清等,其中在制麦、糖化、发酵过程中的微生物污染及其不良代谢产物是影响啤酒品质及安全性的的重要因素^[3-5]。在啤酒受污染的微生物中,对啤酒品质安全影响最大的是霉菌毒素污染,其中呕吐毒素(又名脱氧雪腐镰刀菌烯醇, Deoxynivalenol, DON)最为突出。DON 的存在会导致啤酒变质,出现浑浊、酸化并产生不愉快的芳香化合物等问题^[5-6]。DON 可以引起猪产生呕吐症状,故命名为呕吐毒素,其会导致胃肠道问题,如恶心、呕吐、腹泻、胃痛和消化不良^[7];高剂量的 DON 暴露会对肝脏造成损伤,包括肝细胞变性、坏死和炎症反应^[8];干扰免疫系统的功能,导致人体对感染和疾病的抵抗力下降等^[9]。因此, DON 对啤酒品质安全和人类健康具有潜在威胁。本文对近年来啤酒中呕吐毒素的污染现状进行梳理和分析,首先总结了啤酒中 DON 的污染情况,系统梳理了啤酒主要酿造过程(制麦、糖化、发酵)中 DON 的迁移与转化情况,并结合当前的控制手段进行了讨论,总结和阐明了目前啤酒生产过程中 DON 的主要控制措施,最后指出了啤酒酿造在今后的生产控制环节中 DON 控制的未来研究方向和重点,以期为提升啤酒产品安全、推动啤酒产业发展提供理论参考。

1 啤酒中 DON 的污染

谷物易受霉菌毒素污染,以其作为生产原料会严重影响啤酒品质 and 安全性,进而危害人体健康^[10]。例如,大麦、小麦、玉米、大米、燕麦、高粱等谷物原料、辅料极易被镰刀菌、曲霉菌、链格孢菌等霉菌感染,产生霉菌毒素^[11-12]。啤酒中的最常见的霉菌污染毒素是镰刀菌感染产生的 DON 及其系列代谢物^[13-15],如脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-葡萄糖苷(DON-3-glucoside, DON-3G)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-硫酸盐(Deoxynivalenol-3-sulphate, DON-3S)、3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(3-ADON)和 15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇(15-ADON)等。这些衍生物可通过啤酒酿造原料植物的防御机制产生,当霉菌毒素等外源性物质污染植物时,受侵的植物体会自发的启动其防御机制,包括转化,结合和储藏三个阶段^[16]。与原始的 DON 相比,3-ADON 和 15-ADON 在某些生物体内可能表现出更强的毒性,如对动物的肠道毒性和免疫抑制作用,而 DON-3G、DON-3S 对动物和人类的细胞毒性和生物学效应较原始的 DON 要小,毒性相对较低^[17],但仍然具有一定的毒性潜力。DON 及其衍生物能同时存在于污染谷物中,已在国内外较多啤酒产品中检测到(表 1)。

如表 1 所示,国内外啤酒的 DON 污染情况因生

表 1 世界部分地区啤酒中 DON 的污染情况
Table 1 Contamination of DON in beer in some parts of the world

地区	品种	霉菌毒素种类	含量(μg/L)	参考文献
巴西	黑色啤酒	DON	11.30	[14]
	小麦啤酒	DON	221	
	拉格啤酒	DON	3.29	[15]
	皮尔森啤酒	DON	3.57	
	精酿啤酒	DON	221	[23]
奥地利	淡色啤酒	DON	3400 μg/kg	[24]
		DON	89.3	[25]
		DON-3G	81.3	
瑞典	白啤酒	DON	50.6	[26]
		DON-3G	85.9	
冰岛	淡色啤酒	DON	33.2	
		DON-3G	65.8	
德国	小麦啤酒	DON	5.2~49.6	[16]
		DON-3G	3.5~28.4	
		DON	6.5~27.1	
	博克啤酒	DON-3G	2.4~33.3	
		DON	11.1~45.0	
荷兰	白啤酒	DON-3G	4.2~26.2	
		DON	36	[18]
比利时	艾尔啤酒	DON	25	
		白啤酒	26	[19]
波兰	小麦啤酒	DON	9.0±12.7	
		DON-3G	9.2±7.5	[20]
捷克共和国	小麦啤酒	DON	10.9	
		DON-3G	9.2	[27]
	皮尔森啤酒	DON	475.0	
		DON-3G	264.6	[21]
加拿大	小麦啤酒	DON	0.3~50	
		DON	51.76	[22]
墨西哥	麦芽啤酒	DON-3G	22.36	
		3-ADON	4.97	
		15-ADON	2.65	[28]
中国西北地区	啤酒大麦	DON	12.3~20.0 μg/kg	
中国江浙地区			80.2~92.6 μg/kg	
中国东北地区			72.4~88.1 μg/kg	
中国云南地区			75.8~80.2 μg/kg	

