

食品及农产品中黄曲霉毒素产后物理消减技术研究进展

马飞(女),唐芬,喻理*,马飞,张良晓,李培武*
(中国农业科学院油料作物研究所,湖北 武汉 430062)

摘要:黄曲霉毒素是由曲霉真菌产生的有毒次生代谢物,对人类和动物具有很高的致癌性。食品及农产品中黄曲霉毒素污染是一个长期存在的全球性问题,保障食品及农产品安全对人和动物生命健康具有重要意义。常见消减策略主要分为物理脱毒、化学降解和生物移除 3 种。物理脱毒是目前食品及农产品领域应用比较广且技术相对成熟的一种手段。综述了近五年物理加工、吸附移除、能量消减等物理消减技术在食品及农产品中黄曲霉毒素的消减研究进展,比较了这些技术在不同基质中的应用效果,同时对每一种技术的消减机制进行了简要概括,最后对未来黄曲霉毒素的消减技术的发展进行了展望。研究为食品及农产品黄曲霉毒素安全、高效、绿色消减提供了一定的参考。

关键词:黄曲霉毒素;食品;农产品;消减;物理技术

中图分类号:R595 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)09-0012-11

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0222

Research Progress of Physical Reduction of Aflatoxins in Food and Agricultural Products MA Fei(female), TANG Fen, YU Li*, MA Fei, ZHANG Liang-xiao, LI Pei-wu* (Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Aflatoxins, which are toxic secondary metabolites generated by *Aspergillus* fungi, exhibit high carcinogenicity towards both humans and animals. The persistent issue of aflatoxin contamination in food and agricultural products poses a significant global challenge. Safeguarding the safety of these products holds paramount importance for the well-being and health of both humans and animals. Reduction techniques commonly employed encompass three primary methods: physical detoxification, chemical degradation, and biological removal. Physical reduction technology is extensively utilized and well-established within the realms of food and agricultural products. The research progress of physical reduction technologies, including physical processing, adsorption removal, energy reduction, in the detoxification of food and agricultural products over the past five years was summarized. The application efficiencies of these technologies on various substrates were compared with a brief summary of each of the reduction mechanisms. Finally, future prospects for the development of detoxification methods were discussed. This review is hoped to serve as a foundational framework for further research on the detoxification of food and agricultural products.

Key words: Aflatoxins; food; agricultural products; reduction; physical technique

食品和农产品是人类和动物赖以生存的物质。然而,由于储存、加工和运输的不当,许多食品和农产品,如坚果、谷物、植物油、奶制品以及调味品等,都容易受到真菌毒素的污染。因此,霉菌毒素污染给食品及农产品工业带来了极大的危害。根据粮食及农业组织(粮农组织)的报告,世界上约 25% 的食物受到真菌毒素污染,其中最严重的是黄曲霉毒素(AFTs)^[1]。常见 AFTs 如图 1 所示。据报道,苹果汁、牛奶、乳制品、干果和蔬菜、谷物和谷物制品中 AFTs 含量分别超过欧盟(EU)的限量约 35%、21%、12%、11% 和 2%^[2]。因此,食品工业和农业市场中 AFTs 污染已逐渐成为全球关注的食品安全问题。AFTs 不仅对人体具有较强的肝毒性和致癌性,而且对家禽的消

化功能和免疫系统也有不良影响,如造成生长迟缓、农产品转化率降低、免疫力和繁殖能力下降、实质器官损伤等病变。除此之外,还会直接或间

收稿日期:2024-04-04;网络首发日期:2024-06-14

基金项目:国家自然科学基金项目(32172328);中央非营利性科研机构基本科研业务费项目(1610172022004);湖北省青年拔尖人才培养计划项目;湖北省创新项目(2021-620-000-001-035)。

作者简介:马飞(1995-),女,苗族,贵州遵义人,博士生,主要研究方向为农产品质量与食品安全。

通讯作者:喻理, E-mail: yuli01@caas.cn; 李培武, E-mail: peiwuli@oilcrops.cn。

引用本文:马飞,唐芬,喻理,等.食品及农产品中黄曲霉毒素产后物理消减技术研究进展[J].化学试剂,2024,46(9):12-22。

接影响植物生长,降低粮食品质,破坏土壤生态环境,造成巨大的经济损失等。黄曲霉可以储存在空气、水、土壤等。产前防控难,随着人们对食品安全的不断关注,AFTs 产后消减技术应运而生。常见的产后消减技术主要分为物理、化学和生物 3 种方法。其中物理方法是目前应用最广泛,更为成熟的技术。物理消减技术一般是指利用物理手段对 AFTs 进行移除或降解,通常有物理加工、吸附移除、能量消减。

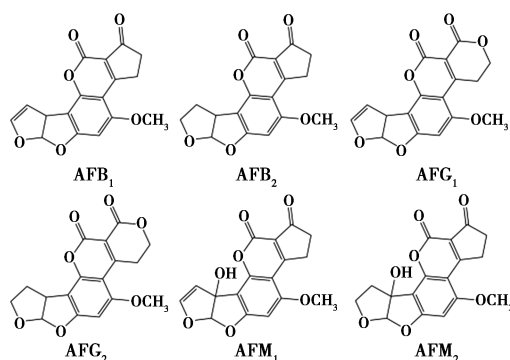


图 1 常见 6 种黄曲霉毒素结构

Fig.1 Six common AFTs structures

1 物理加工

物理加工方式,主要分为非热加工和热加工两种。非热加工方式如分拣、修剪、清洗、研磨、剥皮和挤压等;热加工主要有精炼、烹饪和烘焙等,这些方式都对食品及农产品中 AFTs 具有一定减毒效果。前者主要是应用在表面破损以及污染程度比较低的食物及农产品,减毒效率不理想,近五年关于非热加工消减毒素的报道比较少。而后者在实际应用中更具有代表性,在植物油、谷物等食品农产品中广泛应用。Lu 等^[3]研究了食用油精炼工艺对 AFB₁ 消减效果,发现脱胶和脱酸是原油脱除 AFB₁ 的关键阶段,其中 4.77% 和 7.32% 的 AFB₁ 转化为胶体杂质和皂液,87.91% 的 AFB₁ 转化为其他化合物。Romero 等^[4]采用蒸煮处理(用水在 100 °C 下煮沸 12 min)证明了沸水对白米和糙米中 AFTs 脱除率为 25%~56%,对糙米的萃取能力更高。Zavala 等^[5]评估了玉米面包烹饪工艺对 AFTs 消减的效果,结果发现 AFTs 含量平均降低 80% 以上。Daba 等^[6]还探究了传统加工条件和方法对玉米 AFTs 含量的影响。将干玉米浸泡在过量的水中(300 mL 水/100 g 玉米),改变煮沸和烘烤前的浸泡温度和时间,与对照相比,煮熟玉米中 AFTs 总量降低了 33.6%~89.9% ($p <$

