

真菌毒素脱毒技术研究进展

马 帅, 李 安, 潘立刚

Research Progress in the Detoxification Technology of Mycotoxins

MA Shuai, LI An, and PAN Ligang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030323>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

吸附法消减真菌毒素的研究进展

Research Progress of the Elimination of Mycotoxins by Adsorption

食品工业科技. 2020, 41(1): 328-334 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.01.054>

基于新型标记材料的免疫分析技术在真菌毒素检测中应用的研究进展

Research Progress on Application of New Labeling Materials Based Immunoassay on the Detection of Mycotoxin

食品工业科技. 2021, 42(12): 398-404 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070071>

基于碳纳米管富集净化作用和电化学特性的真菌毒素检测方法研究进展

Research progress in detection methods of mycotoxins based on enrichment purification and electrochemical properties of carbon nanotubes

食品工业科技. 2018, 39(2): 338-343 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.02.062>

表面增强拉曼光谱技术在真菌毒素检测中的应用研究进展

Research Progress of Surface Enhanced Raman Spectroscopy in the Detection of Mycotoxins

食品工业科技. 2021, 42(5): 342-348,356 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050032>

果蔬及其制品真菌毒素的控制研究进展

Research progress in Mycotoxins control in fruits and vegetables and their products

食品工业科技. 2017(05): 380-384 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.05.064>

食品中修饰型真菌毒素及其同时检测方法研究进展

Progress on the Modified Mycotoxins and Their Simultaneous Determination Methods in Food

食品工业科技. 2020, 41(2): 336-344 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.054>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

马帅, 李安, 潘立刚. 真菌毒素脱毒技术研究进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 377-383. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030323

MA Shuai, LI An, PAN Ligang. Research Progress in the Detoxification Technology of Mycotoxins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(5): 377-383. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030323

· 专题综述 ·

真菌毒素脱毒技术研究进展

马 帅, 李 安, 潘立刚*

(北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所, 北京 100097)

摘要: 真菌毒素是产毒丝状真菌产生的有毒次级代谢产物, 存在于农产品及其制品中, 严重危害人类和动物健康。近年来, 研究人员围绕真菌毒素的去除开展了大量的研究工作。本文主要综述了真菌毒素的污染特点、限量标准以及脱毒技术, 重点系统总结了基于石墨烯、金属有机骨架和磁性纳米材料吸附剂的真菌毒素物理吸附脱毒技术研究进展, 进一步促进新型功能纳米材料在物理吸附技术中的发展, 推动物理吸附脱毒技术在真菌毒素防控中的应用。

关键词: 真菌毒素, 脱毒技术, 物理吸附, 新型功能纳米材料

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)05-0377-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030323

本文网刊:



Research Progress in the Detoxification Technology of Mycotoxins

MA Shuai, LI An, PAN Ligang*

(Institute of Quality Standard and Testing Technology of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

Abstract: Mycotoxins can be defined as toxic secondary metabolites that are formed and released by many fungal species, which widely exist in agricultural products and their by-products, resulting thus in a serious threat to human and animal health. In recent years, the removal of mycotoxins has been extensively investigated in the literature. This work mainly focuses on the research progress of the pollution characteristics, limit standards and removal technologies of mycotoxins. The research progress of fungus physical adsorption detoxification technology based on graphene, metal organic framework and magnetic nanomaterial adsorbent is systematically summarized, especially. The development of new types of functional nanomaterials with enhanced properties is undoubted of great importance for mycotoxin prevention applications by using physical adsorption technology.

Key words: mycotoxin; detoxification technology; physical adsorption; new functional nanomaterials

民以食为天, 食以安为先。食品质量安全是人民群众最关心、最直接、最现实的利益问题, 关系着广大人民群众的身体健康和生命安全, 关系着经济的健康发展和社会稳定。真菌毒素是产毒丝状真菌生长繁殖过程中产生的有毒次级代谢产物, 具有致畸性、致癌性、致突变等毒性, 其化学性质稳定, 很容易进入食物链, 对人类和动物健康造成严重危害。目前, 解决农产品中的真菌毒素污染仍然是全球许多国家面临的关键挑战之一。因此, 本文主要综述了真菌

毒素的污染特点、限量标准以及脱毒技术研究进展, 重点总结了基于石墨烯、金属有机骨架和磁性纳米材料吸附剂等新型功能纳米材料的真菌毒素物理吸附脱毒技术研究进展, 进一步促进新型功能纳米材料在物理吸附技术中的发展, 推动物理吸附脱毒技术在真菌毒素防控中的应用。

1 真菌毒素概述

1.1 真菌毒素污染特点

真菌毒素 (Mycotoxin) 是产毒丝状真菌产生的

收稿日期: 2023-03-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (32202203); 北京市农林科学院青年科研基金 (QNJJ202245); 农业部农产品质量安全风险评估实验室开放课题 (kft202103)。

作者简介: 马帅 (1989-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 基于纳米材料的食品安全危害因子检测与控制技术研究, E-mail: mashuai19890926@126.com。