注:检测含量是由原文献检测方法限制造成了有效数字的差异。

产地区和品牌而异。Pernica 等^[18]分析比较了 41 个啤酒样本中的 DON 含量,发现荷兰白啤酒的 DON 含量最高(36 μg/L),其次是比利时白啤酒(26 μg/L)和麦芽啤酒(25 μg/L),但 DON 污染水平均未超过欧盟规定的限量标准(750 μg/kg)。在波兰啤酒样品中 DON、DON-3G 的阳性检出率分别为 83% 和 67%, DON、DON-3G 的平均浓度分别为 9.0±12.7 和 9.2±7.5 μg/L^[19]。Kostelanska 等^[20]检测了捷克共和国生产的啤酒, DON 和 DON-3G 含量分别为 10.9 和 9.2 μg/L。Scott 等^[21]对加拿大 50 份啤酒样品进行检测,其中 17 份样品检测出 DON,并且范围在 0.3~50 μg/L。Siegel 等^[22]分析了来自墨西哥的麦芽啤酒样品,发现 DON 的含量为 51.76 μg/L, DON 系列代谢物如 DON-3G、3-ADON 和 15-ADON 的含量分别为 22.36、4.97 和 2.65 μg/L。Piacentini 等^[23]在巴西南部的啤酒样品中发现 DON 浓度高达

221 $\mu\text{g/L}$, Pascari 等^[24]检测到大麦啤酒中 DON 含量高达 3400 $\mu\text{g/kg}$, 远超过欧盟限量标准 (750 $\mu\text{g/kg}$), 对啤酒品质和人体健康带来严重威胁。Varga 等^[25]研究了 374 个啤酒样品, 发现 DON 和 DON-3G 的浓度分别不超过 89.3 和 81.3 $\mu\text{g/L}$ 。Kostelanska 等^[26]对 99 个黑啤酒和商业啤酒样品进行研究, 结果表明 DON 和 DON-3G 浓度分别在 10.2~65.4 $\mu\text{g/L}$ 和 22.3~85.9 $\mu\text{g/L}$ 之间。Peters 等^[27]检测了全球 47 个国家的 1000 个测试啤酒样品, 发现 406 个样品存在 DON、DON-3G, 含量在 10~475 $\mu\text{g/L}$ 之间。目前我国啤酒中 DON 的污染数据较为欠缺, 王志萍等^[28]对西北、江浙、东北、云南 4 大产区的啤酒原料大麦进行抽样检测, 所测样品中的 DON 含量最高可达 92.6 $\mu\text{g/kg}$, 可见在啤酒中确实存在一定的 DON 污染风险, 亟待进行深入系统地研究和评估。

2 啤酒酿造过程的 DON 变化

食品加工中常见的加工方式主要分为物理加工, 如热处理(烘烤、干燥、蒸煮)和非热处理(去皮、粉碎、研磨); 化学加工, 如添加酸、碱等; 以及生物加工, 如发酵、酶解等^[29]。在啤酒的加工过程中, 谷物原料中的 DON 通常会发生迁移和转化。例如, 在谷物碾磨过程中, 谷物中的 DON 会迁移到面粉中; 在浸泡过程中, 谷物中的 DON 由于其水溶性, 会从结合的淀粉或蛋白基质中洗脱出来, 迁移到溶液中^[30-31]。此外, DON 也会在加工过程中发生化学变化或降解。例如, 在烹饪和加热等高温处理下, 小麦会自发启动其防御机制使 DON 降解^[19-20], 并通过酶的催化作用将 DON 分子与葡萄糖苷共价结合生成极性更强、毒性较小的 DON-3G^[32-33]。啤酒原料谷物易受霉菌毒素污染^[34-35], 污染产生的 DON 会在制麦、碾磨、糖化、发酵、成熟、过滤、澄清等啤酒生产步骤发生迁移与转化, 从而造成啤酒品质降低^[36-37]。啤酒生产关键环节中 DON 及其衍生物的迁移

与转化如图 1 所示。

2.1 制麦

制麦是生产麦芽的过程, 包括浸泡, 发芽和烘干三个阶段。大麦吸收一定的水分后, 在适当的条件下发芽, 产生一系列的酶, 以便在后续处理过程中使大分子物质(如淀粉、蛋白质)溶解和分解。小麦籽粒浸泡开始时, 谷物上霉菌毒素由于其水溶性差异被不同程度洗掉。Lancova 等^[13]发现与大麦初始 DON 含量相比, 浸泡之后的大麦中 DON 含量下降到其初始含量的 10% 以下。Vaclavikova 等^[30]发现, 经过两天浸泡可使麦芽中的 DON 浓度下降 30%。也有研究表明大麦经过 66 h 浸泡和 5 h 静置后, DON 含量减少 19%^[38]。Habler^[39]发现 47 h 浸泡和 25 h 静置后大麦中的 DON 含量减少 50%~70%, 但其代谢产物 DON-3G 的含量没有显著变化; Freire^[40]针对制麦过程中 DON 的含量变化提出了一个可能的解释: 霉菌毒素代谢物如 DON-3G 储存在植物液泡或细胞壁中, 更耐冲洗, 因此在制麦过程中仍然残留较多。

迄今为止, DON-3G 是最常见且研究最为清楚的 DON 衍生物, 当 DON 等外源物质污染小麦时, 受侵的植物体会自发的启动其防御机制, 通过糖基转移酶(UDP glucosyltransferase, UGTs)的催化作用将 DON 分子与葡萄糖苷共价结合生成极性更强的 DON-3G^[41]。有研究表明, 小麦的发芽过程可促进 DON 与葡萄糖苷的酶促反应, 进一步形成大量 DON-3G^[42]。Frandsen 等^[43]研究发现在谷物发芽阶段, 葡萄糖的高循环和葡萄糖相关酶(如 UGTs)的活性增加, 进一步催化 DON 糖基化的活性, 进而生成极性更强的糖基化衍生物 DON-3G。Maul 等^[44]也发现发芽过程 DON-3G 水平增加, 但是在发芽过程结束时其增加程度加剧, 可能是由于葡萄糖分子的持续积累和酶促进 DON 糖基化反应。Kirana 等^[45]证明在发芽步骤中, DON-3G 浓度显著增加, 发芽第二