0.05),煮熟玉米中 AFTs 总量降低了 89% 以上 ($p < 0.05$),从加工方式考虑,烘烤的消减效果整体优于蒸煮。

物理加工的消减机制主要分为两类:(1)非热加工主要是根据材料形状、大小以及密度等特征将受污染的食品及农产品挑选或分离出来;(2)热加工是利用热能辅助的方式去破坏毒素分子的结构,生成毒性低的降解产物,从而达到脱毒效果。物理加工消减方法简单、规模化程度较高。然而,大部分的非热加工手段对食品或农产品的种类及形状具有一定的选择性,主要适用于固体样品,应用受限,且热加工处理能耗高,对营养物质具有一定破坏作用。因此,从实际污染情况考虑,物理加工更适合作为一种简单的预处理手段,深度消减有待利用其他消减技术。

2 吸附移除

吸附移除是实际消减过程中应用最广泛和实用的方法,主要是通过吸附材料吸附去除食品或农产品中 AFTs。目前常用于食品及农产品中的吸附材料主要有碳材料、黏土类、生物质材料以及其他新兴材料。

2.1 碳材料

碳材料主要是指本身以碳原子为主的一类材料,如活性炭、石墨烯、碳纳米管、碳量子点以及其他衍生碳材料。近年来,研究集中在石墨烯类材料以及多孔碳化纳米材料上,且主要应用于植物油中。Ji 等^[7]用磁性氧化石墨烯材料(MGO)去除受污染油脂中的 AFB₁,结果发现 MGO 吸附剂具有易分离、去除效率高的优点,在去除污染油中 AFB₁ 具有很大的应用潜力。然而,去除过程也会导致油脂中甘油三酯、色素和有益微量营养素的损失。Ma 等^[8]采用高温煅烧法制备了 Cu-BTC MOF 衍生多孔碳材料用于植物油中 AFTs 的脱毒,结果显示材料能在 30 min 内脱除植物油中 90% 以上的 AFB₁,处理后的植物油保持较低的细胞毒性。同时,脱毒过程对油脂品质影响不大。

碳材料的吸附作用力主要有毛细管作用力、疏水相互作用以及 π - π 堆叠(图 2a)^[8]。碳材料具有比表面积高、化学性质稳定等特点,因此对 AFTs 具有比较理想的消减效果,但制备过程耗能高。

2.2 黏土类材料

食品及农产品中常用于消减 AFTs 的黏土类

材料主要有硅铝酸盐、膨润土、活性白土、蒙脱石、坡缕石以及凹凸棒等。其中,膨润土和蒙脱石是研究最广泛的吸附剂,在饲料、奶制品、葡萄酒、植物油以及谷物制品中均有研究。Vila 等^[9]发现膨润土可以有效的吸附饲料中 90% 以上的低剂量 AFTs。Moussa 等^[10]研究发现膨润土对牛奶中 AFM₁ 的移除率可以达到 93.7%~97.7%。Hamad 等^[11]还发现 3 种不同规格的膨润土在 12 h 内几乎能 100% 移除山羊奶中的 AFM₁。Cosme 等^[12]发现膨润土可以移除白葡萄酒和红葡萄酒中的 AFB₁ 和 AFB₂,完全移除白葡萄酒中 10 μg/L 的 AFTs,红葡萄酒中 AFB₁ 和 AFB₂ 的移除率分别为 100% 和 82%,但其对红葡萄酒的色泽产生了较大影响。Akbar 等^[13]使用坡缕石-蒙脱石混合物控制饲料中 AFB₁ 的毒性,结果发现在 1% 的添加量下,坡缕石-蒙脱石混合物处理组肉鸡的肝脏形态相对较好,说明坡缕石-蒙脱石混合物能对 AFB₁ 起到一定的抑制作用。Zhang 等^[14]将组氨酸与酸协同改性的蒙脱石用于花生油中 AFB₁ 的移除,结果显示其对 AFB₁ 的吸附过程以化学吸附为主,属于吸热反应。改性的蒙脱石不仅能有效去除花生油中的 AFB₁ 和色素,而且对花生油中的营养成分含量没有显著影响。Alam 等^[15]还发现用有机营养化合物改性的蒙脱石对玉米发酵液中 AFB₁ 的吸附能力达到了 0.45 mol/kg。

除此之外,硅铝酸盐类黏土、白土、凹凸棒对吸附 AFTs 也有效果。Allen 等^[16]研究发现硅铝酸盐类黏土可以有效降低牛奶中的 AFM₁。Wang 等^[17]研究发现活性白土对葵花籽油 AFTs 具有显著的移除效果,但其对油中色素也有一定的吸附作用。Ji 等^[18]采用磁性凹凸棒移除花生油中 AFB₁,在最佳条件下,0.3% 的材料添加量可以移除花生油中 86.82% 的 AFB₁,但吸附过程对油中的维生素 E 和甾醇也有一定的吸附效果。

黏土类材料与 AFTs 之间的吸附作用力主要有螯合作用、静电力、离子-偶极子相互作用和疏水相互作用等(图 2b)^[19]。相比于碳材料,黏土类材料更便宜,产量更多。但其稳定性不如碳材料,且消减效果有待进一步提高,规模化应用有待加强。

2.3 生物质材料

生物质材料是指以植物、动物、微生物及其提取物和废弃物为原材料,通过物理、化学等手段加工制造成性能优异和高附加值的一类材料。近年

来,为实现资源最大化,越来越多的生物质材料被应用在食品及农产品 AFTs 消减应用领域。Ali 等^[20]证明了香蕉果皮对 AFTs 有较高的吸附能力,吸附量取决于果皮对 AFTs 的浓度。Fernandes 等^[21]用微细葡萄茎和橄榄渣移除 AFB₁,结果发现细葡萄茎比橄榄渣具有更好的吸附效果,最高可达到 90% 以上。Adunphatcharaphon 等^[22]证明了榴莲皮可用于多种毒素的移除。Rasheed 等^[23]用蓝莓渣去除酒中的 AFTs,AFB₁、AFB₂、AFG₁ 和 AFG₂ 的最大理论吸附量分别为 4.6、2.9、2.7 和 2.4 mg/g。Asghar 等^[24]发现柑橘皮同样可以移除 AFTs,结果显示对黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 最大吸附量分别为 78.5、77.8、79.2、75.6 ng/mg。Freitas 等^[25]证明甘蔗渣同样可以有效脱除模拟肠道中的 63% 的 AFB₁。除果皮外,甘蓝和生菜残留物也可作为 AFB₁ 天然吸附剂^[26]。