* 通信作者: 潘立刚 (1964-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全与溯源, E-mail: panligang2012@126.com。

有毒次级代谢产物,广泛存在于农产品及其制品中^[1-2]。全球每年约有 25% 的农产品被真菌毒素所污染,造成 10 亿吨农产品损失和高达数千亿美元的经济损失^[3]。目前,已知的真菌毒素已超过 400 种,危害较大的包括黄曲霉毒素(Aflatoxins, AFs)、赭曲霉毒素 A(Ochratoxins, OTA)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)和伏马菌素(Fumonisin, FB)等 40 余种^[4]。真菌毒素可以通过抑制机体酶和蛋白质的合成来破坏细胞结构,进而损害肾脏、肝脏和神经等组织器官,具有致畸、致癌和致突变的毒性作用^[5-6]。同时,真菌毒素具有分子结构及化学性质稳定、熔点高、可溶性小和分布广泛等特点,农产品一旦被污染后利用常规的加工技术很难去除,在食品和饲料中就会产生毒素残留,严重危害人类和动物健康。

1.2 真菌毒素的限量标准

真菌毒素的限量标准是各国根据居民膳食结构及食品安全监测数据,经过科学评估,并结合现有检测技术水平和经济贸易发展等因素而制定。由于不同国家和地区的气候条件、地理环境及主要作物种类不同,居民的膳食结构和饮食习惯也不尽相同,因此,不同国家真菌毒素的限量标准存在一定差异。中国国家标准(GB)、美国分析化学家协会(AOAC)和欧洲标准化委员会(CEN)都在制定真菌毒素限量标准方面做了大量的工作^[7-9]。

中国从 1981 年开始制定食品中 AFB₁ 的限量标准,先后经过 4 次修订增加了 AFM₁、DON 和 PAT 的限量,至 2005 年将几种真菌毒素限量合并形成了 GB 2761-2005《食品安全国家标准食品中真菌毒素限量》。2011 年修订版本追加规定了 OTA 和 ZEN 的限量。2017 年颁布了新修订的 GB 2761-2017《食品安全国家标准食品中真菌毒素限量》,依据公众健康风险及膳食暴露水平现状,对食品中 AFB₁、AFM₁、DON、PAT、OTA 及 ZEN 的限量进行了适当调整和规定。如表 1 所示,对于黄曲霉毒素,中国对不同食品中 AFB₁ 的最高允许量进行了限定,欧盟既对食品中黄曲霉毒素总量(AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂)进行了规定,又特别标明了其中 AFB₁ 的最高限量标准,美国规定一般食品中黄曲霉毒素总含量不得超过 15 μg/kg。对于赭曲霉毒素,中国和 CAC 的限量标准均为 5.0 μg/kg,欧盟的限量标准为 3.0 μg/kg,美国没有对 OTA 进行限量规定。中国和美国对于 DON 限量标准为 1000 μg/kg,欧盟和 CAC 根据食品类别对 DON 进行不同的限量规定,最大限量分别为 1750、2000 μg/kg。中国对于食品中 ZEN 的限量为 60 μg/kg,美国 and CAC 对 ZEN 的限量没有明确规定。世界各国对 PAT 在食品中的限量标准大多规定在 50 μg/kg 以内。玉米作为最易感染伏马毒素的粮种,已引起 CAC、欧盟和美国等各国和组织的重视,并对其进行限量,限量标准 4000 μg/kg。

我国也有很多研究团队关注到伏马毒素的污染问题^[10-11],目前我国还没有对食品中的伏马毒素进行限量。总体来讲,欧盟的标准所涉及的真菌毒素类别更广,对食品类别和适用对象的区分也更加精细。当前,真菌毒素超标是我国农产品出口的最大阻碍之一,给我国农产品加工和出口企业造成了巨大经济损失。因此,为了促进双方间的自由贸易,预防及减少真菌毒素在农作物的种植、储运、加工等环节的污染,从过程监管以及风险控制角度寻找真菌毒素去除技术的提升,探求限量标准统一的实现。

表 1 各组织和国家食品中真菌毒素限量规定
Table 1 Residual limits for main mycotoxins from different organizations and countries

国家/组织	标准	毒素	最高限量(μg/kg)
中国	GB 2761-2017	AFB ₁	<0.5~20.0
		AFs	—
		OTA	5.0
		DON	1000.0
		ZEN	60.0
		PAT	50.0
		FB	—
		AFB ₁	<0.1~8.0
		AFs	<4.0~15.0
		OTA	3.0
欧盟	EC 1881/2006	DON	<200.0~1750.0
		ZEN	<60.0~200.0
		PAT	50.0
		FB	4000
		AFB ₁	—
		AFs	15.0
		OTA	5.0
		DON	<200.0~2000.0
		ZEN	—
		PAT	50.0
CAC	Codex Stan 193-2010	FB	4000
		AFB ₁	—
		AFs	15.0
		OTA	—
		DON	1000.0
		ZEN	—
		PAT	50.0
		FB	4000
美国	CPG Sec. 570	AFB ₁	—
		AFs	15.0
		OTA	—
		DON	1000.0
		ZEN	—