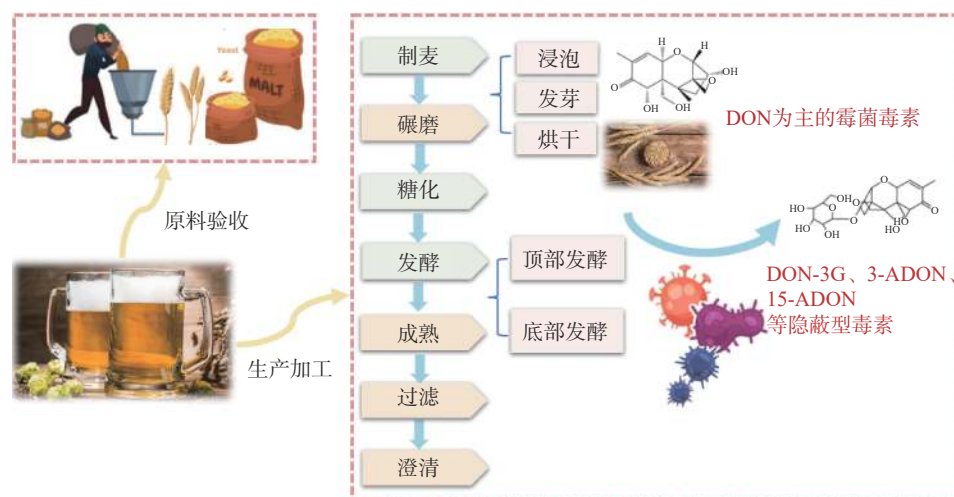


图 1 啤酒生产关键环节中 DON 及其衍生物的迁移与转化

Fig.1 Migration and transformation of DON and its derivatives in key process steps of beer production

天后从 20% 增加到 147%。基于现有文献研究,分析发芽过程中的 DON 减少可归于以下原因: a. 毒素与植物成分的化学反应^[32-33], 小麦、玉米、黑麦、小米和大麦等作物中存在一些霉菌毒素解毒途径^[34-36], 涉及化学修饰, 其中极性化合物(包括糖或氨基酸)可能与霉菌毒素结合^[37-39], 然后将其储存在植物液泡^[44-46]; b. 通过发芽期间激活的酶进行 DON 代谢。通过发芽激活的葡萄糖基转移酶^[43]将催化 DON 发生糖基化反应, 从而得到 DON-3G。谷物发芽起始内核中存在大量的葡萄糖苷酶, 种子吸收水分, 诱导胚胎细胞、胚乳和子叶膨胀, 引发初级生化反应; 其次, α -淀粉酶^[44]活性在发芽过程中显著增加, 导致淀粉分子大量分解, 伴随葡萄糖增加, 葡萄糖又被葡萄糖基转移酶消耗, 将 DON 转化为 DON-3G。

最后的制麦阶段即烘干, 通常温度范围为 55~100 °C^[19]。Wolf-Hall 等^[47]报道烘干的早期阶段可能会促进一些镰刀菌菌株的生长和霉菌毒素积累。Bryła 等^[19]发现, 当麦芽在 150 °C 下烘烤时, DON 可能会降解, 导致形成脱环氧化化合物。然而, Lancova 等^[13]发现烘干没有显著改变 DON 水平, 也没有发生热降解(镰刀菌真菌毒素在 120 °C 以下是稳定的), 高温停止霉菌仍进一步生长产生了霉菌毒素。当前研究没有提供 DON-3G 在更高烘干温度下的稳定性信息, 因此烘干过程霉菌毒素及其不同型态毒素的变化机理有待后续进一步研究。

2.2 糖化

糖化是麦芽在酶的作用下继续溶解和分解, 使麦芽中的酶在最适条件下充分作用于相应的底物。在啤酒加工过程中由于酶的作用会发生 DON 的转化, 糖化过程伴随葡萄糖增加, 葡萄糖又被 UGTs 消耗, 通过糖基化反应, DON 转化为毒性较小甚至无毒的代谢物 DON-3G。DON 的迁移主要是由与淀粉结合的 DON 迁移到溶液中, 例如 Lancova 等^[13]发现 DON 可在糖化过程中从麦芽粒传递到麦芽汁。Wolf-Hall^[47]报告了由于糖化过程中产生的淀粉酶将淀粉分解为更简单的糖, 水溶性霉菌毒素往往留在麦芽汁中。Kostelanska 等^[20]发现糖化过程麦芽汁中的 DON 含量增加, 这是由于与水的接触和糖化过程中的酶活性导致 DON 与麦芽的基质大分子分离, 最终进入麦芽汁。Zachariasova 等^[48]在 DON 及其葡萄糖苷在特定酶水解麦芽提取物过程中的变化时发现, α -淀粉酶和淀粉葡萄糖苷酶处理可使 DON-3G 的水平在最初的 6 h 内缓慢增加, 从起始浓度 524 ng/mL 增加到经 α -淀粉酶和淀粉葡萄糖苷酶分别处理后的 579 和 682 ng/mL。继续水解至 16 h 后, 其含量略下降至 561 和 644 ng/mL, 这是由于糖化过程提高了水解酶活性, 导致淀粉和糊精中释放 DON 衍生物, 使淀粉结合的 DON 迁移到溶液中。

