

“粮油真菌毒素”专题文章之一

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.02.007

纪俊敏, 吕雅芳, 张岩, 等. 食用植物油中常见真菌毒素及其脱除方法[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(2):50-58.

Ji J M, LV Y F, ZHANG Y, et al. Primary mycotoxins in edible vegetable oils and their removal methods[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(2): 50-58.

# 食用植物油中常见真菌毒素及其脱除方法

纪俊敏, 吕雅芳, 张岩, 刘玉兰, 汪学德

(河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 真菌毒素是一些真菌在生长过程中产生的次级代谢产物, 毒性很高并广泛存在于植物中, 严重污染食物并危害人体健康。食用植物油作为生活消费必需品, 其本身和其来源(油料种子)易受真菌毒素的污染而引起广泛关注。梳理食用植物油中常见真菌毒素的种类、特点及对植物油的污染情况, 并对目前常用的脱毒方法进行综述。

**关键词:** 真菌毒素; 食用植物油; 脱毒; 消减

中图分类号: TS224 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)02-0050-09

## Primary Mycotoxins in Edible Vegetable Oils and Their Removal Methods

Ji Jun-min, LV Ya-fang, ZHANG Yan, LIU Yu-lan, WANG Xue-de

(Henan University of Technology, College of Food Science and Engineering, Zhengzhou, Henan 450001, China)

**Abstract:** Mycotoxins are secondary metabolites produced by some fungi during crop growth. They are highly toxic and widely exist in plant, seriously polluting food, and have been a significant threat to human health. Edible vegetable oil, as a necessities of daily consumption, is easy to be polluted by mycotoxins in itself and its source (oil seeds) which has been widely concerned by public. This article generalized the types and characteristics of primary mycotoxins and their pollution in oil commodities, the current common detoxification methods were further summerized.

**Key words:** mycotoxins; edible vegetable oil; detoxification; reduction

食用油作为消费必需品, 与人类生活息息相关, 它不仅供给人体能量(1 g 油脂在体内完全氧化时, 大约可产生 39.8 KJ 的热量, 比糖和蛋白约高 1 倍), 还提供人体必需脂肪酸; 此外, 它也是用于制备食物的基本成分之一, 具有改善和提

高食品的风味, 促进脂溶性维生素(VA、VD、VE、VK)吸收的作用。按来源可分为植物油和动物油, 与动物油相比, 植物油含有更多的不饱和脂肪酸, 有益于健康, 并且某些食用油适用于高温烹饪和直接用于色拉调味料<sup>[1]</sup>, 因而更受消费者青睐。尽管植物油具有良好的健康益处, 但有许多报道表明植物油和油料种子存在真菌毒素感染的风险。

## 1 食用植物油中常见真菌毒素

目前已鉴定出 400 多种真菌毒素, 在植物油中常见的是黄曲霉毒素(AFT)<sup>[2]</sup>、玉米赤霉烯酮

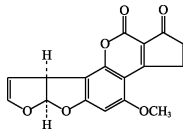
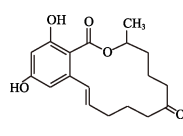
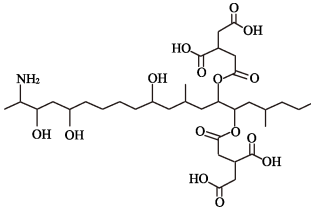
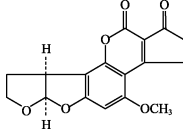
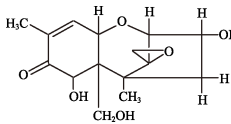
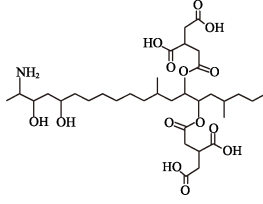
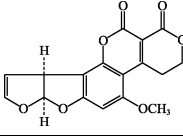
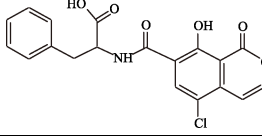
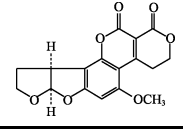
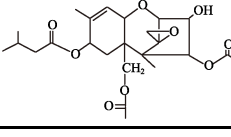
收稿日期: 2020-09-14

基金项目: 国家粮食局粮油食品工程技术研究中心开放课题(GA2017003)

Supported by: The Open Project of Grain & Corn Engineering Technology Research Center of the National Grain Administration (No.GA2017003)

作者简介: 纪俊敏, 女, 1977 年出生, 博士, 讲师, 研究方向为油脂加工。E-mail: jjm77@haut.edu.cn.