除了植物性吸附剂,微生物如细菌、真菌的细胞组织也对 AFTs 具有一定的吸附能力。Goncalves 等^[27]研究发现非活性的乳酸菌和酿酒酵母对奶酪中的 AFM₁ 具有较好的移除作用,10 d 和 20 d 后,在单独含有乳酸菌或酵母细胞奶酪中 AFM₁ 的脱除率为 100%。为能更好的将材料与产品分离,Hemmati 等^[28]制备了一款磁性乳酸菌细胞吸附剂用于牛奶中 AFM₁ 的移除,其最大移除率为 56.92%。Hamad 等^[29]评估了木炭、鼠李糖乳杆菌和酿酒酵母 3 种混合物对巧克力中 AFTs 的脱毒效果,结果显示 pH 6.8 时,4 h 后吸附率最高为 96.80%。Ding 等^[30]构建了一种改性活性炭-磁性细菌载体材料用于玉米中 AFB₁ 的移除,结果发现其移除率比单独改性活性炭材料高,能达到 97.45%。

除以上讨论的材料外,动植物提取物,如印楝水提取物^[31]、百里香提取物^[32]、浒苔多糖^[33]、壳聚糖类^[34]、环糊精^[35]等也都被证实对黄曲霉毒素具有显著的吸附能力。

生物质材料吸附机制主要与材料自身的物理结构、形态、化学成分组成有关。常见的作用力主要有氢键、 π - π 堆叠、偶极矩-偶极矩相互作用(图 2c)^[36]。生物质材料来源广泛,是有前途和潜在有效的 AFTs 生物吸附剂。但生物质材料自身容易被 AFTs 污染且其制备过程复杂。故在实际应用中还需对生物质材料处理方法进行优化以及原材料安全性进行评估。

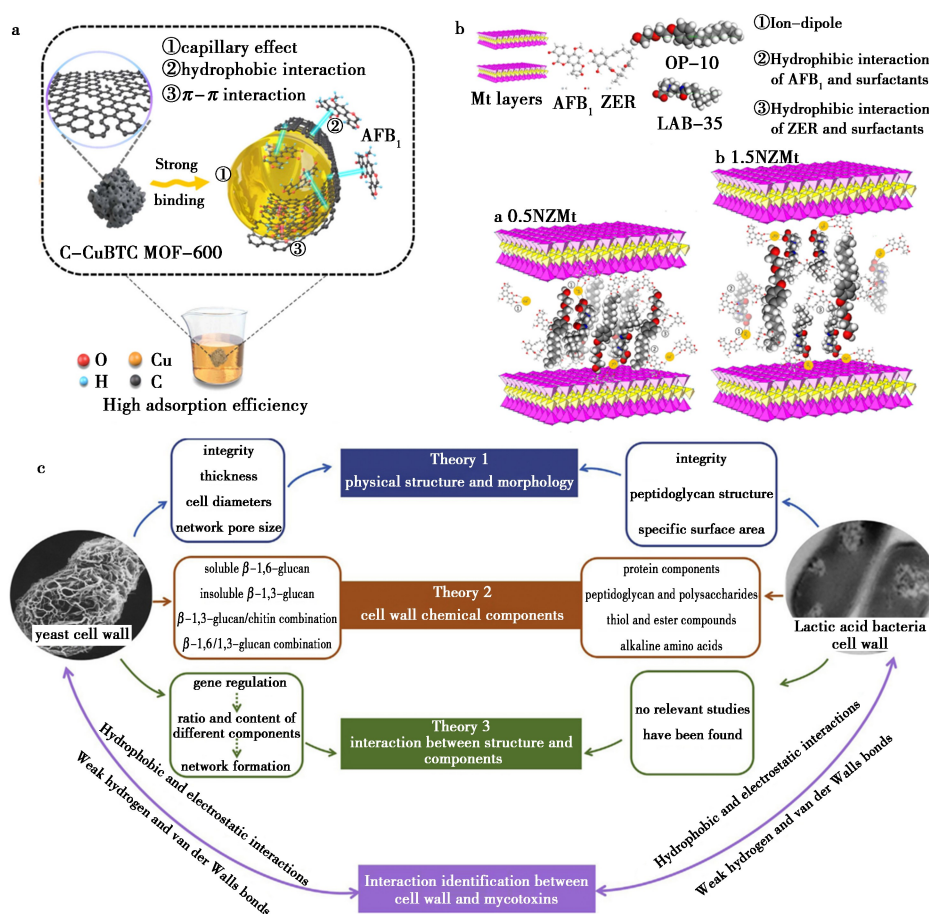


图 2 碳材料(a)、黏土类(b)以及生物质材料(c)对 AFTs 消减机制^[8,19,36]

Fig.2 AFTs reduction mechanism of carbon (a), clay (b) and biomass materials (c)^[8,19,36]

2.4 其他新兴材料

近年来,金属有机框架(MOF)、共价有机框架(COF)以及其他纳米材料复合物因其独特结构特性,如结构可调、比表面积大等优势,在食品及农产品毒素消减应用中逐渐形成新趋势。Du等^[37]利用金属-有机骨架(MOF-235)同时高效去除植物油中的黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂和玉米赤霉烯酮,在30 min内,MOF-235可同时去除油脂中96.1%以上的AFTs和83.3%以上的玉米赤霉烯酮,且MOF-235处理后的油脂具有最小的细胞毒性。Li等^[38]发现一种磁性共价有机框架材料(M-COF)对食品中AFTs具有显著吸附效果,在最佳条件下,M-COF对AFTs的吸附量为69.5~92.2 mg/g。除此之外,纳米氧化镁^[39]以及聚多巴胺修饰纳米纤维膜^[40]同样被证明对食品及农产品中AFTs具有脱毒效果。

其他新兴材料对食品及农产品中AFTs的消减机制主要涉及金属螯合作用、 π - π 堆叠以及氢键^[37]。相比于其他吸附材料,其他新兴材料合成方法多样、性能较好,成本低廉。但在实际应用中

其安全性还有待进一步考察。

总体来说,吸附法具有操作简单、效果显著、资源可持续、成本低等优势,吸附法主要在液体食品及农产品中研究比较多,在固体及粉末状食品及农产品中的研究及应用还有待进一步探索。且吸附剂的残留分离问题还有待改善。

3 能量辐射消减技术

物理能量一般包括核能、机械能、化学能、内能(热能)、电能、辐射能、光能和生物能等。近年来用于AFTs消减的能量消减技术按能量及作用方式主要有电磁辐射、等离子体技术、脉冲光技术以及光催化技术。

3.1 电磁辐射

电磁辐射(EMR)是通过正弦变化的电场和磁场以固定速度传播的能量。在过去几年时间里,电磁辐射已被广泛应用在谷物、坚果、果汁、香料和植物油等食品及农产品毒素消减应用中^[41,42]。根据频率强弱可以分为非电离辐射和电离辐射。