2.3 发酵

Campagnollo 等^[49]发现酿酒酵母可以在发酵过

程中结合和代谢一些镰刀菌霉菌及其毒素, 通过破坏 DON 的毒性基团将 DON 转化为毒性较小甚至无毒的代谢物 DON-3G^[33]。此外, 酿酒酵母的细胞壁可以作为吸附剂, 能够有效地吸附 DON。酵母可通过氢键和范德华力, 在细胞壁 β -1,3-D 葡聚糖和 β -1,6-D 葡聚糖的共同参与下与霉菌毒素结合吸附^[47,50]。此外, Pascari 等^[10]研究发现酿酒酵母和巴斯德酵母分别发酵, 产品中最终霉菌毒素水平存在显著差异, 酿酒酵母在发酵前后霉菌毒素的水平下降幅度略高于巴斯德酵母, 推测可能是由于发酵产生的物质存在较大差异, 存在不同的霉菌毒素结合的活性位点, 而且霉菌毒素在细胞壁上结合的可能不止一个靶标。当前霉菌毒素与酿酒酵母细胞壁不同成分的相互作用及其机理研究较少, 未来可以进行更深入的研究。

Wall-martinez 等^[51]研究了 15 种酵母菌株对 2 种镰刀菌毒素(DON 和玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN))的吸附作用, 大部分吸附的 DON 在发酵前 24 h 保留在酵母细胞壁上, 而 ZEN 吸附在该过程的 96 h 逐渐发生, 最后观察到酵母细胞壁上保留了 5%~15% 的 DON, 31%~72% 的 ZEN。这种差异可能是由于发酵过程的物理和化学参数(温度、pH、持续时间等), 污染的性质(天然或加标)以及不同霉菌毒素化学性质差异造成的。不同种类酵母细胞活力在吸附过程中作用不同, Wolf-hall^[47]调查了酿造酵母残留物吸附霉菌毒素的能力, 报告 DON 减少 75%, 因此酿酒酵母细胞壁的化学成分和物理性质影响其表面存在不同数量和类型的位点, 可用于分子的物理吸附。

2.4 过滤及澄清

在过滤过程中, 使用微孔过滤器或其他过滤介质如硅藻土、滤纸、过滤膜等可以有效去除颗粒物和悬浮物, 包括携带 DON 的颗粒物, 相比原始啤酒, 过滤后的啤酒大大降低了 DON 含量^[52]。而在啤酒澄清工艺中, 通常会使用一些吸附剂去除或减少一些不良成分或污染物的含量, 以改善啤酒的质量和口感^[53]。例如, 聚合物聚偏氨基苯乙烯(Polyvinylpyrrolidone, PVPP)是一种常用的澄清剂, 常被用于啤酒澄清过程中, PVPP 主要通过吸附的机制来去除啤酒中的浑浊物质和悬浮颗粒, 以改善啤酒的澄清度。研究表明, PVPP 能够在一定程度上吸附和去除啤酒中的 DON^[54]。此外, 一些其他的澄清剂和沉淀剂(如硅胶、聚氮化硅等)也可与悬浮物质结合形成大颗粒, 从而使 DON 与悬浮物一同沉淀下来, 降低啤酒中的 DON 含量^[52,55]。

3 啤酒中 DON 的控制

目前, 除了在谷物种植、储存和加工过程中使用合适的杀菌剂(如三唑酮、咪唑酮等)和防霉剂(如丙酸钙、甲康唑、苯甲酸钠、苯甲酸钾等)等抑制霉菌侵染生长而减少霉菌毒素含量^[56-57]的预防措施以

外, DON 的控制大致可分为物理去除法(如筛分^[58]、浸泡^[21]、物理吸附^[59]、辐照^[60]等)、化学去除法(如臭氧等其他强氧化剂处理^[61]、光催化^[62]等)和生物解毒法(利用微生物产生次生代谢物或分泌酶来有效降解霉菌毒素^[63])。

3.1 物理去除法

谷物在田间和储存过程中都可能被霉菌污染, 物理去除法主要用在谷物加工前^[64-65]。在加工前筛选高质量的麦芽和谷物作为原料并进行定期监测, 确保其符合质量标准, 尽量避免使用含有较高含量 DON 的谷物。谷物外壳中 DON 含量较高, 根据谷物的籽粒密度差异进行筛分, 去除谷物中的外壳、麸皮和颗粒附着物来大大减少大麦和小麦中的 DON 含量^[58]。在谷物加工中, Piacentini 等^[66]采用不同液体基质浸泡大麦, 发现用水浸泡的麦芽中的 DON 水平下降了 62%。同样, Pascari 等^[42]观察到浸泡期间 DON 水平降低了 75%。Rychilk 等^[41]证明大麦和玉米中的 DON 可以通过洗涤减少初始含量的一半以上。因此对于 DON 这类水溶性霉菌毒素, 可以通过浸泡去除或降低谷物中的 DON 含量。此外, 啤酒作为液体食品系统, 可通过物理吸附降低 DON 含量^[59]。目前研究表明, 吸附 DON 的主要微生物是真菌和乳酸菌^[67], 主要是通过微生物细胞壁上的葡甘露聚糖等物质来实现, 吸附剂和毒素在动物体内结合通过非共价作用形成复合物, DON 随吸附剂排出, 从而减少毒素的生物效应, 降低血液、肠道和其它靶器官中的毒素浓度^[68]。吸附解毒是当前霉菌毒素去毒的常用方法, 尤其是饲料中常使用脱霉剂降低霉菌毒素的生物利用度或将其转化为毒性较小的代谢物来发挥作用^[69]。但有研究报道一些含有硅铝酸盐的吸附剂可能释放有毒物质^[70], 因此未来可重点研究吸附剂的特性, 选用绿色无害的吸附剂进行解毒。另外, 也可以通过辐照去除霉菌毒素。Aziz 等^[60]采用 5.0 kGy 辐射剂量处理小麦、玉米和大麦, 镰刀菌灭活率分别为 96.6%、87.1% 和 100%, 研究结果表明增加的辐射剂量对于减少小麦、玉米和大麦中的镰刀菌活菌数具有显著影响。大麦需 4.0 kGy 的剂量, 而小麦和玉米需要 6.0 kGy 的剂量才能显著减少镰刀菌的活菌数。通过辐照虽然可以有效去除霉菌并降低霉菌毒素的含量, 但对食品的质量和营养价值可能会有一定影响。因此, 在使用辐照去除霉菌毒素时, 需要进行适当的剂量控制和安全评估, 以确保啤酒的安全性和品质。