表 1 植物油中常见的真菌毒素  
 Table 1 Primary mycotoxins in vegetable oils

真菌毒素	结构	真菌毒素	结构	真菌毒素	结构
AFB <sub>1</sub>		ZEN		FB <sub>1</sub>	
AFB <sub>2</sub>		DON		FB <sub>2</sub>	
AFG <sub>1</sub>		OTA			
AFG <sub>2</sub>		T-2			

(ZEN)<sup>[3]</sup>、呕吐毒素(DON)<sup>[4]</sup>、赭曲霉毒素 A (OTA)<sup>[5]</sup>、T-2 毒素(T-2)和伏马毒素(FUM)<sup>[3]</sup>, 并且受到了政府立法的高度重视和严格的监管<sup>[4,6]</sup>。

### 1.1 黄曲霉毒素(AFT)

AFT 主要是由真菌黄曲霉菌(*A. flavus*)、寄生曲霉菌(*A. parasiticus*)、溜曲霉菌(*A. tamari*)和集蜂曲霉菌(*A. Nonius*)等污染农作物时产生的一类毒性较高的次级代谢产物<sup>[7]</sup>, 也是到目前为止发现的毒性最大的真菌毒素<sup>[8]</sup>。植物油中主要存在的 AFT 是黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>(AFB<sub>1</sub>)、B<sub>2</sub>(AFB<sub>2</sub>)、G<sub>1</sub>(AFG<sub>1</sub>)和 G<sub>2</sub>(AFG<sub>2</sub>)<sup>[9]</sup>。AFB<sub>1</sub> 是植物油中含量最多的一种 AFT, 也是毒性最强的 AFT。大量研究报告了世界上多个地区的食用油中 AFT 的发生率很高。Elzupir 等<sup>[10]</sup>于 2009 年对苏丹喀土穆州的 81 个食用植物油样品(包括 14 个市售芝麻油、21 个市售花生油、19 个市售葵花籽油、27 个当地工厂取样的混合油)的调查发现, 98.8% 的食用植物油样品受到 AFT 污染, 且总 AFT (AFB<sub>1</sub>+AFB<sub>2</sub>+AFG<sub>1</sub>+AFG<sub>2</sub>) 的含量为 0.4~339.9 μg/kg, 平均为 57.5 μg/kg。Daradimos 等<sup>[11]</sup>在 50 份希腊市售橄榄油样品中发现 AFB<sub>1</sub> 的检出率为 72%, 含量在 2.8~46.3 ng/kg。Ferracan 等<sup>[12]</sup>测得意大利橄榄油中的 AFT 含量为未检出~2.4 μg/kg。Sahay 等<sup>[13]</sup>分析了 100 个印度北部烹饪的芥末油, 发现 33 个油样品中含有 AFB<sub>1</sub> 55~87 μg/kg。Karunarathna

等<sup>[14]</sup>报道了椰子油中 AFT 的检出率为 37.5%, 含量为 2.25~72.70 μg/kg。徐文静等<sup>[15]</sup>对中国 8 省 738 份市售食用植物油中 AFT 污染状况进行调查, 发现食用植物油样品中 AFT 总含量为 0.06~221.00 μg/kg, 平均含量为 19.30 μg/kg。

### 1.2 玉米赤霉烯酮(ZEN)

ZEN 又名 F-2 毒素, 化学名为 6-(10-羟基-6-氧代-反式-1-十一烯基)-β-乙酰丙酸内酯, 主要是由镰刀菌属的菌株产生的一种酚二羟基苯甲酸内酯, 广泛分布于奶制品、受污染的谷物及其农副产品中, 尤其是玉米及其加工制品中。Kappenstein 等<sup>[16]</sup>测得玉米胚芽油(n=38)、大豆胚芽油(n=20)和小麦胚芽油(n=11)中 ZEN 检出率为 100%、70%和 91%, 平均含量分别为 169、4 和 12 μg/kg, 最高值分别达 921、41 和 46 μg/kg。ZEN 污染主要在玉米胚芽油和小麦胚芽油中存在<sup>[17]</sup>。

### 1.3 呕吐毒素(DON)

DON 主体成分为脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 又称去氧瓜萎镰菌醇, 化学名为 3,7,15-三羟基-12,13-环氧单端孢霉-9-烯-8-酮, 通常是由生长在谷物(如小麦、玉米、大麦和秣草)中的霉菌镰红菌素生成的。Giménez<sup>[18]</sup>报道了小麦胚芽油(n=25)中 DON 平均浓度为 41 μg/kg, 最高达 163 μg/kg, 检出率为 40%。

### 1.4 赭曲霉毒素 A (OTA)

OTA 主要是由赭曲霉、碳黑曲霉和疣孢青霉等在湿度较大环境下产生的次级代谢产物。其基本结构骨架为异香豆素和  $\beta$ -苯基丙氨酸组成, 化学名为 7-羧-5-氯-8-羟-3,4-二氢-3-R-甲基异香豆素-7-L- $\beta$ -苯丙氨酸<sup>[19]</sup>, 存在于许多天然食品中, 例如香料、咖啡、谷物、豆类、辣椒和葡萄中<sup>[20]</sup>。OTA 在意大利南部(坎帕尼亚大区、西西里和普利亚大区地区)和摩洛哥的橄榄油( $n=30$ )中检出率高达 80%, 最高达到了 17.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[12]</sup>。