非电离辐射是指频率从 0 Hz 到 1.1 THz 以光速传播的电磁辐射。非电离辐射由于频率低,不能破坏化学键。与传统的热加工相比,它能有效地保持食品的营养和感官特性。主要包括射频(RF, 3 kHz~300 MHz)、微波(MW, 300 MHz~300 GHz)、红外(IR)、可见光(VL, 400~700 nm)和紫外(UV, 100~400 nm)。Peng 等^[43]探究了 RF 烘焙技术对花生中 AFB₁ 含量的影响,结果显示 AFB₁ 的降解率随温度的增加从 20.05% 显著提高至 75.33%,随着水分含量的增加,AFB₁ 的降解率从 35.52% 提高到 66.09%。Zhang 等^[44]探究了水辅助微波技术对玉米中 AFB₁ 的脱除效果以及玉米质量的影响,实验结果证明增加微波处理时间和功率可以提高 AFB₁ 的脱除率,最大脱除率分别可达 58.6% 和 56.8%。Zavala 等^[45]利用红外辐射热碱性工艺脱除玉米饼中 AFTs。红外杀菌过程显示,玉米饼中 AFTs 含量减少了 93%。VL 技术主要用于食品中微生物活性抑制,单独应用在脱毒领域的研究比较少,更多的是作为一种辅助技术应用。相比于以上几种非电离辐射,UV 在实际应用中使用最广泛。Wang 等^[46]采用紫外发光二极管(UV-LED)对未精炼花生油中的 AFB₁ 进行了脱毒。结果显示经过 20 min 处理后,花生油中 AFB₁ 含量降低 99%。油样的酸值和过氧化值变化不大,脂肪酸变化小。Kurup 等^[47]将紫外光发光二极管技术应用在全脂牛奶中黄曲霉毒素 B₁ 和 M₁ 含量消减中,结果发现在最大紫外暴露量下 AFB₁ (836 mJ/cm²) 和 AFM₁ (857 mJ/cm²) 脱除率分别为 78.2% 和 65.7%。同年,Nguyen 等^[48]也证明了在 254 nm 的紫外光下,无论最初的 AFM₁ 污染水平如何,经过 20 min 的处理,牛奶中 AFM₁ 的脱除率能达到 50% 以上,且牛奶样品的 pH 值没有受到影响,但牛奶的颜色会受到影响。为了提高脱毒率及扩宽应用场景,UV 与其他手段联用用于 AFTs 的消减。Babaee 等^[49]将开心果浸泡在 3 mol/L 柠檬酸中, O₃ 照射 30 min, UV 照射 36 h 后, B 族和 G 族 AFTs 的降解率分别为 90% 和 99% 以上。联合技术比单一技术的脱毒效果好。Shen 等^[50]采用 UV 和 H₂O₂ 高级氧化法(AOP)降解花生 AFTs,结果发现 UV-AOP 技术显著减少了 60% 的 AFTs。综上所述,非电离辐射对食品及农产品中 AFTs 具有一定消减效果,但不同程度的处理方式可能会对食品及农产品的营养成分以及外

观形象具有不利影响。

电离辐射是指超过 2.5×10^9 MHz 的电磁辐射,具有破坏物质化学键的能力,其特点是高频辐射、波长较短、穿透能力高。电离辐射可以通过将电子“踢”出原子最外层的轨道而产生电离原子,主要包括 γ 辐射、X 射线、电子束辐射^[42]。用于食品及农产品中黄曲霉毒素降解的主要有 γ 辐射和电子束。Hassanpour 等^[51]用 0.39 mGy 的 γ 辐射降低巴氏奶中黄曲霉毒素 M₁,与对照样品相比,4 d 后巴氏奶中的 AFTs 减少了 51.5%,8 d 后减少了 99%。同样的实验效果在谷物、蔬菜中也被证实了。Mohamed 等^[52]采用低剂量 γ 辐射改善玉米的理化性质,降低 AFTs 水平,提高抗氧化性能。Amara 等^[53]利用 γ 辐射脱除高粱中多种真菌毒素,当辐射剂量为 10 kGy 时,污染高粱中 AFB₁ 和 OTA 的最大降幅分别为 59% 和 32%。Vujcic 等^[54]将 γ 辐射用于红辣椒中 AFTs 的脱除,结果显示 4 kGy 的剂量足以使 AFTs 含量低于限量标准。除此之外, Mohamed 等^[52]评估了电子束辐照对 AFTs 的影响,结果发现,20 kGy 可以有效地降解污染玉米浆中的 AFTs。Ocloo 等^[55]同时比较了 γ 辐射(Co-60)、低剂量电子束(250 keV)和高剂量电子束(9 MeV)对高粱中 AFTs 水平的影响,发现 3 种辐射源均能使 AFTs 含量低于检测限,在高剂量下完全消除。 γ 射线和高剂量电子束比低剂量电子束更有效。

电磁辐射消减机理主要分为热破坏、自由基攻击、高能导致结构破坏、光解破坏和水解破坏(图 3)。电磁辐射在低于 1 kGy 的辐射下,营养损失可忽略不计,但超过 10 kGy 后会使碳水化合物和蛋白质变性、营养物质降解,影响最严重的是水溶性维生素,如维生素 B 和 C,在辐照过程中会被氧化。电磁辐射应用比较广泛,适合规模化应

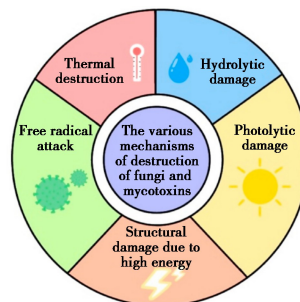


图 3 电磁辐射降解 AFTs 机制^[42]

Fig.3 Mechanism involved in decontamination of aflatoxins by EMR^[42]

用。但不同辐射剂量以及样品形态差异会导致脱毒效果不同,而且辐射剂量的安全性还有待进一步评估。

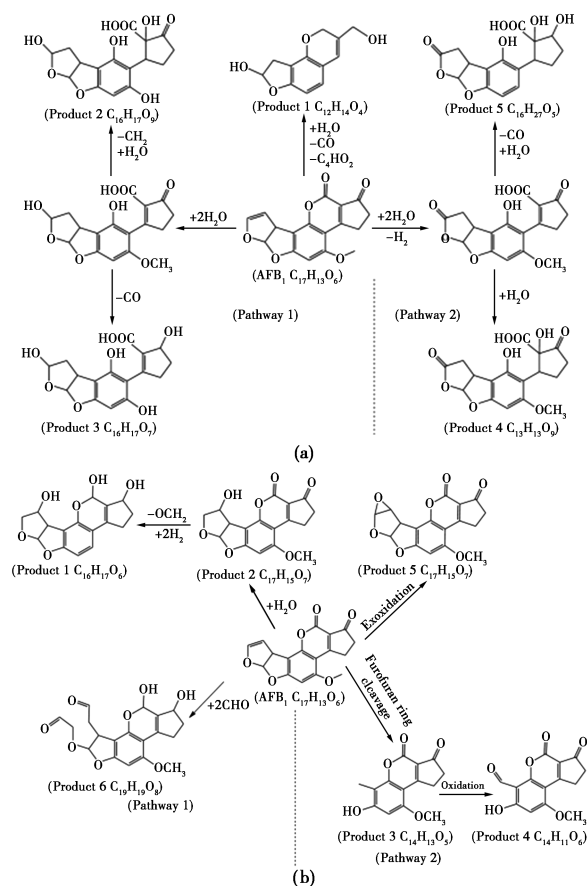
3.2 等离子体技术

等离子体(CP)是一种电离气体,由几种反应物质组成,包括光子、正离子和负离子、分子、电子和自由基。根据温度分类可分为高温和低温 CP,根据压力可分为大气压、低压和常压 CP。根据放电方式可分为电晕放电、辉光放电、介质阻挡放电 CP 等。CP 是一种新型的、比传统方法更有效的去除食品及农产品中真菌毒素的方法,其中以 AFTs 最为典型^[56]。