3.2 化学去除法

化学去除法主要运用于谷物加工中, 在糖化、发酵等加工操作中, 由于化学氧化试剂能与许多官能团反应, 因此也有研究采用强氧化剂去除 DON。例如, 臭氧最有可能与单端孢霉烯类化合物中的双键作用^[58]。有研究发现次氯酸钠氧化 DON 时并没有打开 C-12,13 环氧基团, 而是形成了 C-9,10 环氧化物

和 C-8,15 半缩酮, C-8 处的羰基可能会促进次氯酸钠对 DON 的氧化^[66]。目前, 化学法虽然能达到良好的解毒效果, 但强氧化剂处理后的氧化产物毒性评价与安全性评价较少, 并且容易与其他有毒化学物质混入, 破坏原料的营养成分。光化学催化技术是近些年出现的毒素控制热点技术之一, 已有研究利用光催化降解苹果汁中的霉菌毒素^[71]。因此, 可选用适宜的光催化剂用于降解啤酒中的 DON, 通过光源光催化去除污染物, 以加速化学反应。但是由于光的穿透性和酶解条件等限制, 如何对固体物料和非极性条件的霉菌毒素来进行有效光催化降解是未来研究的趋势和热点之一。

3.3 生物解毒法

生物解毒法可以通过添加一些特定的酶(如 α -和 β -淀粉酶), 使淀粉转化为可发酵糖, 然后进一步通过糖基化反应将 DON 转化为毒性较小甚至无毒的代谢物 DON-3G^[59]。此外, 在啤酒加工环节(如糖化、发酵), DON 可以通过生物解毒方法, 利用微生物或菌株改变 DON 的结构, 通过更换 C12 和 C13 位置的环氧基团, 以及发生开环反应达到解毒目的^[72-74]。研究发现某些微生物可以产生糖苷酶或乙酰转移酶, DON 可以通过羟基化、水解、脱环氧化、脱乙酰化和糖基化, 降解为 DON-3G、3-ADON 等低毒性或无毒性的产物^[75]。C12-OH 基团中 C13 和 C3 处的环氧结构是 DON 的主要毒性基团, 这些基团通过与核糖体结合而产生毒性, 引起核糖体毒性应激效应。调节基因表达的蛋白激酶被激活, 影响蛋白质合成和细胞毒性, 这是目前 DON 生物降解研究的主要研究重点^[76]。但是, 当前研究主要针对脱毒条件的筛选和降解 DON 的菌株鉴定, 但对解毒物质的分离纯化或降解产物的测定、毒性表征的研究相对较少。未来可以尝试分离和纯化降解 DON 的细胞内或细胞外酶, 研究关键酶的基因序列并应用基因工程方法修饰基因以增加酶活性。

4 结论与展望

我国啤酒行业快速发展, 产量不断提高。但是其原料、加工过程等多方面的因素导致啤酒中 DON 及其衍生物的产生, 使啤酒安全品质受到影响, 也使啤酒中的 DON 防控措施成为关注焦点之一。本文整理了啤酒中的 DON 污染情况, 分析讨论了啤酒加工中的制麦、糖化、发酵、过滤、澄清等过程中 DON 的迁移与转化, 从物理去除法、化学去除法、生物去除法三个层面探讨了啤酒加工过程中 DON 污染的控制措施。

本文基于啤酒生产中存在的 DON 污染风险以及相关控制措施, 提出未来研究的方向和重点: a. 当前有关隐蔽型毒素的毒理评价相对匮乏, 风险评估资料也很有限, 尤其啤酒加工中发酵等工艺和菌株、酶等生物因素与隐蔽型毒素生成的关系密切, 未来需要进一步全面评估隐蔽型毒素的毒理效应、暴露水平