### 1.5 T-2 毒素 (T-2)

T-2 毒素主要由镰刀菌产生的一种次生代谢产物, 它主要损害肝(致使肝脏生物膜形态和功能改变)、诱发皮炎, 引起生物机体的急性或慢性中毒。Schollenberger 等<sup>[21]</sup>对市售 110 个食用油样进行检测, 发现 16 个葵花籽油中有 3 个检出 T-2 毒素(检出率 18.8%), 含量都是 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 17 个玉米胚芽油中有 11 个检出 T-2 毒素(检出率 64.7%), 含量为 2~13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 均值 6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 1.6 伏马毒素 (FUM)

FUM 是由串珠镰刀菌产生的水溶性双酯化合物。2017 年 10 月 27 日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 伏马毒素 B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>) 和伏马毒素 B<sub>2</sub> (FB<sub>2</sub>) 在 2B 类致癌物清单中。FUM 主要污染玉米及玉米制品。李杉等<sup>[22]</sup>对河南省 18 个市的食品调查发现, 玉米油中 FB<sub>1</sub> 检出率为 6.98%, 含量为未检出~1.23  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (均值为 0.49  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), FB<sub>2</sub> 检出率为 0, 均值为 0.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; FB<sub>3</sub> 检出率为 0, 均值为 0.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 2 食用植物油中真菌毒素脱除(或消减)方法

已经有大量关于真菌毒素脱除的研究, 但是很多脱毒技术都是基于在油料种子、饲料、水、土壤及空气中的污染脱除中的应用, 食用油与水、土壤和空气不同, 食用油的组成复杂, 脱毒的过程中可能还会造成食用油品质的改变。以下主要是针对食用油中真菌毒素脱除采用的技术进行综述。

### 2.1 醇提

Schwartzbord 等<sup>[23]</sup>研究了分别用含有 50% 海地产乙醇(简称为 CL)和 50% 色谱级乙醇(简

称为 HL)提取花生油中 AFT (AFB<sub>1</sub>+AFB<sub>2</sub>+AFG<sub>1</sub>+AFG<sub>2</sub>), 结果表明, 使用 1:3(g/mL)的油:CL 可以将花生油中的 AFT 从 185  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (高污染的花生油)降至 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 脱除率达 94%; 使用 1:5(g/mL)的油:CL 可以将油中的 AFT 从 19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (低污染)降至 1.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 脱除率达 93%; 使用 1:2(g/mL)的油:HL 可以将花生油中的 AFT 从 152  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (高污染)降至 14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 脱除率达 91%; 使用 1:3(g/mL)的油:HL 可以将花生油中的 AFT 从 33  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (低污染)降至 3.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 脱除率达 88%。

Karnofsky 和 Hansotte<sup>[24]</sup>使用浓度为 80%~90%的醇(乙醇或异丙醇)溶液提取棉籽油, 发现这些溶剂可用于去除 AFT 和棉酚。该方法还可以应用于其他具有高油含量的油料种子(如油菜籽和花生)的油脂提取。但实际应用时存在溶剂难回收、成本高、污染大等问题。

### 2.2 离心、过滤

通过离心可以去除花生油中 65%~70% 的毒素<sup>[25]</sup>。Banu 等<sup>[26]</sup>也证明过滤可以清除葵花籽油中的 AFB<sub>1</sub>。此外, 一些油提纯工艺也可以降低最终产品中的 AFT 浓度<sup>[27]</sup>。Jayaraman<sup>[28]</sup>、Abalaka<sup>[29]</sup>和 Schwartzbord<sup>[30]</sup>等报道了在制油过程中大多数 AFT 是保留在饼粕中的, 只有一小部分(约占初始油料中总 AFT 的 1%~35%)会转移到提取的油中。这就说明 AFT 更易附着在固体上, 离心过滤脱毒的原理可能也是基于此。

### 2.3 碱性电解水处理

Fan 等<sup>[31]</sup>探索了一种碱性电解水(Alkaline electrolysed water, 简称为 AEW)降解 AFB<sub>1</sub>的方法, 在 20  $^{\circ}\text{C}$ 时采用 10 mL pH 12.2 的 AEW 作用于 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的花生油和橄榄油, 只需 5 min 就能将 AFB<sub>1</sub> 完全降解, 且不会导致氯的迁移。但是该方法的脱毒效果受 AEW 特性、油的类型和 AEW 的体积等多种因素影响, 距离实际应用还需进一步优化。

### 2.4 光催化降解

太阳光<sup>[32]</sup>、电子束(EB)<sup>[33]</sup>、等离子体<sup>[34-35]</sup>、微波<sup>[36]</sup>、 $\gamma$ -射线<sup>[37]</sup>、红外辐射、脉冲光<sup>[38]</sup>以及紫外线(UV)<sup>[39-41]</sup>都会破坏真菌毒素的化学结构,