Puligundla 等^[57]研究了电晕放电等离子体射流对水稻和小麦中黄曲霉毒素 B₁ 的影响,发现在电流 1.50 A、样品-电极距离 15 mm、作用 30 min 条件下,AFB₁ 的平均降解水平在 45%~56% 之间^[57]。Du 等^[58]在大豆油中也使用了等离子技术,结果发现在最佳工艺条件下(95.08 s、143.30 W、pH 8.89),CP 能使豆油中初始浓度为 95.56 μg/mL 的 AFB₁ 去除率达到 79.65%。而 Hojnik 等^[59]采用低温大气压等离子体辅助完全去除受污染玉米粒中的 AFB₁,但玉米籽粒表面分析显示,经处理的玉米籽粒表面发生了轻微氧化。Nguyen 等^[60]开展了高压大气冷等离子体脱除脱脂牛奶中的 AFM₁,结果显示在 20 min 内牛奶中的 AFM₁ 降解率为 78.9%,且牛奶颜色无变化。Su 等^[61]证明了介质阻挡放电等离子体对开心果中的 AFB₁ 具有较好的降解作用,当作用时间为 20 s、功率为 200 W、放电间距为 0.4 cm 时,AFB₁ 的降解率为 93.43%。等离子体不仅可以降解毒素对产毒真菌也具有显著抑制作用。Esmaili 等^[62]进一步探究了等离子体射流对开心果中黄曲霉菌的抑制作用及总 AFTs 含量变化的影响,结果表明,当等离子体暴露时间为 15 min,电压为 20 kV,抑菌率最高(5.14 log),同时 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂ 的降解率分别为 83.70%、74.36%、41.39%、50.74%。

目前已有的研究表明,CP 降解 AFTs 的机制主要是由产生的活性氧(如 O·、H· 和 ·OH)破坏 AFTs 的结构。AFB₁ 可以通过 4 种途径降解,都是从呋喃环上的 C8=C9 双键断裂开始,然后与活性氧反应,最终生成毒性小于 AFB₁ 的产物(图 4)^[56]。等离子体技术对产品质量损害小,效率高。但大多数 CP 设备仍处于实验室阶段,

且对样品厚度有要求。



a. 低温射频等离子体; b. 高压大气冷等离子体

图 4 等离子体降解 AFB₁ 路径图^[56]

Fig.4 Degradation pathway of AFB₁ by CP^[56]

3.3 脉冲光技术

脉冲光(PL)是一种以脉冲形式发出的强光,能量高,在毒素降解中具有作用时间短的优势。Qi 等^[63]在苹果汁中使用脉冲光技术进行毒素消减处理,AFTs 的降解率随苹果汁深度和离灯距离的减小而增大。闪光 40 次后,AFB₁、AFB₂、AFG₁ 和 AFG₂ 的降解率分别为 72.09%、73.65%、57.06% 和 69.69%,且 PL 处理对苹果汁品质影响不大。Woldemariam 等^[64]证明了脉冲光处理技术可以减少红辣椒粉中 50.9% 的 AFTs。脉冲光也可以与其他技术联合增强脱毒效果。Abuagela 等^[65]开展了柠檬酸与脉冲光联合技术对花生 B 族 AFTs 影响的研究,结果发现处理组总 AFTs 含量减少了 98.2%,AFB₁ 和 AFB₂ 分别减少了 98.9% 和 98.1%。

PL 技术对 AFTs 的降解机理是利用脉冲光的能量去破坏黄曲霉毒素分子的内酯环和末端呋喃环的结构,生成的降解产物毒性远小于 AFTs 本身^[63]。总体来说,PL 相对其他技术作用时间短,

对食品及农产品品质影响小。但目前该技术主要应用于固体状产品,对液体样品研究较少且设备成本高。

3.4 光催化降解技术

光催化技术是一种光能辐射消减技术,利用可见光或者 UV 及催化剂,将光能转化为化学能^[66]。它具有绿色、高效、无二次污染、操作条件温和等优点,在食品及农产品脱毒应用中显示出巨大的潜力。Magzoub 等^[67]做了固定化二氧化钛(TiO_2)光催化花生油中 AFTs 的消减研究,结果发现光催化作用优于光解作用,在 4 min 内,AFB₁ 和 AFB₂ 的降解率分别达到了 99.4% 和 99.2%。 TiO_2 光催化剂可重复使用多达 10 次。Xu 等^[68]做了关于紫外光照射下碘掺杂负载 TiO_2 薄膜对花生油中 AFB₁ 的消减研究,其最大降解率为 81.96%。Sun 等^[69]制备了一种磁性氧化石墨烯/ TiO_2 纳米复合材料用于玉米油中 AFB₁ 的移除,结果表明,紫外-可见光照 120 min 后,玉米油中 AFB₁ 含量降低了 96.4%。Raesi 等^[70]将一种氧化锌纳米颗粒用于豆浆 AFB₁ 的移除,结果表明,在紫外线照射下,该纳米颗粒可完全去除豆浆中 AFB₁,且对其整体可接受性无显著影响。

光催化降解机理如图 5 所示,当光催化材料吸附的光能大于其带隙能时,光催化剂的价带(VB)中的电子(e^-)跃迁到导带(CB),辐照后产生带正电的空穴(h^+)。毒素分子被光催化材料表面的 e^- 和 h^+ 氧化或还原后产生活性氧,如超氧自由基、羟基自由基和过氧化氢,自由基可以作为氧化剂与潜在的靶标相互作用,导致目标降解并

形成小分子的低毒性化合物,从而达到脱毒目的^[71]。光催化技术绿色、安全、高效。但到目前为止,光催化技术在食品及农产品中 AFTs 消减研究还处于早期阶段,且主要应用在液体食品及农产品中。

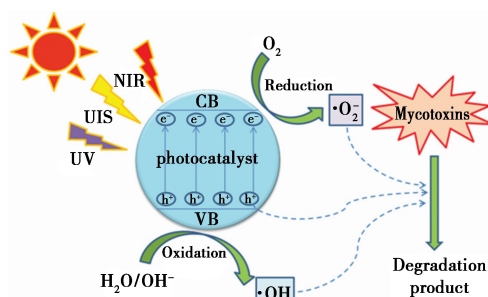


图 5 光催化降解真菌毒素机理图^[71]