和风险,以期更准确的制修订啤酒及其原料的相关安全标准、检测标准、管理规范等法律法规;b.啤酒在制麦、发酵等加工过程中,DON及其衍生物或隐蔽型的存在情况、毒素与加工过程中共存成分的相互作用等研究相对空白,未来可深入探究;c.啤酒加工过程中DON控制存在吸附剂残留、生物菌株等安全风险评估不足等问题,仍需对吸附剂本身、生物菌株及其代谢物以及吸附剂残留物进行暴露水平和安全风险评估。光化学催化等绿色化学控制方式和有益微生物以及益生元等绿色生物技术是未来啤酒中DON污染的有效控制措施,对这些绿色技术在实际啤酒生产、原料种植储藏加工等过程中存在的应用难点和实际转化问题的解决应重点开展研究和攻关。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] BAUER J I, GROSS M, GOTTSCHALK C, et al. Investigations on the occurrence of mycotoxins in beer[J]. *Food Control*, 2016, 63: 135–139.
- [2] World Health Organization. World Health Statistics 2016 [OP]; Monitoring Health for the Sustainable Development Goals (SDGs) [M]. World Health Organization, 2016.
- [3] HUMIA B V, SANTOS K S, BARBOSA A M, et al. Beer molecules and its sensory and biological properties: A review[J]. *Molecules*, 2019, 24(8): 1568.
- [4] HOU S L, MA J J, CHENG Y Q, et al. The toxicity mechanisms of DON to humans and animals and potential biological treatment strategies[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023, 63(6): 790–812.
- [5] CIONT C, EPURAN A, KEREZSI A D, et al. Beer safety: New challenges and future trends within craft and large-scale production[J]. *Foods*, 2022, 11(17): 2693.
- [6] ANDERSON H E, SANTOS I C, HILDENBRAND Z L, et al. A review of the analytical methods used for beer ingredient and finished product analysis and quality control[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1085: 1–20.
- [7] PESTKA J J. Deoxynivalenol: mechanisms of action, human exposure, and toxicological relevance[J]. *Archives of Toxicology*, 2010, 84: 663–679.
- [8] SOBROVA P, ADAM V, VASATKOVA A, et al. Deoxynivalenol and its toxicity[J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2010, 3(3): 94–99.
- [9] LIAO Y X, PENG Z, CHEN L K, et al. Deoxynivalenol, gut microbiota and immunotoxicity: A potential approach?[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 112: 342–354.
- [10] PASCARI X, MARIN S, RAMOS A J, et al. Relevant Fusarium mycotoxins in malt and beer[J]. *Foods*, 2022, 11(2): 246.
- [11] KORTEI N K, ASIEDU P, ANNAN T, et al. Fungal diversity of “solom” a Ghanaian traditional beverage of millet (*Pennisetum glaucum*) [J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(2): 811–821.
- [12] MASTANJEVIC K, LUKINAC J, JUKIC M, et al. Multi-(myco) toxins in malting and brewing by-products[J]. *Toxins*, 2019, 11(1): 30.
- [13] LANCOVA K, HAJŠLOVA J, POUŠTKA J, et al. Transfer of *Fusarium* mycotoxins and ‘masked’deoxynivalenol (deoxynivalenol-3-glucoside) from field barley through malt to beer[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2008, 25(6): 732–744.
- [14] DA COSTA J C, DE S D, CRISTINA K M I, et al. Sensory profile, consumer preference and chemical composition of craft beers from Brazil[J]. *Beverages*, 2018, 4(4): 106.
- [15] RICHTER T M, SILCOCK P, ALGARRA A, et al. Evaluation of PTR-ToF-MS as a tool to track the behavior of hop-derived compounds during the fermentation of beer[J]. *Food Research International*, 2018, 111: 582–589.
- [16] BERTUZZI T, RASTELLI S, MULAZZI A, et al. Known and emerging mycotoxins in small-and large-scale brewed beer[J]. *Beverages*, 2018, 4(2): 46.
- [17] PIERZGALSKI A, BRYŁA M, KANABUS J, et al. Updated review of the toxicity of selected *Fusarium* toxins and their modified forms[J]. *Toxins*, 2021, 13(11): 768.
- [18] PERNICA M, PIACENTINI K C, BENESOVA K, et al. Analytical techniques for determination of mycotoxins in barley, malt and beer: A review[J]. *Kvasny Prumysl*, 2019, 65(2): 46–57.
- [19] BRYŁA M, KSIENIEWICZ-WOŹNIAK E, WAŚKIEWICZ A, et al. Co-occurrence of nivalenol, deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in beer samples[J]. *Food Control*, 2018, 92: 319–324.
- [20] KOSTELANSKA M, HAJŠLOVA J, ZACHARIASOVA M, et al. Occurrence of deoxynivalenol and its major conjugate, deoxynivalenol-3-glucoside, in beer and some brewing intermediates[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(8): 3187–3194.
- [21] SCOTT P M. Mycotoxins transmitted into beer from contaminated grains during brewing[J]. *Journal of AOAC International*, 1996, 79(4): 875–882.
- [22] SIEGEL D, MERKEL S, KOCH M, et al. Quantification of the *Alternaria* mycotoxin tenuazonic acid in beer[J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(3): 902–906.
- [23] PIACENTINI K C, SAVI G D, OLIVO G, et al. Quality and occurrence of deoxynivalenol and fumonisins in craft beer[J]. *Food Control*, 2015, 50: 925–929.
- [24] PASCARI X, RAMOS A J, MARÍN S, et al. Mycotoxins and beer. Impact of beer production process on mycotoxin contamination. A review[J]. *Food Research International*, 2018, 103: 121–129.
- [25] VARGA E, MALACHOVA A, SCHWARTZ H, et al. Survey of deoxynivalenol and its conjugates deoxynivalenol-3-glucoside and 3-acetyl-deoxynivalenol in 374 beer samples[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(1): 137–146.
- [26] KOSTELANSKA M, ZACHARIASOVA M, LACINA O, et al. The study of deoxynivalenol and its masked metabolites fate during the brewing process realised by UPLC–TOFMS method[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(4): 1870–1876.
- [27] PETERS J, VAN DAM R, VAN DOORN R, et al. Mycotoxin profiling of 1000 beer samples with a special focus on craft beer[J]. *PLoS One*, 2017, 12(10): e0185887.
- [28] 王志萍, 王德良, 冯作山, 等. 运用免疫亲和柱和高效液相色谱(HPLC)检测啤酒大麦中的脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(9): 137. [WANG Z P, WANG D L, FENG Z S, et al. Detection of deoxynivalenol in beer barley using immunoaffinity column and high-performance liquid chromatography (HPLC) [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2008, 34(9): 137.]