注:“—”表示无相关标准。

2 真菌毒素生物脱毒技术

真菌毒素生物脱毒技术主要是利用微生物(包括真菌和细菌)之间的拮抗作用抑制产毒菌株的生长,或者利用微生物的生长代谢和生长过程中产生的酶类化合物降解真菌毒素。

近年随着研究深入,发现能吸附和降解真菌毒素、且经分离鉴定的微生物种类繁多,其中包括细菌、霉菌、酵母菌及混合菌等。Adebo 等^[12]研究发现发酵乳杆菌菌株发酵可以显著降低高粱样品中的真菌毒素,通过乳杆菌菌株(FUA3165 和 FUA3321)发酵后,高粱样品中 FB₁、T-2 和 α-ZOL 含量分别降低了 98%、84% 和 82%,因此,推荐发酵乳杆菌 FUA3321 作为高粱发酵的发酵剂。阴佳璐^[13]研究

通过菌株与 AFB₁ 共培养的方法,从菌种库里筛选到一株可以高效降解 AFB₁ 的浑浊红球菌 PD630 菌株,72 h 后对 AFB₁ 的降解率高达 93.04%。菌株的降解活性与培养基中 AFB₁ 浓度密切相关,在 0~2 µg/mL 的污染范围内均可以保持高降解活性(>66%)。Alberts 等^[14]研究了漆酶对 AFB₁ 的降解作用,采用白腐真菌培养物、纯真菌漆酶和重组漆酶处理 AFB₁,发现由 *Peniophora* sp. SCC0152 和 *P. ostreatus* St2-3 产生的漆酶对 AFB₁ 的降解率为 40.45% 和 35.90%,可以有效降低食品中的 AFB₁ 含量。Zhang 等^[15]研究了酿酒酵母 CCCC93161 在水溶液发酵过程中对 PAT 的吸附,结果表明 PAT 的去除效率随着发酵温度和时间的增加显著提高,而随着发酵系统中初始 PAT 浓度的增加而降低,吸附过程中酵母细胞壁中的蛋白质和多糖与 PAT 相互作用。Young 等^[16]研究发现鸡大肠内分离培养的 LS100 菌和小肠内分离培养的 S33 菌可以通过深度氧化和去乙酰化功能降解 HT-2、T-2、DON 等单端孢霉烯族化合物,降解途径取决于酰基官能团及其所存在的位置。曾凡正等^[17]将磷脂酶 A₁ 运用到酶法脱胶的精炼步骤中,并通过正交试验确定脱胶去毒实验优化工艺条件,以添加 AFB₁ 为 100 µg/kg 的花生毛油为实验对象,在去毒粗酶添加量 100 µL 及优化条件下,AFB₁ 去除率为 81%。

国内外研究者发现许多细菌、真菌能够不同程度地消减真菌毒素,生物脱毒处理条件也相对温和,但是大多数的研究还只是证明了降解特性,缺乏进一步对其降解机制进行更深入的探究,没有证明这种消减是微生物的物理性吸附作用还是生物酶的生物降解作用。另外,生物法降解毒素的周期较长,并且微生物生产的环境要求也比较严格,成本相对较高,目前仅在实验室条件下进行,无法投入工业化应用。

3 真菌毒素化学脱毒技术

真菌毒素化学脱毒技术的主要原理是氧化降解和反应生成无毒或低毒的加合物。常用的方法有臭氧处理法、氨处理法和酸碱处理法等。

臭氧可以通过产生初级臭氧化合物来破坏真菌毒素的结构,可以用于许多真菌毒素的降解。研究表明,臭氧气体可以通过破坏 C8-C9 双键结构和呋喃环内的高毒性位点降解黄曲霉毒素,尤其是 AFB₁ 和 AFG₁^[18]。陈冉等^[19]利用臭氧脱毒专用装置,在臭氧浓度 6.0 mg/L 的条件下,对水分含量为 5% 的花生处理 30 min,花生中黄曲霉毒素总量和黄曲霉毒素 B₁ 脱毒率分别达到 65.88% 和 65.9%,具有明显的脱毒效果。Diao 等^[20]在臭氧脱除花生总黄曲霉毒素的效果及安全性评估的研究中发现,利用浓度为 50 mg/L 的臭氧以 5 L/min 的流速处理 60 h,花生中 89.4% 的 AFB₁ 能够被降解,且在 60 h 以后降解量不再变化。姬宁^[21]以碱炼工艺脱除花生油中 AFB₁,在 1% 的碱液下分解 30 min,花生油含量为 100 µg/kg

的 AFB₁ 被完全脱除,分解为中间产物。Appell 等^[22]研究表明氨水和高锰酸钾都能够高效地减少 PAT 的含量,通过氨化作用,果汁中的 PAT 可被降解 99.8%;利用高锰酸钾氧化作用可将 PAT 降低 99.9%。