Fig.5 Mechanism of mycotoxin degradation by photocatalyst^[71]

4 不同消减技术的比较和分析

常见的物理消减技术如物理加工、吸附移除以及能量消减技术对食品及农产品中黄曲霉毒素的移除均具有显著效果,这些技术按照不同的方式可以细分为多种具体方法,其主要特点如表 1 所示。根据表 1 给出的结果可知,无论是哪一种物理消减技术,在应用过程中均存在不足,常见的缺点是对营养物质的破坏以及技术及材料引发的安全性问题有待加强。另外,不同技术的应用场景可能存在不同,目前在植物油、奶制品、酒及饲料等产品中均有涉及,从经济性角度考虑,吸附移除方式整体成本比物理加工及能量消减技术低。

表 1 主要消减技术之间的比较

Tab.1 A comparison between the main reduction techniques

技术分类	技术名称	优点	缺点	应用场景	经济性	参考文献
物理加工	热加工	易操作,效率高	能耗高、破坏营养物质	油精炼、高温杀菌	成本高	[3-6]
	碳材料	高效、安全	耗能	植物油等液体样品	成本高	[7-8]
	黏土类材料	安全、高效、经济、实用	吸附营养物质	植物油、奶制品、酒及饲料	成本低	[9-12]
	生物质材料	生态友好、效率高	材料残留	奶制品、酒、巧克力及玉米	成本低	[23,27-30]
吸附移除	其他新兴材料	工艺简单、效率高	安全性待考察	植物油	成本低	[37]
能量消减	电磁辐射	效率高、应用广	能耗高、破坏营养物质	植物油、奶制品、玉米、高粱、辣椒等	成本高	[46,48,51-54]
	等离子体	效率高	对样品厚度有要求,技术不成熟	水稻、小麦、玉米籽粒、植物油等	成本高	[58-60]
	脉冲光	作用时间短、品质影响小	耗能	果汁、红辣椒粉等	成本高	[63-64]
	光催化降解	绿色、高效、无二次污染、操作条件温和	破坏营养物质	液体食品及农产品	成本低	[67-70]

5 结论与展望

本文综述了近五年来食品及农产品中 AFTs 物理消减技术研究进展。主要从物理加工、吸附移除、能量消减 3 个板块依次进行阐述。最终得到的结论是:热处理和 UV、MW、EB 和 CP 实际应用广,同时也是比较经典的几种消减手段,几乎可以用于所有形状的食品及农产品,但不同样本状态会导致消减效果的不同。吸附移除操作简单,效果比较理想,但是大部分主要适用于液体样品,对固体样品的研究比较缺乏。为满足实际生产需求,现在以及未来的研究可能会更倾向于发展绿色、高效、安全、环保的新兴消减或联合消减技术。可以集中在以下几个方面:

5.1 应用方面:寻找和探索适用于所有食品及农产品毒素消减的技术或方法,做到低碳性、环保性、可持续性、健康化、工业化、规模化、实用性强、适用性广。

5.2 技术方面:深入研究新兴消减技术对 AFTs 的消减机理,保证新技术新材料的安全性,从以理论指导实际,突破技术创新,合理设计材料及设备,以求到达最高要求。

5.3 政策方面:技术和方法的创新离不开政策的支持,从人民健康出发,尽可能满足每一项技术和方法能应用到实际中,真正实现技术落地、落实。

参考文献:

- [1] FADIA B T, CHALBIA M, KHAWLA B J, et al. Aflatoxin B1 degradation by microorganisms isolated from Kom-bucha culture[J]. *Toxicon*, 2020, **179**: 76-83.
- [2] ÜNÜSAN N. Systematic review of mycotoxins in food and feeds in Turkey[J]. *Food Control*, 2019, **97**: 1-14.
- [3] LU T, GUO Y, ZENG Z, et al. Identification and detoxification of AFB1 transformation product in the peanut oil refining process[J]. *Food Control*, 2023, **149**: 109 726.
- [4] ROMERO S I, GRACIA L E, MADRID A Y. Aflatoxin detoxification by thermal cooking treatment and evaluation of in vitro bioaccessibility from white and brown rice[J]. *Food Chem.*, 2024, **436**: 137 738.
- [5] ZAVALA F A, CANELO Á F, GARCÍA S F, et al. Evaluation of the nixtamalized cornbread-making process as a method of aflatoxin detoxification[J]. *J. Consum. Protect. Food Safe.*, 2023, **19**(1): 71-80.
- [6] DABA H G, DELELE M A, FANTA S W, et al. Impact of traditional processing conditions and methods on the aflatoxin content of cooked maize[J]. *Cogent Food Agr.*, 2024, **10**(1): 2 297 516.
- [7] JI J, XIE W. Detoxification of Aflatoxin B1 by magnetic graphene composite adsorbents from contaminated oils[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **381**: 120 915.
- [8] MA F, CAI X, MAO J, et al. Adsorptive removal of aflatoxin B1 from vegetable oils via novel adsorbents derived from a metal-organic framework[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **412**: 125 170.
- [9] VILA D P, MARIN S, SANCHIS V, et al. New mycotoxin adsorbents based on tri-octahedral bentonites for animal feed[J]. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2019, **255**: 114 228.
- [10] MOUSSA A I, SOBEIH A M K, ALHAWARY I I, et al. Efficacy of kaolin and bentonite clay to reduce aflatoxin M-1 content in contaminated milk and effects on milk quality[J]. *Pak. Vet. J.*, 2020, **40**(2): 181-186.
- [11] HAMAD G M M, ELMAKAREM H S A, ALLAM M G G, et al. Evaluation of the adsorption efficacy of bentonite on aflatoxin M-1 levels in contaminated milk[J]. *Toxins*, 2023, **15**(2): 1-16.
- [12] COSME F, INES A, FERREIRA B, et al. Elimination of aflatoxins B1 and B2 in white and red wines by bentonite fining. Efficiency and impact on wine quality[J]. *Foods*, 2020, **9**(12): 1-12.
- [13] AKBAR S, AKHTAR M S, KHAN A, et al. Efficacy of clay minerals for controlling aflatoxin B1 toxicity in commercial broilers[J]. *Pak. J. Agr. Sci.*, 2022, **59**(2): 231-239.
- [14] ZHANG H L, YANG C E, DU J, et al. Efficient and safe detoxification of aflatoxin B1 in peanut oil by synergistic modification of montmorillonite with histidine and acid[J]. *Lwt-Food Sci. Technol.*, 2022, **170**: 114 056.
- [15] ALAM S S, DENG Y. Modifying a smectite using organic nutrients to enhance its efficacy at removing aflatoxin B1 from corn fermentation solution[J]. *Clays Clay Minerals*, 2022, **70**(2): 196-208.
- [16] ALLEN S C, RUSSO K N, COMPART D M P, et al. Reduction of aflatoxin M-1 in milk of Holstein cows administered an aluminosilicate clay[J]. *J. Dairy Sci.*, 2019, **102**: 123.
- [17] WANG S, GUO Y, LIU C. High efficient adsorption of silica as a new environmentally friendly adsorbent in edible oil[J]. *China Oils and Fats*, 2021, **46**(8): 150-152.
- [18] JI J, XIE W. Removal of aflatoxin B1 from contaminated peanut oils using magnetic attapulgite[J]. *Food Chem.*,