其脱毒原理是真菌毒素分子吸收一定波长的光，一部分光能因激发荧光而消失，另一部分光能使

毒素分子内部发生化学变化，荧光性消失，毒性也随之消失（图 1）。

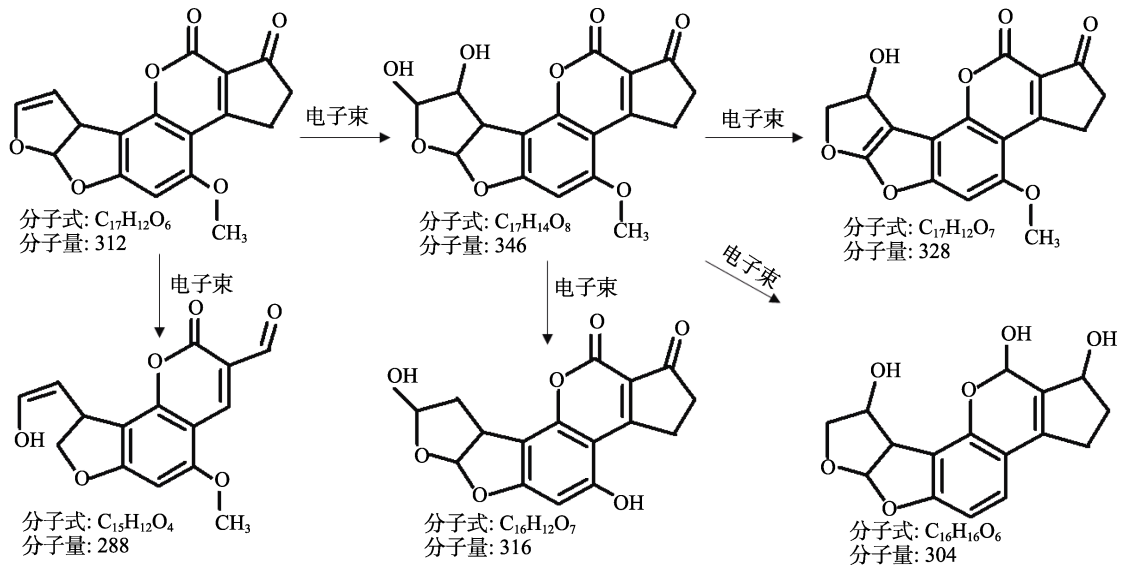


图 1 电子束降解机理<sup>[33]</sup>

Fig.1 Electron beam degradation mechanism<sup>[33]</sup>

王辰龙等<sup>[36]</sup>分别以微波辐照和 <sup>60</sup>Co 辐照对花生油中的 AFB<sub>1</sub> 降解，发现降解率随辐照剂量的增加而增大；在相同辐照剂量下，降解率随油中 AFB<sub>1</sub> 初始含量的增加而缓慢降低。Magzoub 等<sup>[42]</sup>用固定在玻璃载体上的 TiO<sub>2</sub> 和 500 W 高压灯（920 W/m<sup>2</sup> 的紫外线和 2 000 W/m<sup>2</sup> 的可见光）作为光催化剂，对苏丹花生油中 AFT 进行光催化降解研究。结果表明，光催化优于 UV-Vis 照射（光解）作用，AFB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>2</sub> 在 4 min 的照射时间内在 UV-Vis 光下被有效解毒。固定化的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对 AFB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>2</sub> 的解毒率分别为 99.4%~99.5%和 99.25%~99.40%。此外，TiO<sub>2</sub> 光催化剂还可重复使用 10 次以上。但是新的研究发现强射线会对油脂的品质（如酸价、过氧化值升高，生物活性物质分解或失活）产生一定的影响，而且照射脱毒过程中，毒素大多只是被分解了，并未完

全除去，某些条件下可能发生逆反应，重新生成毒素<sup>[39]</sup>。

## 2.5 碱处理

AFT 在有机或无机碱的作用下，内酯环被破坏，水解生成无毒、水溶性的邻位香豆素钠盐，部分钠盐随皂脚一起从油脂中分离，其余的盐可水洗后去除（机理见图 2）<sup>[43]</sup>。Parker 等<sup>[44]</sup>对含 AFB<sub>1</sub> 分别为 120 μg/kg 和 812 μg/kg 的花生毛油进行碱炼水洗后，发现油中 AFB<sub>1</sub> 分别降至 10 μg/kg 和 14 μg/kg，即碱炼可以去除约 98% 以上的 AFB<sub>1</sub>。不同的碱对 AFT 消减顺序为 KOH>NaOH>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>KHCO<sub>3</sub>>NH<sub>4</sub>OH>NaHCO<sub>3</sub>>NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub><sup>[44-45]</sup>。