- [29] KARLOVSKY P, SUMAN M, BERTHILLER F, et al. Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination[J]. *Mycotoxin Research*, 2016, 32: 179–205.
- [30] VACLAVIKOVA M, MALACHOVA A, VEPRIKOVA Z, et al. ‘Emerging’ mycotoxins in cereals processing chains: Changes of enniatins during beer and bread making[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(2): 750–757.
- [31] PRUSOVA N, DZUMAN Z, JELINEK L, et al. Free and conjugated *Alternaria* and *Fusarium* mycotoxins during Pilsner malt production and double-mash brewing[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130926.
- [32] KOVAČ M, ŠUBARIĆ D, BULAIĆ M, et al. Yesterday masked, today modified; what do mycotoxins bring next?[J]. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 2018, 69(3): 196–214.
- [33] RAUSCH A K, BROCKMEYER R, SCHWERDTLE T. Development and validation of a QuEChERS-based liquid chromatography tandem mass spectrometry multi-method for the determination of 38 native and modified mycotoxins in cereals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(16): 4657–4669.
- [34] RAUSCH A K, BROCKMEYER R, SCHWERDTLE T. Development and validation of a liquid chromatography tandem mass spectrometry multi-method for the determination of 41 free and modified mycotoxins in beer[J]. *Food chemistry*, 2021, 338: 127801.
- [35] REDRUELLO B, LADERO V, DEL RIO B, et al. A UH-PLC method for the simultaneous analysis of biogenic amines, amino acids and ammonium ions in beer[J]. *Food Chemistry*, 2017, 217: 117–124.
- [36] KĘPIŃSKA-PACELIK J, BIEL W. Mycotoxins-prevention, detection, impact on animal health[J]. *Processes*, 2021, 9(11): 2035.
- [37] RODRIGUEZ-CARRASCO Y, FATTORE M, ALBRIZIO S, et al. Occurrence of *Fusarium* mycotoxins and their dietary intake through beer consumption by the European population[J]. *Food Chemistry*, 2015, 178: 149–155.
- [38] PIACENTINI K C, SAVI G D, PEREIRA M E V, et al. Fungi and the natural occurrence of deoxynivalenol and fumonisins in malting barley (*Hordeum vulgare* L.)[J]. *Food chemistry*, 2015, 187: 204–209.
- [39] HABLER K, HOFER K, GEIBINGER C, et al. Fate of *Fusarium* toxins during the malting process[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2016, 64(6): 1377–1384.
- [40] FREIRE L, SANT'ANA A S. Modified mycotoxins: An updated review on their formation, detection, occurrence, and toxic effects[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 111: 189–205.
- [41] RYCHLIK M, HUMPF H, MARKO D, et al. Proposal of a comprehensive definition of modified and other forms of mycotoxins including “masked” mycotoxins[J]. *Mycotoxin Research*, 2014, 30: 197–205.
- [42] PASCARI X, GIL-SAMARRA S, MARÍN S, et al. Fate of zearalenone, deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during malting process[J]. *LWT*, 2019, 99: 540–546.
- [43] FRANDSEN T P, LOK F, MIRGORODSKAYA E, et al. Purification, enzymatic characterization, and nucleotide sequence of a high-isoelectric-point α -glucosidase from barley malt[J]. *Plant Physiology*, 2020, 123(1): 275–286.
- [44] MAUL R, MÜLLER C, RIEB S, et al. Germination induces the glucosylation of the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol in various grains[J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 274–279.
- [45] KIRANA R P, GAURAV K, ARORA S, et al. Identification of a UDP-glucosyltransferase conferring deoxynivalenol resistance in *Aegilops tauschii* and wheat[J]. *Plant Biotechnology Journal*, 2023, 21(1): 109–121.
- [46] KHAIRULLINA A, TSARDAKAS RENHULDT N, WIESENBERGER G, et al. Identification and functional characterisation of two oat UDP-glucosyltransferases involved in deoxynivalenol detoxification[J]. *Toxins*, 2022, 14(7): 446.
- [47] WOLF-HALL C E. Mold and mycotoxin problems encountered during malting and brewing[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2018, 119(1-2): 89–94.
- [48] ZACHARIASOVA M, VACLAVIKOVA M, LACINA O, et al. Deoxynivalenol oligoglycosides: New “masked” *Fusarium* toxins occurring in malt, beer, and breadstuff[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(36): 9280–9291.
- [49] CAMPAGNOLLO F B, KHANEGHAH A M, BORGES L L, et al. *In vitro* and *in vivo* capacity of yeast-based products to bind to aflatoxins B1 and M1 in media and foodstuffs: A systematic review and meta-analysis[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109505.
- [50] GONÇALVES B L, ROSIM R E, DE OLIVEIRA C A F, et al. The *in vitro* ability of different *Saccharomyces cerevisiae*-based products to bind aflatoxin B1[J]. *Food control*, 2015, 47: 298–300.
- [51] WALL-MARTÍNEZ H A, PASCARI X, BIGORDÀ A, et al. The fate of *Fusarium* mycotoxins (deoxynivalenol and zearalenone) through wort fermenting by *Saccharomyces* yeasts (*S. cerevisiae* and *S. pastorianus*) [J]. *Food Research International*, 2019, 126: 108587.
- [52] BLANPAIN-AVET P, FILLAUDEAU L, LALANDE M. Investigation of mechanisms governing membrane fouling and protein rejection in the sterile microfiltration of beer with an organic membrane[J]. *Food and Bioprocess Processing*, 1999, 77(2): 75–89.
- [53] GAN Q, HOWELL J A, FIELD R W, et al. Beer clarification by microfiltration-product quality control and fractionation of particles and macromolecules[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 194(2): 185–196.
- [54] CIMINI A, MORESI M. Towards a Kieselguhr-and PVPP-free clarification and stabilization process of rough beer at room-temperature conditions[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(1): 129–137.
- [55] CIMINI A, MORESI M. Pale lager clarification using novel ceramic hollow-fiber membranes and CO₂ backflush program[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8: 2212–2224.
- [56] BAI G, SHANER G. Management and resistance in wheat and barley to *Fusarium* head blight[J]. *Annu Rev Phytopathol*, 2014, 42: 135–161.
- [57] SUN H Y, ZHU Y F, LIU Y Y, et al. Evaluation of tebuconazole for the management of *Fusarium* head blight in China[J]. *Australasian Plant Pathology*, 2014, 43: 631–638.
- [58] SCHABO D C, FREIRE L, SANT'ANA A S, et al. Mycotoxins in artisanal beers: An overview of relevant aspects of the raw material, manufacturing steps and regulatory issues involved[J]. *Food Research International*, 2021, 141: 110114.
- [59] AWAD W A, GHAREEB K, BÖHM J, et al. Decontamination and detoxification strategies for the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol in animal feed and the effectiveness of microbial biodegradation[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2010, 27(4): 510–520.
- [60] AZIZ N H, FERIAI M, SHAHIN A A M, et al. Control of *Fusarium* moulds and fumonisin B1 in seeds by gamma-irradiation