- 2021, **339**:128-137.
- [19] SUN Z, LIAN C, LI C, et al. Investigations on organo-montmorillonites modified by binary nonionic/zwitterionic surfactant mixtures for simultaneous adsorption of aflatoxin B1 and zearalenone [J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2020, **565**:11-22.
- [20] ALI D M I, ABDEL-RAHMAN T M, ABO-HAGGER A A, et al. In vitro and in vivo assessment of banana peel powder as an aflatoxins biosorbent [J]. *Egyptian J. Botany*, 2019, **59**(2):399-411.
- [21] FERNANDES J M, CALADO T, GUIMARAES A, et al. In vitro adsorption of aflatoxin B1, ochratoxin A, and zearalenone by micronized grape stems and olive pomace in buffer solutions [J]. *Mycotoxin Res.*, 2019, **35**(3):243-252.
- [22] ADUNPHATCHARAPHON S, PETCHKONGKAEW A, GRECO D, et al. The effectiveness of durian peel as a multi-mycotoxin adsorbent [J]. *Toxins*, 2020, **12**(2):108.
- [23] RASHEED U, ULAIN Q, YASEEN M, et al. Assessing the aflatoxins mitigation efficacy of blueberry pomace biosorbent in buffer, gastrointestinal fluids and model wine [J]. *Toxins*, 2020, **12**(7):1-21.
- [24] ASGHAR M A, AHMED F, KAMAL M, et al. Effectiveness of citrus fruit peel as a biosorbent for the mitigation of aflatoxins in vitro [J]. *Food Add. Contamin. A*, 2022, **39**(12):1987-2001.
- [25] FREITAS J V, GODIYA C B, FARINAS C S, et al. Adsorptive removal of aflatoxin B1 from simulated animal gastrointestinal tract using sugarcane bagasse fly ash [J]. *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2023, **41**:443-451.
- [26] VAZQUEZ-DURAN A, NAVA-RAMIREZ M D J, HERNANDEZ-PATLAN D, et al. Potential of kale and lettuce residues as natural adsorbents of the carcinogen aflatoxin B1 in a dynamic gastrointestinal tract-simulated model [J]. *Toxins*, 2021, **13**(11):1-15.
- [27] GONCALVES B L, MUAAZ K, SENGLING C F, et al. Aflatoxin M-1 absorption by non-viable cells of lactic acid bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* strains in Frescal cheese [J]. *Food Res. Int.*, 2020, **136**:109-124.
- [28] HEMMATI F, HOSSEINI H, MIRMOGHATAE L, et al. Mitigation of aflatoxin M1 in milk by the magnetized Fe₃O₄ lactic acid bacteria cells: A response surface methodology (RSM) study [J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2022, **1**:211-230.
- [29] HAMAD G M M, AMER A, EL-NOGOUY B, et al. Evaluation of the effectiveness of charcoal, *Lactobacillus rhamnosus*, and *Saccharomyces cerevisiae* as aflatoxin adsorbents in chocolate [J]. *Toxins*, 2023, **15**(1):1-21.
- [30] DING Z X, CHANG C, YANG F, et al. Construction of bacterial carrier by modified activated carbon and its adsorption of AFB1 from maize [J]. *China Oils and Fats*, 2024, **49**(2):63-69.
- [31] HAMAD G M, MOHDALY A A, EL-NOGOUY B A, et al. Detoxification of aflatoxin B1 and ochratoxin A using *Salvia farinacea* and *Azadirachta indica* water extract and application in meat products [J]. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2021, **193**(10):309-320.
- [32] HASSAN A A, MANSOUR M K, IBRAHIM E M, et al. Protective and detoxifying effects of selenium nanoparticles and thyme extract on the aflatoxin B1 in rabbits [J]. *Egyptian J. Agr. Res.*, 2022, **100**(3):284-293.
- [33] LIU W C, YANG Y Y, PUSHPARAJ K, et al. Evaluation of hepatic detoxification effects of *Enteromorpha prolifera* polysaccharides against aflatoxin B1 in broiler chickens [J]. *Antioxidants*, 2022, **11**(9):1757.
- [34] DELGADO-CEDENO A, PAOLA H S, RAMOS-ZAYAS Y, et al. Insoluble chitosan complex as a potential adsorbent for aflatoxin B1 in poultry feed [J]. *Frontiers in Materials*, 2022, **9**:1-14.
- [35] SIMKO P, KOLARIC L. Decrease in aflatoxin M-1 concentration in milk during cholesterol removal by application of beta-cyclodextrin [J]. *Toxins*, 2022, **14**(6):379.
- [36] LUO Y, LIU X, YUAN L, et al. Complicated interactions between bio-adsorbents and mycotoxins during mycotoxin adsorption: Current research and future prospects [J]. *Trends in Food Sci. Technol.*, 2020, **96**:127-134.
- [37] DU Q, ZHANG W, XU N, et al. Efficient and simultaneous removal of aflatoxin B1, B2, G1, G2, and zearalenone from vegetable oil by use of a metal-organic framework adsorbent [J]. *Food Chem.*, 2023, **418**:135-148.
- [38] LI J, XU X, GUO W, et al. Synthesis of a magnetic covalent organic framework as sorbents for solid-phase extraction of aflatoxins in food prior to quantification by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chem.*, 2022, **387**:132-142.
- [39] AL-QAISI E A. Evaluation of efficiency of nano-magnesium oxide in adsorption of aflatoxin B1 in yeast extract sucrose and diet in vitro [J]. *Biochem. Cellular Arch.*, 2020, **20**(2):511-518.
- [40] DAI H, LIANG S, SHAN D, et al. Efficient and simple simultaneous adsorption removal of multiple aflatoxins