碱处理法消减率高，是常用的油脂脱毒方法，但是，在酸性条件下，内酯环可以再次关闭并重新生成有毒的 AFB<sub>1</sub><sup>[46]</sup>。

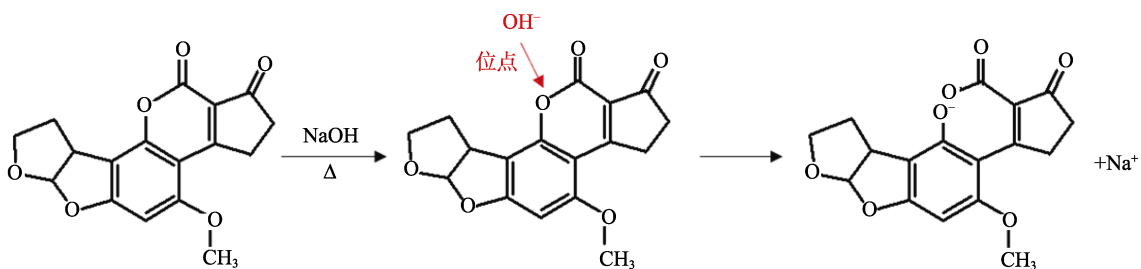


图 2 碱处理脱除黄曲霉毒素的机理

Fig.2 Mechanism of aflatoxin removal by alkali treatment

## 2.6 吸附剂整合

吸附作用是发生在吸附剂和吸附质的界面上, 主要在吸附剂的孔隙中进行, 因此吸附剂的多孔结构、孔径、孔容分布和比表面积决定了吸附剂对吸附质的选择性吸附能力。常用的脱毒吸附剂有活性炭、硅藻土、白土、凹凸棒石、蒙脱石等。

刘玉兰等<sup>[47]</sup>对 WY1 活性炭、WY2 活性炭、NORIT 活性炭及普通活性炭在玉米毛油脱色过程中对 ZEN 的脱除进行了研究并优化了吸附过程。发现添加油重 2% 的 WY1 活性炭对 ZEN 的脱除率达到 48.25%, ZEN 含量从 8 026.67  $\mu\text{g}/\text{kg}$  降至 4 153.77  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 具有一定的脱除效果, 但仍高于欧盟 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的限量。因此, 该方法要想达到标准还需对处理后的油进一步精炼。而且活性炭用作霉菌毒素吸附剂时, 活性炭可能对油脂中其他营养物质也具有吸附作用。有研究发现<sup>[48]</sup>活性炭孔径大于吸附质分子直径的 1.7~3 倍时, 活性炭对吸附质最有利于吸附。吸附剂的分子孔内表面积要远大于分子外表面积, 这样才能提供大量结构位点捕捉霉菌毒素。

硅铝酸盐类吸附剂 (AS) 是指含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的矿物质, 常见的硅铝酸盐矿物有蒙脱土、硅藻土、沸石、高岭土等, 硅铝酸盐- $\text{AFB}_1$  复合物的模型如图 3 所示, 即  $\text{AFB}_1$  可能在硅铝酸盐层间通道内或硅铝酸盐颗粒的边缘上结合。李娟娟等<sup>[49]</sup>研究了 A、B、C 三种不同吸附剂 (A 主要成分为酵母细胞壁提取物; B 主要成分为水合铝硅酸盐; C 为 A 和 B 的复合物) 对  $\text{AFB}_1$  吸附能力的比较, 研究发现, 在不同条件下, 吸附剂

B 的吸附能力明显优于另外两种吸附剂, 且吸附剂 B 在 10 min 之内对  $\text{AFB}_1$  的吸附率达到 97.69%。水合铝硅酸钠钙在欧盟国家是一种通用的霉菌毒素吸附剂。但天然铝硅酸盐吸附力弱、吸附效率低、脱毒的同时对营养物质也有一定吸附能力, 直接用于粮油制品效果不佳。对天然铝硅酸盐进行改性后, 可改善它对真菌毒素的选择性吸附能力。

蒙脱土是一种硅和铝以 1:1 或 2:1 排列的层状结晶的硅酸盐土矿物, 蒙脱土可分为钙基、钠基、钠-钙基等多种类型。Magnoli 等<sup>[50]</sup>研究证实, AFT 的吸附与蒙脱石结构及其表面静电吸附作用有关, 而与其孔径大小无关。马文文等<sup>[51]</sup>采用有机季铵盐对钠基蒙脱土进行改性后用于花生油中  $\text{AFB}_1$  的脱除, 脱毒率可达 84.69%。

沸石是一种含水的碱或碱土金属硅铝酸盐矿物。叶盛群<sup>[52]</sup>研究发现, 沸石作为菜籽油吸附脱色剂, 在添加量为油重 3% 时, 对  $\text{AFB}_1$  的脱毒率达到了 75.95%, 同时脱色率达到了 90.17%, 但耗油率较高为 20.69%。Markovic 等<sup>[53]</sup>采用表面活性剂氯化十六烷吡啶来改性沸石, 改性后对于 ZEN 的吸附从 7% 增加到 90% 左右。

Basappa 等<sup>[54]</sup>向花生毛油中添加 2% 白土, 发现黄曲霉毒素脱除率达 80% 以上。Mahoney 等<sup>[1]</sup>将 Fuller 粘土与压滤机结合使用, 可去除 85% 的 AFT<sup>[54]</sup>。Parker 和 Melnick<sup>[44]</sup>也表明使用粘土的脱色阶段, 花生油和玉米油的 AFT 残留浓度低于 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。朱振海等<sup>[55]</sup>研究发现凹凸棒石粘土对菜籽油中的  $\text{AFB}_1$  具有非常好的脱除效果, 凹凸棒石粘土的添加量为 1.6% 时, 可将菜籽油中  $\text{AFB}_1$  含量从 50~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  降低至 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以下, 添加量为 3.2% 时, 对于含有 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $\text{AFB}_1$  的菜籽油, 也能将其降至 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以下。