- [J]. *Food Control*, 2017, 18(11): 1337–1342.
- [61] YOUNG J C, ZHU H, ZHOU T. Degradation of trichothecene mycotoxins by aqueous ozone[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(3): 417–424.
- [62] LU X J, YUE Z P, PENG B Z. Preparation of TiO₂-nanotube-based photocatalysts and degradation kinetics of patulin in simulated juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 323: 110992.
- [63] BILLS G F, GLOER J B. Biologically active secondary metabolites from the fungi[J]. *Microbiology Spectrum*, 2016, 4(6).
- [64] SHAH L, ALI A, YAHYA M, et al. Integrated control of fusarium head blight and deoxynivalenol mycotoxin in wheat[J]. *Plant Pathology*, 2018, 67(3): 532–548.
- [65] WAN J, CHEN B C, RAO J J. Occurrence and preventive strategies to control mycotoxins in cereal-based food[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(3): 928–953.
- [66] PIACENTINI K C, BĚLÁKOVÁ S, BENEŠOVÁ K, et al. *Fusarium mycotoxins* stability during the malting and brewing processes[J]. *Toxins*, 2019, 11(5): 257.
- [67] CARERE J, HASSAN Y I, LEPP D, et al. The enzymatic detoxification of the mycotoxin deoxynivalenol: Identification of DepA from the DON epimerization pathway[J]. *Microbial Biotechnology*, 2018, 11(6): 1106–1111.
- [68] BORRÀS-VALLVERDÚ B, RAMOS A J, MARÍN S, et al. A new methodology for the analysis of total deoxynivalenol, dissolved and adsorbed on cell walls, in microbiological culture assays[J]. *LWT*, 2022, 164: 113684.
- [69] NEŠIĆ K, HABSCHIED K, MASTANJEVIĆ K. Possibilities for the biological control of mycotoxins in food and feed[J]. *Toxins*, 2021, 13(3): 198.
- [70] VILA-DONAT P, MARÍN S, SANCHIS V, et al. A review of the mycotoxin adsorbing agents, with an emphasis on their multi-binding capacity, for animal feed decontamination[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 114: 246–259.
- [71] HU C, HUANG C P, PENG B Z. Study on the mechanism of photocatalytic degradation of patulin in simulated apple juice[J]. *Food Chemistry*, 2023: 136592.
- [72] ZHANG J J, YOU L, WU W D, et al. The neurotoxicity of trichothecenes T-2 toxin and deoxynivalenol (DON): Current status and future perspectives[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2020, 145: 111676.
- [73] LIEW W P P, MOHD-REDZWAN S. Mycotoxin: Its impact on gut health and microbiota[J]. *Frontiers in cellular and infection microbiology*, 2018, 8: 60.
- [74] MORIMURA H, ITO M, YOSHIDA S, et al. *In vitro* assessment of biocontrol effects on Fusarium head blight and deoxynivalenol (DON) accumulation by DON-degrading bacteria[J]. *Toxins*, 2020, 12(6): 399.
- [75] WAN M L Y, TURNER P C, ALLEN K J, et al. *Lactobacillus rhamnosus* GG modulates intestinal mucosal barrier and inflammation in mice following combined dietary exposure to deoxynivalenol and zearalenone[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 22: 34–43.
- [76] HARKAI P, SZABÓ I, CSERHÁTI M, et al. Biodegradation of aflatoxin-B1 and zearalenone by *Streptomyces* sp. collection[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 108: 48–56.