化学去除技术具有良好的真菌毒素去除效果,促进了真菌毒素去除技术发展。然而,化学技术中真菌毒素的解毒机制不明确,化学处理过程通常伴有次级代谢产物的生成,易造成对食品的二次污染,且反应多为非特异性反应,在破坏毒素分子结构的同时,不可避免地会与食品组成基质发生反应,损害食品原有的营养品质,所以技术的应用有局限性。

4 真菌毒素物理脱毒技术

真菌毒素物理脱毒技术是通过清洗过滤、挤压蒸煮料、电磁辐射、微波和吸附等方法处理原材料从而达到去除真菌毒素的目的。

郑海燕^[23]研究表明挤压蒸煮法可以有效降解黄曲霉毒素,适用于谷物类、米面类、食用油料等食品加工厂和饲料厂,但高温、高压、高剪切力的条件会影响食品的口感及营养品质,同时在使用挤压蒸煮法时会添加乳酸或柠檬酸等添加剂,添加剂的使用不仅影响食品的风味,还存在添加剂残留的问题。Neme 等^[24]采用电子束对 50 kg 感染真菌毒素的玉米进行辐照,结果表明辐照对 OTA、ZEN 和 AFB₁ 降解率分别为 67.9%、71.1% 和 95%,对苹果汁进行 5 min 辐照,可以去除 83% 的 PAT。Aziz 等^[25-26]研究发现黄曲霉毒素的降解率与辐照强度呈正相关,辐照剂量为 5 kGy 可降解食品中 44%~48% 的 AFB₁,而 10 kGy 辐照处理时降解率达到 82%~88%,20 kGy 辐照处理时则可完全降解 AFB₁。Jalili 等^[27]研究了 γ 辐照对辣椒中 AFs 和 OTA 含量的影响,研究表明辐照剂量为 30 kGy,毒素达到最高降解率(35%~55%),而 AFB₂ 和 AFG₂ 辐照抗性强于 AFB₁ 和 AFG₁。尽管辐照能够降低食品中的真菌毒素水平,但降解产物及其毒性不明确,研究评估降解产物的毒性是辐照降解生物毒素技术研究开发的重要内容之一。

物理吸附是利用吸附剂与毒素结合形成稳定的化合物,从而达到降解真菌毒素的目的,具有操作简便、实用性强、效率高等优点,是目前食品工业中应用最为广泛也最为成熟的脱毒方法之一。物理吸附法的吸附效果与吸附剂类型、吸附剂总电荷数、颗粒大小及表面积等相关。因此,吸附剂的选择是物理吸附法应用的关键。目前,常用的吸附剂主要包括活性炭、硅铝酸盐类、有机聚合物等,这些天然的吸附剂对于毒素的消减具有一定的效果,同时存在着吸附效果不理想、吸附选择性较差等问题。而石墨烯、金属有机骨架和磁性纳米复合材料等新型纳米材料具有比表面积大、分散性良好和丰富的活性位点等优势,具有良好的生物相容性和优异的吸附性能,为真菌毒素的物理吸附脱毒提供了前景。

4.1 石墨烯吸附剂

石墨烯(Graphene, G)是由单层二维 sp^2 杂化碳原子排列成的蜂窝状网格结构,理论比表面积达 $2630\text{ m}^2/\text{g}$,具有良好的化学稳定性和高吸附容量^[28]。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)表面含有羟基、环氧基、羧基、氨基等多种官能团,具有良好的亲水性和化学活性,可与含有 N-或 O-官能团的有机分子形成氢键^[29]。还原氧化石墨烯(Reduced graphene-oxide, rGO)具有丰富的 π -电子结构,对芳香族化合物及其衍生物具有理想的吸附效果^[30]。

近年来,功能化石墨烯用于吸附各种类型的真菌毒素的文献已被报道。Pirouz 等^[31]制备了壳聚糖改性磁性氧化石墨烯(Magnetic graphene oxide modified with chitosan, MGO-CTS)吸附 AFB₁、OTA 和 ZEA,通过优化确定 MGO-CTS 最佳吸附条件为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 pH5,吸附机理研究表明 MGO-CTS 表面的羟基、氨基和铁离子可以与真菌毒素结合,吸附机制研究表明吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型,吸附过程为自发进行,吸附量随温度的升高而增加。Bai 等^[32]采用功能化石墨烯(Functionalized GO system, FGO)吸附玉米油中的 ZEN,研究表明 FGO 对 ZEN 的最大吸附容量为 23.75 mg/g ,吸附过程是在石墨烯结构的层表面和层间的多重吸附,ZEN 作为电子受体通过 π - π 和氢键与 FGO 表面的电子供体结合,ZEN 分子的洗脱率可以达到 96% 以上,FGO 可以用于食品安全领域的真菌毒素吸附去除。刘亚杰等^[33]制备了磁性石墨烯二氧化钛复合材料(MGO/TiO₂)吸附去除 AFB₁,吸附动力学符合准一级动力学模型,等温吸附主要为单层吸附。在催化剂添加量为 10 mg ,吸附时间 120 min ,pH3 时,MGO/TiO₂ 对 AFB₁ 的吸附率可达 78.1%,最大吸附量为 $1.18\text{ }\mu\text{g/mg}$ 。