Kuk 等<sup>[56]</sup>用 4 种脱色剂 (蒙脱土、硅酸镁、矾土、硅石) 对棉籽油进行模拟处理, 发现蒙脱土与硅酸镁对  $\text{AFB}_1$  的脱除效果较矾土和硅石更好, 可能的原因是  $\text{AFB}_1$  中吡咯环会与前两种脱色剂中镁原子结合。

叶盛群等<sup>[52]</sup>考察了活性白土、凹凸棒、沸石、活性炭和改性蒙脱石 5 种吸附脱色剂对菜籽油中

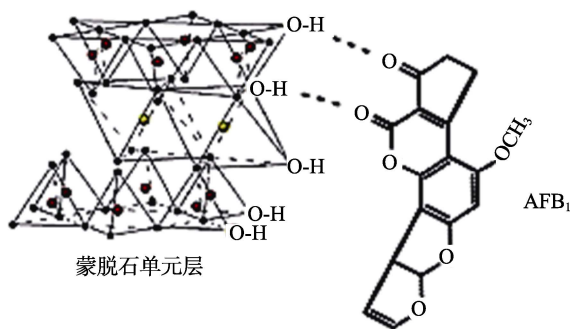


图 3 硅铝酸盐- $\text{AFB}_1$  复合物的模型  
Fig.3 Model of aluminosilicate- $\text{AFB}_1$

AFB<sub>1</sub> 含量及品质的影响, 结果表明, 在相同条件下, 改性蒙脱石对 AFB<sub>1</sub> 的脱毒率最高 (89.02%), 活性白土最低 (57.47%)。

Bai 等<sup>[57]</sup>采用两亲分子二十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 改性氧化石墨烯, 研究了其在玉米油中对 ZEN 的吸附能力。在 90 °C 时对 ZEN 的最大吸附量为 23.75 mg/g, 与其它碳质吸附剂相比其效果是最好的。吸附的原理主要是作为电子受体的 ZEN 分子的官能团与改性后吸附剂的表面基团在体系中通过  $\pi$ - $\pi$  键结合和氢键作用形成电子给体。

油脂的黏度较大, 吸附后小颗粒吸附剂的固液分离过程困难, 因此吸附过程中容易造成中性油的大量损失, 梁兰兰等<sup>[58]</sup>分析了磁性纳米微粒选择性吸附法的可行性, 认为可将磁性纳米微粒选择性吸附法用于花生油中 AFT 的脱毒。利用磁性在外加磁场的作用下可以实现快速分离。本团队合成并制备了磁性氧化石墨烯 (MGO) 和磁性石墨烯 (MrGO), 成功地用于食用油中 AFB<sub>1</sub> 去除, 而且 MGO 和 MrGO 在重复使用 7 次后, 吸附活性没有显著降低<sup>[59]</sup>。

## 2.7 水蒸气蒸馏脱臭降毒

AFT 在 237~306 °C 分解, AFT 热降解受 pH 值和离子强度的影响, 尤其取决于其中水分的含量<sup>[60]</sup>。Kamimura 等<sup>[61]</sup>评估了在 240 °C, 2~5 mmHg 的压力下对经过人为污染的植物油中通入水蒸气, 进行脱臭, 发现毒素浓度随着时间的延长而降低。脱臭 120 min 后的脱除率为: AFB<sub>1</sub>: 86%、AFB<sub>2</sub>: 80%、AFG<sub>1</sub>: 72%、AFG<sub>2</sub>: 70%、ZEN: 7%。

## 2.8 膜技术

Li 等<sup>[62]</sup>尝试使用膜技术通过膜吸附器 (通过在聚偏二氟乙烯微滤膜表面依次涂覆聚多巴胺 (PDA) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 来制备膜吸附器) 和生物催化膜 (在制成膜吸附器的基础上, 将漆酶加载到膜上以制备生物催化膜) 这两种方案去除 AFB<sub>1</sub>。结果表明膜吸附器具有更高的 AFB<sub>1</sub> 去除效率 (71%) 和渗透通量 (60 L/(m<sup>2</sup>·h))。

氢键结合静电吸引是膜吸附器的主要吸附机理。对于生物催化膜来说, 固定化漆酶在膜中的

催化反应需要足够的动态空间和底物停留时间, 因此要求滤膜孔径适中 (1  $\mu$ m)。漆酶负载量的增加可以提高 AFB<sub>1</sub> 的降解效率, 但漆酶负载量的增加必然导致膜上有效吸附位点的减少, AFB<sub>1</sub> 酶促降解的增强可能被膜上 AFB<sub>1</sub> 吸附量的下降所抵消; 且过多的漆酶负荷可能会增加反应的空间位阻, 也会对 AFB<sub>1</sub> 的去除产生负面影响。基于此, Li 等<sup>[62]</sup>提出生物催化膜和膜吸附器结合用于去除液体中 AFB<sub>1</sub> 的潜在应用。首先利用生物催化膜去除原料中的 AFB<sub>1</sub>, 在催化降解过程中, 固定在膜上的漆酶会分离并释放到被吸附液体中。一方面, 释放出的漆酶可以进一步降解 AFB<sub>1</sub>; 另一方面, 漆酶释放后的膜可作为膜吸附剂, 通过吸附、解吸和碱降解进一步去除 AFB<sub>1</sub>。