- from various liquid foods [J]. *Food Chem.*, 2022, **380**: 132-176.
- [41] SHEN M H, SINGH R K. Detoxification of aflatoxins in foods by ultraviolet irradiation, hydrogen peroxide, and their combination—A review [J]. *Lwt-Food Sci. Technol.*, 2021, **142**: 110-1986.
- [42] AKHILA P P, SUNOOJ K V, AALIYA B, et al. Application of electromagnetic radiations for decontamination of fungi and mycotoxins in food products: A comprehensive review [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, **114**: 399-409.
- [43] PENG Z, LIU Y, ZHANG Y, et al. Radio frequency roasting promotes the degradation of aflatoxin B1 and achieves better quality of peanuts (*Arachis hypogaea* L.) [J]. *Food Control*, 2024, **158**: 110-232.
- [44] ZHANG Y, LI M, LIU Y, et al. Reduction of aflatoxin B1 in corn by water-assisted microwaves treatment and its effects on corn quality [J]. *Toxins*, 2020, **12**(9): 605.
- [45] ZAVALA F A, ARAMBULA V G, RAMIREZ N P, et al. Aflatoxin detoxification in tortillas using an infrared radiation thermo-alkaline process: Cytotoxic and genotoxic evaluation [J]. *Food Control*, 2020, **112**: 107-1084.
- [46] WANG H, LI C, XIN M, et al. Ultraviolet-LED irradiation effectively detoxified aflatoxin B1 in groundnut oils [J]. *Scienceasia*, 2020, **46**(5): 602-610.
- [47] KURUP A H, PATRAS A, PENDYALA B, et al. Evaluation of ultraviolet-light (UV-A) emitting diodes technology on the reduction of spiked aflatoxin B1 and aflatoxin M1 in whole milk [J]. *Food Bioprocess Technol.*, 2022, **15**(1): 165-176.
- [48] NGUYEN T, PALMER J, LOO T, et al. Investigation of UV light treatment (254 nm) on the reduction of aflatoxin M1 in skim milk and degradation products after treatment [J]. *Food Chem.*, 2022, **390**: 133-165.
- [49] BABAEE R, KARAMI-OSBOO R, MIRABOLFATHY M. Evaluation of the use of ozone, UV-C and citric acid in reducing aflatoxins in pistachio nut [J]. *J. Food Comp. Anal.*, 2022, **106**: 104-276.
- [50] SHEN M H, SINGH R K. Decomposing aflatoxins in peanuts using advanced oxidation processes by UV and H₂O₂ [J]. *Food Bioprocess Technol.*, 2022, **15**(7): 1 647-1 657.
- [51] HASSANPOUR M, REZAIE M R, BAGHIZADEH A. Practical analysis of aflatoxin M1 reduction in pasteurized Milk using low dose gamma irradiation [J]. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2019, **17**(2): 863-872.
- [52] MOHAMED A B, CHAVEZ R A, WAGACHA M J, et al. Efficacy of electron beam irradiation in reduction of mycotoxin-producing fungi, aflatoxin, and fumonisin, in naturally contaminated maize slurry [J]. *Toxicon*, 2022, **16**: 100-141.
- [53] AMARA A, MEHREZ A, RAGOUBI C, et al. Fungal mycotoxins reduction by gamma irradiation in naturally contaminated sorghum [J]. *J. Food Pro. Preservat.*, 2022, **46**(3): e16-345.
- [54] VUJICIC I, MASIC S. Preservation of hemp flour using high-energy ionizing radiation: The effect of gamma radiation on aflatoxin inactivation, microbiological properties, and nutritional values [J]. *J. Food Pro. Preservat.*, 2021, **45**(4): e15-314.
- [55] OCLOO C K, ODAI B T, DARFOUR B, et al. Microbial quality and aflatoxin levels of sorghum grains (*Sorghum bicolor*) irradiated with gamma rays, low energy electron beam (LEEB) and high energy electron beam (HEEB) [J]. *Radiation Phy. Chem.*, 2024, **216**: 111-474.
- [56] WU Y, CHENG J H, SUN D W. Blocking and degradation of aflatoxins by cold plasma treatments: Applications and mechanisms [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, **109**: 647-661.
- [57] PULIGUNDLA P, LEE T, MOK C. Effect of corona discharge plasma jet treatment on the degradation of aflatoxin B1 on glass slides and in spiked food commodities [J]. *Lwt-Food Sci. Technol.*, 2020, **124**: 108-333.
- [58] DU L, CHEN D, LI J, et al. Study on the removal of aflatoxin B1 in soybean oil by cold plasma treatment [J]. *J. Food Safe. Qual.*, 2021, **12**(13): 5 314-5 321.
- [59] HOJNIK N, MODIC M, ZIGON D, et al. Cold atmospheric pressure plasma-assisted removal of aflatoxin B1 from contaminated corn kernels [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2021, **18**(1): e2 000 163.
- [60] NGUYEN T, PALMER J, PHAN N, et al. Control of aflatoxin M1 in skim milk by high voltage atmospheric cold plasma [J]. *Food Chem.*, 2022, **386**: 132-814.
- [61] SU Y, MA T. Effects of dielectric barrier discharge plasma for degradation of AFB1 in pistachios [J]. *J. Chinese Cereals Oils Association*, 2022, **37**(12): 9-14.
- [62] ESMAEILI Z, SAMANI B H, NAZARI F, et al. The green technology of cold plasma jet on the inactivation of *Aspergillus flavus* and the total aflatoxin level in pistachio and its quality properties [J]. *J. Food Process Eng.*, 2023, **46**(1): e14-189.
- [63] QI L, MA Y, CAI R, et al. Degradation of aflatoxins in

- apple juice by pulsed light and the analysis of their degradation products[J]. *Food Control*, 2023, **148**: 109 648.
- [64] WOLDEMARIAM H W, HARMELING H, EMIRE S A, et al. Pulsed light treatment reduces microorganisms and mycotoxins naturally present in red pepper (*Capsicum annum* L.) powder [J]. *J. Food Process Eng.*, 2022, **45**(2): e13 948.
- [65] ABUAGELA M O, IQDIAM B M, MOSTAFA H, et al. Combined effects of citric acid and pulsed light treatments to degrade B-aflatoxins in peanut [J]. *Food Biopr. Proc.*, 2019, **117**: 396-403.
- [66] 吴涛, 卓欢, 赵孟宇, 等. 染料源碳点的制备及其在光催化降解废水中的应用[J]. *化学试剂*, 2024, **46**(4): 21-27.
- [67] MAGZOUB A M, YASSIN A A, ABDEL-RAHIM A M, et al. Photocatalytic detoxification of aflatoxins in Sudanese peanut oil using immobilized titanium dioxide [J]. *Food Control*, 2019, **95**: 206-214.
- [68] XU C, YE S, CUI X, et al. Detoxification of aflatoxin B1 in peanut oil by iodine doped supported TiO₂ thin film under ultraviolet light irradiation [J]. *Current Nanosci.*, 2019, **15**(2): 1 880-1 896.
- [69] SUN S, ZHAO R, XIE Y, et al. Reduction of aflatoxin B1 by magnetic graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and its effect on quality of corn oil [J]. *Food Chem.*, 2021, **343**: 128 521.
- [70] RAESI S, MOHAMMADI R, KHAMMAR Z, et al. Photocatalytic detoxification of aflatoxin B1 in an aqueous solution and soymilk using nano metal oxides under UV light: Kinetic and isotherm models [J]. *Lwt-Food Sci. Technol.*, 2022, **154**: 112 638.
- [71] JING G, WANG Y, WU M, et al. Photocatalytic degradation and pathway from mycotoxins in food: A review [J]. *Food Rev. Int.*, 2023, **49**(1): 276-292.