功能化石墨烯吸附剂对真菌毒素具有高选择性吸附和显著的去除效果。共价和非共价的表面修饰使石墨烯可以在溶剂中很好地剥离和分散,减少了溶液中的团聚现象,石墨烯的引入不仅为复合材料提供了额外的独特吸附性能,而且还改善了原始材料本身的性能。功能化石墨烯吸附剂表面通过 π - π 和氢键与真菌毒素结合,吸附过程由化学吸附和物理吸附共同完成,化学吸附占主导地位,吸附过程为自发进行,吸附量随温度的升高而增加。细胞安全性研究表明石墨烯吸附剂具有良好的生物相容性。功能化石墨烯吸附剂制备简单、具有良好的吸附吸能 and 安全性,可以应用于食品中多种真菌毒素的高效去除。

4.2 金属有机骨架吸附剂

金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子(或金属簇)和有机配体通过配位自组装形成的新型多孔晶体材料,具有比表面积大、孔径清晰、结构可控、组成多样等优于传统材料的理化特性,在吸附分离、检测、催化、传感等领域展现出极

大的应用前景,从而成为人们关注的焦点^[34]。

Ma 等^[35]成功制备了三种铜基 MOF 吸附剂材料吸附植物油中的 AFB₁,研究表明吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型,吸附剂最大吸附容量为 $17.21\text{ }\mu\text{g/mg}$,可以在 30 min 内去除植物油中 90% 的 AFB₁,铜基 MOF 吸附剂具有低成本和高效的特点,对人胃细胞没有明显的细胞毒性,具有良好的安全性,对植物油的营养品质没有影响,具有良好的可应用性。Samuel 等^[36]设计了一种氨基修饰锌基 MOF 材料(NH_2 -[Zn(BDC)(DMF)]MOF)吸附 AFB₁,通过 SEM、FTIR、PXRD、BET 和 UV-DRS 对所制备的材料进行表征表明材料制备成功。通过优化确定最佳吸附条件为 303 K 和 pH6.0,最大吸附容量为 73.4 mg/g ,吸附过程符合 Freundlich 等温模型和准二级动力学模型,AFB₁ 作为单层覆盖物被吸附在吸附剂表面的官能团位点上。在 5 次吸附-解析循环后,材料仍有高效的吸附能力,具有良好的可重复利用性。Liu 等^[37]发现 Fe 基 MOF 材料(MIL-101(Fe))对 AFB₁ 具有显著的吸附效果,吸附容量为 30.58 mg/g ,利用 XRD 表征和计算化学表明 MIL-101(Fe)是通过范德华力吸附 AFB₁,吸附过程复合准二级动力学模型。Cheng 等^[38]设计并合成了一种新型 Zr(IV)基 MOF 材料,实现对 DON 的显著吸附去除,最大吸附容量为 46 mg/g ,吸附速率为 0.031 g/mg/min ,是目前已知的微介孔吸附材料中最高的。负载相的 DFT 计算和 X 射线光电子能谱结果表明,DON 分子与吸附材料之间通过氢键和 $\text{Zr}\cdots\text{O}$ 相互作用。最重要的是,利用斑马鱼模型对吸附材料的毒性进行了评价,安全性可以满足实际应用的要求,该设计思路为 MOFs 在控制霉菌毒素污染和保证食品安全方面的应用提供了途径。

功能化的 MOF 吸附剂,提高了 MOF 材料在溶液中的稳定性和色散力,经过协同效应形成更多吸附活性位点以增强 MOF 对真菌毒素的吸附性能。功能化的 MOF 吸附剂还可以通过氢键、范德华力和静电相互作用等多种相互作用与毒素分子结合,具有较高的吸附容量。吸附过程符合准二级动力学模型,说明吸附过程为化学吸附,吸附剂的活性位点数量与吸附量呈正比。热力学分析结果表明吸附过程是自发且吸热的,而且是一个熵增加的过程。模型生物和细胞安全性研究表明功能化 MOF 吸附剂具有良好的生物相容性,在食品真菌毒素吸附去除中具有广泛的应用前景。

4.3 磁性纳米吸附剂

磁性纳米吸附剂具有比表面积大、良好的分散性和丰富的活性位点,在外加磁场的作用下能实现快速固液分离,为吸附材料的再生及重复利用提供了很大的便利^[39-42]。近年来,磁性纳米材料也被开发应用于真菌毒素的物理吸附去除。