## 2.9 生物法

### 2.9.1 微生物吸附

某些菌体可以吸附真菌毒素, 形成菌体-真菌毒素复合体, 如 Nagendra<sup>[63]</sup>发现双歧杆菌和乳酸菌可以有效地吸附 AFB<sub>1</sub>, 它们能分别与 AFB<sub>1</sub> 反应形成稳定复合物。

### 2.9.2 微生物 (酶制剂或生物发酵液) 降解

微生物分泌的酶类型很多, 对各种真菌毒素的降解方式主要有去环氧化、糖基化、去乙酰化和脱酸等。曾凡正等<sup>[64]</sup>从筛选的一种能够固态发酵降解花生粕中 AFB<sub>1</sub> 的菌种进行发酵培养, 然后提取其胞内和胞外粗酶, 将提取的胞内粗酶和胞外粗酶分别结合花生油脱胶工艺, 发现该菌种的胞外酶比胞内酶具备更强的去除 AFB<sub>1</sub> 的能力。宋艳萍等<sup>[65]</sup>用吸附法将真菌粗酶分别固定在甘蔗渣、活性炭、壳聚糖三种介质上, 研究其对花生油中 AFB<sub>1</sub> 的去毒效果。结果表明: 活性炭固定的真菌粗酶活力保持时间长, 且有较好的去毒效果。陈本仪等<sup>[66]</sup>发现黑曲霉菌丝的提取物 (BDA) 对花生油 AFT 的降解很显著, 而不会影响油脂风味、酸价和过氧化值。微生物降解霉菌毒素的机理实质上就是在解毒酶作用下发生酶促降解, 图 4 为呕吐毒素、玉米赤霉烯酮和赭曲霉毒素分别在脱环氧化酶、酯酶和黑曲酶作用下的降解产物。

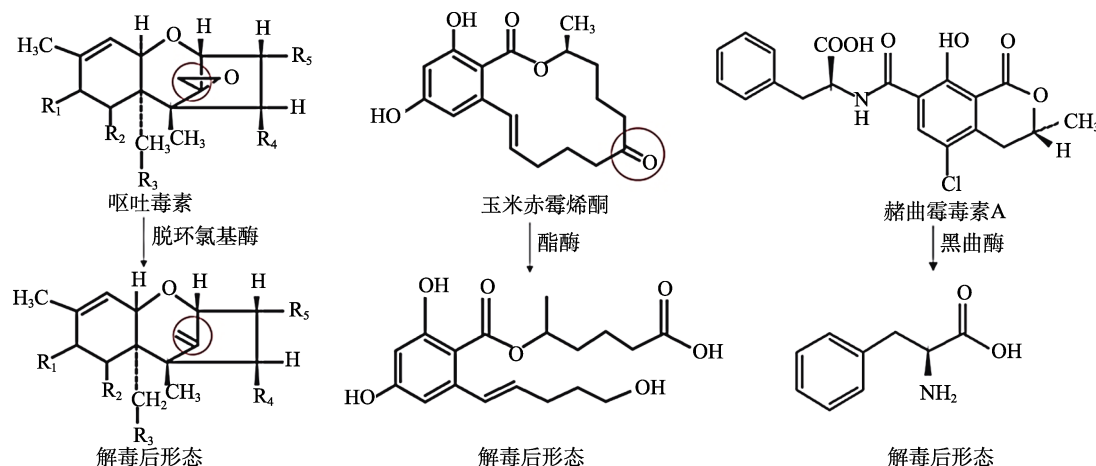


图 4 微生物降解脱毒机理

Fig.4 Detoxification mechanism of microbial degradation

### 3 结语

综上所述，在植物油中常见的真菌毒素有黄曲霉毒素（AFT）、玉米赤霉烯酮（ZEN）、呕吐毒素（DON）、赭曲霉毒素 A（OTA）、T-2 毒素（T-2）和伏马毒素（FUM），其中 AFT 毒性最强、分布最广。在食用植物油的脱毒方法中，离心、过滤最简便，但是脱毒效果不太好；光催化降解的解毒率可达 99% 以上，但是可能发生逆反应重新生成毒素；生物法由于成本高，且酶具有专一性、酶易失活、反应条件较苛刻，在工业中的应用具有一定的局限性；碱处理和吸附法是目前最常用的脱毒方法，碱处理可能重新产生毒素；吸附法操作简单，尤其是对于香型油脂（如浓香花生油、芝麻香油、浓香菜籽油等）不能进行碱炼，因此吸附法降解 AFT 是目前对各种风味植物油 AFT 处理工艺中最好的方法；除此之外，植物油中的脱毒方法还有醇提、碱性电离水、脱臭降毒和膜技术。目前所用的各种脱毒方法都不太完善，希望本文可以对未来的研究提供一些参考。

#### 参考文献：

[1] MAHONEY N, MOLYNEUX R J. Rapid analytical method for the determination of aflatoxins in plant-derived dietary supplement and cosmetic oils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(7): 4065-4070.