Bayrac 等^[43]制备了巯基磁性纳米材料吸附去

除苹果汁中的 PAT, 在 pH7.2、25 °C 条件下, 1.5 mg 纳米材料孵育 4 h 后, 水溶液和苹果汁中 PAT 的吸附效率分别为 99% 和 71.25%。吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型。在 4 次吸附-解吸附后材料对 PAT 的去除率为 98.60%, 吸附材料不会造成苹果汁营养成分降低, 具有良好的重复性和可应用性。Sun 等^[44] 设计了磁性分子印迹吸附材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CS-GO@MIP}$ 吸附苹果汁中的 PAT, 吸附过程遵循准二级动力学和 Freundlich 等温线模型, 吸附过程为物理多分子层吸热吸附, 吸附剂的吸附容量最大为 7.11 mg/g。 Fe_3O_4 的加入使最终制备的 MIP 吸附剂具有磁性, 这有利于将吸附剂与食品基质分离。此外, 壳聚糖(CS)和 SiO_2 有效地改善了 MIP 吸附剂的生物相容性、稳定性和分散性。Ji 等^[45] 设计并制备了高效磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ATP}$ 吸附去除植物油中的 AFB₁, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ATP}$ 具有高比表面积、负表面电荷、多孔结构饱和超顺磁特性, 磁化强度为 50.86 emu/g, 能够使用外部磁体将其与介质轻松分离。吸附温度为 50 °C, 吸附平衡时间为 1 h, 最大吸附容量为 52.9 μg/g, 吸附过程遵循准二级模型和 Freundlich 等温线, 热力学研究表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ATP}$ 吸附 AFB₁ 是放热和自发的。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ATP}$ 吸附不会造成植物油甾醇和维生素 E 等营养成分降低, 具有良好的应用前景。Ji 等^[46] 制备了磁性石墨烯(Magnetic graphene oxides, MGO)吸附去除食用油中的 AFB₁, 通过优化确定最佳吸附条件为 37 °C 吸附 60 min, 吸附过程符合 Freundlich 等温模和准二级动力学模型, 最大吸附容量为 1.68 mg/g。研究表明 MGO 具有易于分离和 AFB₁ 去除效率高的优点, 而且不会造成食用油营养品质下降, 为食用油工业开发新型复合吸附剂开辟了一条道路。

磁性纳米吸附剂具有选择特异性高、生物相容性好、吸附能力强的特点, 最重要的是其超顺磁性, 在外加磁场的作用下能实现材料的快速分离和高效回收, 为吸附材料的再生及重复利用提供了很大的便利^[47-49]。吸附动力学和吸附等温线研究表明, 吸附过程分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型。吸附热力学研究证实, 吸附是一个吸热的自发过程。磁性纳米吸附剂一般在 4 次吸附-解析循环后吸附能力没有显著降低, 对真菌毒素仍有较高的吸附能力, 对细胞没有明显的毒性, 吸附过程不会导致食品品质恶化。因此, 磁性纳米吸附剂优异的吸附性能和良好重复性、安全性和应用性可以保证其在实际食品真菌毒素吸附去除领域的应用。

5 总结与展望

本文综述了真菌毒素的污染特点、限量标准以及脱毒技术研究进展。重点总结了基于石墨烯、金属有机骨架和磁性纳米材料吸附剂等新型功能纳米材料的真菌毒素物理吸附脱毒技术研究进展。石墨烯主要通过 $\pi-\pi$ 和 $p-\pi$ 堆积作用吸附真菌毒素。MOFs

可以通过氢键、范德华力和静电相互作用等多种相互作用与毒素分子结合, 具有较高的吸附容量, 是一种非常有潜力的真菌毒素吸附剂。磁性纳米吸附剂, 在外加磁场的作用下能实现快速固液分离, 为吸附材料的再生及重复利用提供了很大的便利, 最大限度地减少吸附剂在食品中的残留。此外, 新型功能纳米材料在真菌毒素样品前处理提取、净化和富集中的应用取得了巨大进展, 可以提高前处理效率和效果, 为农产品中多种真菌毒素的筛查和测定提供可靠的方法, 为构建高效真菌毒素安全检测平台和防控去除提供前瞻性技术支撑。

然而, 使用新型功能纳米材料吸附剂去除食品中的真菌毒素仍面临若干挑战, 未来的研究应重点关注以下问题: 一是目前大多数研究仍处于实验室阶段, 很少有吸附剂可商购。考虑到食品工业的复杂条件, 后续研究应致力于解决实际生产中面临的问题; 二是尽管大多数研究都提到吸附剂本身含量低或无毒, 但仍缺乏基于体内实验的长期监测记录。因此, 需要深入探讨材料残留物可能带来的风险和解决办法; 三是纳米材料的成本仍然是限制纳米吸附剂大规模应用的关键因素, 有商业前景的吸附剂的开发依赖于材料科学和化学的进步技术; 四是继续需要加强对纳米材料吸附真菌毒素机理的系统研究, 以设计具有更好吸附性能、适应性和安全性的吸附剂。

参考文献

- [1] MARIN S, RAMOS A J, CANO-SANCHO G, et al. Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 60: 218-237.
- [2] ZHAO L, ZHANG L, XU Z J, et al. Occurrence of aflatoxin b₁, deoxynivalenol and zearalenone in feeds in China during 2018-2020[J]. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 2021, 12: 74.
- [3] 范楷, 祭芳, 韩铮, 等. 长三角地区市场常见农产品中 40 种真菌毒素的污染状况和特征分析[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(13): 2870-2884. [FAN K, JI F, HAN Z, et al. Natural occurrence and characteristic analysis of 40 mycotoxins in agro-products from Yangtze Delta Region[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2021, 54(13): 2870-2884.]
- [4] 翟晨, 穆蕾, 杨悠悠. 中国及欧盟粮油食品真菌毒素限量及减控措施对比[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(3): 302-308. [ZHAI C, MU L, YANG Y Y. Comparison of mycotoxins limit standards and control measures of grain and oil foods between China and European Union: A review[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(3): 302-308.]
- [5] SELVARAJA N J, WAN Y, ZHOU L, et al. A review of recent mycotoxin survey data and advanced mycotoxin detection techniques reported from China[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2015, 32: 440-452.
- [6] DUBRAVKA R, DANIELA J, ANDREA H T, et al. Sterigmatocystin moderately induces oxidative stress in male wistar rats after short-term oral treatment[J]. *Mycotoxin Research*, 2020, 36(2): 181-191.
- [7] 国家食品药品监督管理总局. GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [China Food and Drug Administration. GB 2761-2017 National food safety standard Mycotoxin limit in food[S]. Beijing: China

Standards Press, 2017.]

[8] Codex Alimentarius Commission. Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed: Codex Stan 193-2017[S]. Rome: Official Journal of the Codex Alimentarius Commission, 2017: 9-38.

[9] The Commission of The European Communities, Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs: (EC) No 1881/2006[S].

[10] SELVARAJ J N, WANG Y, ZHOU L, et al. Recent mycotoxin survey data and advanced mycotoxin detection techniques reported from China: A review[J]. *Food Additives and Contaminants Part A*, 2015, 32: 440-452.

[11] HOVE M, VAN P C, NJUMBE-EDIAGE E, et al. Review on the natural co-occurrence of AFB₁ and FB₁ in maize and the combined toxicity of AFB₁ and FB₁ [J]. *Food Control*, 2016, 59: 675-682.

[12] ADEBO O A, KAYITESI E, NJOBEH P B. Reduction of mycotoxins during fermentation of whole grain sorghum to whole grain Ting (a Southern African Food) [J]. *Toxins*, 2019, 11: 180.

[13] 阴佳璐. 浑油红球菌 PD630 对黄曲霉毒素 B₁ 生物降解的研[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 26-28. [YIN J L. Study on biodegradation of aflatoxin B₁ by *Rhodococcus opacus* pd630[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 26-28.]

[14] ALBERTS J F, GELDERBLUM W C A, BOTHA A, et al. Degradation of aflatoxin b₁ by fungal laccase enzymes[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2009, 135: 47-52.

[15] ZHANG Z, LI M, WU C, et al. Physical adsorption of patulin by *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56: 2326-2331.

[16] YOUNG J C, ZHOU T, YU H, et al. Degradation of trichothecene mycotoxins by chicken intestinal microbes[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45: 136-143.

[17] 曾凡正, 高阳, 李进伟, 等. 花生油生物精炼法去除黄曲霉毒素的研究[J]. *中国油脂*, 2012, 37(1): 6-10. [ZENG F Z, GAO Y, LI J W, et al. Removal of aflatoxin B₁ in peanut oil by bio-refining[J]. *China Oils and Fats*, 2012, 37(1): 6-10.]

[18] ZACHETTI V G L, CENDOYA E, NICHEA M J. Preliminary study on the use of chitosan as an eco-friendly alternative to control fusarium growth and mycotoxin production on maize and wheat[J]. *Pathogens*, 2019, 8(1): 29.

[19] 陈冉, 李培武, 马飞, 等. 花生黄曲霉毒素污染臭氧脱毒技术研究[J]. *中国油料作物学报*, 2013, 35(1): 92-96. [CHEN R, LI P W, MA F, et al. Aflatoxins detoxification in peanuts by ozonation[J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2013, 35(1): 92-96.]

[20] DIAO E J, HOU H X, CHEN B, et al. Ozonolysis efficiency and safety evaluation of aflatoxin B₁ in peanuts[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 55: 519-525.

[21] 姬宁. 花生油中黄曲霉毒素 B₁ 碱炼脱毒及安全性评价[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015: 42-51. [JI N. Alkali refining detoxification and safety evaluation of aflatoxin B₁ in peanut oil[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015: 42-51.]

[22] APPELL M, JACKSON M A, DOMBRINK-KURTZMAN M A. Removal of patulin from aqueous solutions by propylthiol functionalized SBA-15[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1): 150-156.

[23] 郑海燕. 挤压降解黄曲霉毒素 B₁ 及作用机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016: 28-35. [ZHENG H Y. Extrusion degradation of aflatoxin B₁ and related mechanisms[D]. Yangling:

Northwest A&F University, 2016: 28-35.]

[24] NEME K, MOHAMMED A. Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as a mitigation strategies[J]. *Food Control*, 2017, 78: 412-425.

[25] AZIZ N, YOUSSEF B. Inactivation of naturally occurring of mycotoxins in some egyptian foods and agricultural commodities by gamma irradiation[J]. *Egyptian Journal of Food Science*, 2002, 3(1): 167-177.

[26] AZIZ N H, MOUSSA L A, FAR F M. Reduction of fungi and mycotoxins formation in seeds by gamma-radiation[J]. *Journal of Food Safety*, 2004, 24(2): 109-127.

[27] JALILI M, JINAP S, NORANIZAN M A. Aflatoxins and ochratoxin A reduction in black and white pepper by gamma radiation[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2012, 81178: 1786-1788.

[28] BAIG N, IHSANULLAH, SAJID M, et al. Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 244: 370-382.

[29] LI X Q, ZHU B, ZHU J. Graphene oxide based materials for desalination[J]. *Carbon*, 2019, 146: 320-328.

[30] OLAD A, HAGH H B K. Graphene oxide and amin-modified graphene oxide incorporated chitosan gelatin scaffolds as promising materials for tissue engineering[J]. *Composites Part B* 2019, 162: 692-702.

[31] PIROUZ A A, KARJIBAN R A, ABU B F, et al. A novel adsorbent magnetic graphene oxide modified with chitosan for the simultaneous reduction of mycotoxins[J]. *Toxins*, 2018, 10(9): 361-369.

[32] BAI X, SUN C, XU J. et al. Detoxification of zearalenone from corn oil by adsorption of functionalized GO systems[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 198-207.

[33] 刘亚杰, 孙淑敏, 卫敏. 磁性氧化石墨烯/二氧化钛对黄曲霉毒素 B₁ 的吸附与光催化降解作用研究[J]. *河南工业大学学报*, 2021, 42(4): 1-8. [LIU Y J, SUN S M, WEI M. Study on the adsorption and photocatalytic degradation of aflatoxin B₁ by magnetic grapheneoxide/TiO₂[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 42(4): 1-8.]

[34] LIU C, WANG J, WAN J J. MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 432: 213743.

[35] MA F, CAI X F, LI P W, et al. Adsorptive removal of aflatoxin b₁ from vegetable oils via novel adsorbents derived from a metal-organic framework[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125170.

[36] SAMUEL M S, KIRANKUMAR V S, SELVARAJAN E. Fabrication of a metal-organic framework composite for removal of aflatoxin b₁ from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 104966.

[37] LIU Y Q, SONG C G, DING G, et al. High-performance functional Fe-MOF for removing aflatoxin b1 and other organic pollutants[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9: 2102480.

[38] CHENG J, WANG B, LI J R. Remarkable uptake of deoxynivalenol in stable metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 58019-58026.

[39] KARIMI Z, KARIMI L, SHOKROLLAHI H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 33(5): 2465-2475.

[40] KOLHATKAR A G, JAMISON A C, LITVINOV D, et al. Tuning the magnetic properties of nanoparticles[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(8): 15977-16009.

- [41] 李银龙, 聂雪梅, 杨敏莉, 等. 新型磁性固相萃取材料在食品样品前处理中的应用进展[J]. 食品科学, 2022, 43(5): 295–305.
- [LI Y L, NIE X M, YANG M L, et al. Overview on recent applications of novel magnetic solid-phase extraction materials for sample pretreatment for food analysis[J]. Food Science, 2022, 43(5): 295–305.]
- [42] LI W K, SHI Y P. Recent advances and applications of carbon nanotubes based composites in magnetic solid-phase extraction[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 652–665.
- [43] BAYRAC C, CAMIZCI G. Adsorptive removal of patulin from apple juice via sulfhydryl-terminated magnetic bead-based separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 413–422.
- [44] SUN J D, GUO W, SUN X L. Removal of patulin in apple juice based on novel magnetic molecularly imprinted adsorbent $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS-GO}@MIP$ [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 118: 108854.
- [45] JI J M, XIE W L. Removal of aflatoxin b_1 from contaminated peanut oils using magnetic attapulgite[J]. *Food Chemistry*, 2021, 339: 128072.
- [46] JI J, XIE W. Detoxification of aflatoxin b_1 by magnetic graphene composite adsorbents from contaminated oils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120915.
- [47] MA S, PAN L G, WANG K, et al. $\text{G-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites as adsorbents analyzed by UPLC-MS/MS for highly sensitive simultaneous determination of 27 mycotoxins in maize: Aiming at increasing purification efficiency and reducing time[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(16): 4874–4882.
- [48] VASCONCELOS I, FERNANDES C. Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 89: 41–52.
- [49] 马帅, 由天艳, 潘立刚, 等. 石墨相氮化碳在食品分析前处理制备技术中的发展和应用[J]. 食品科学, 2020, 41(19): 296–302.
- [MA S, YOU T Y, WANG L G, et al. A review of the development and application of graphite phase carbon nitride in sample pretreatment techniques for food analysis[J]. *Food Science*, 2020, 41(19): 296–302.]