[2] AFZALI D, GHANBARIAN M, MOSTAFAVI A, et al. A novel method for high preconcentration of ultra trace amounts of B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub> aflatoxins in edible oils by dispersive liquid-liquid microextraction after immunoaffinity column clean-up[J]. *Journal of Chromatography: A*, 2012, 1247: 35-41.

[3] ESCOBAR J, LORÁN S, GIMÉNEZ I, et al. Occurrence and

exposure assessment of Fusarium mycotoxins in maize germ, refined corn oil and margarine[J]. *Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 2013, 62(6): 514-520.

[4] LI R, WANG X, ZHOU T, et al. Occurrence of four mycotoxins in cereal and oil products in Yangtze Delta region of China and their food safety risks[J]. *Food Control*, 2014, 35(1): 117-122.

[5] CAVALIERE C, FOGLIA P, SAMPERI R, et al. Determination of aflatoxins and ochratoxin A in olive oil[J]. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, 2010, 1: 645-652.

[6] CHAUHAN R, SINGH J, SACHDEV T, et al. Recent advances in mycotoxins detection[J]. *Biosensor and Bioelectronics*, 2016, 81: 532-545.

[7] WORLD HEALTH ORGANIZATION, Evaluation of certain mycotoxins in food: fiftysixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives[R]. WHO technical report series 906, Geneva, 2002.

[8] DORNER J W, COLE R J, DIENER U L. The relationship of *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* with reference to production of aflatoxins and cyclopiazonic acid[J]. *Mycopathologia*, 1984, 87(1-2): 13-15.

[9] TENIOLA O D, ADDO P A, BROST I M, et al. Degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> by cell-free extracts of *Rhodococcus erythropolis* and *Mycobacterium fluoranthenorans* sp. nov. DSM 44556 (T) [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2005, 105(2): 111-117.

[10] ELZUPIR A O, SULIMAN M A, IBRAHIMI I A, et al. Aflatoxins levels in vegetable oils in Khartoum State, Sudan[J]. *Mycotoxin Research*, 2010, 26(2): 69-73.

[11] DARADIMOS E, MARCAKI P, KOUPPARIS M. Evaluation and validation of two fluorometric HPLC methods for the determination of aflatoxin B<sub>1</sub> in olive oil[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2000, 17(1): 65-73.

[12] FERRACANE R, TAFURI A, LOGIECO A, et al. Simultaneous determination of aflatoxin B<sub>1</sub> and ochratoxin A, and their natural occurrence in Mediterranean virgin olive oil[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2007, 24(2): 173-180.

- [13] SAHAY S S, PRASAD T. The occurrence of aflatoxins in mustard and mustard products[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1990, 7(4): 509-513.
- [14] KARUNARATHNA N B, FERNANDO C J, MUNASINGHE D M S, et al. Occurrence of aflatoxins in edible vegetable oils in Sri Lanka[J]. *Food Control*, 2019, 101: 97-103.
- [15] 徐文静, 刘丹, 韩小敏, 等. 2015 年我国部分地区市售食用植物油中黄曲霉毒素污染调查[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(1): 63-68.
- XU W J, LIU D, HAN X M, et al. Survey on the natural occurrence of aflatoxins in edible vegetable oil collected from some regions of China in 2015[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2018, 30(1): 63-68.
- [16] KAPPENSTEIN O, KLAFFKE H S, MEHLITZ I, et al. Determination of zearalenone in edible oils with SEC and LC-ESI-MS/MS[J]. *Mycotoxin Research*, 2005, 21(1): 3-6.
- [17] EFSA. EFSA panel on contaminants in the food chain. Scientific opinion on the risks for public health related to the presence of zearalenone in food[J]. *EFSA Journal*, 2011, 9(12): 2197-2197.
- [18] GIMÉNEZ I, HERRERA M, ESCOBAR J, et al. Distribution of deoxynivalenol and zearalenone in milled germ during wheat milling and analysis of toxin levels in wheat germ and wheat germ oil[J]. *Food Control*, 2013, 34(2): 268-273.
- [19] LEE H J, KIM S, SUH H J, et al. Effects of explosive puffing process on the reduction of ochratoxin A in rice and oats[J]. *Food Control*, 2018, 95: 334-338.
- [20] REHMAT Z, MOHAMMED W S, SADIQ M B, et al. Ochratoxin A detection in coffee by competitive inhibition assay using chitosan-based surface plasmon resonance compact system[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 174: 569-574.
- [21] SCHOLLENBERGER M, MÜLLER H M, RÜFLE M, et al. Natural occurrence of 16 Fusarium toxins in edible oil marketed in Germany[J]. *Food Control*, 2008, 19(5): 475-482.
- [22] 李杉, 袁蒲, 付鹏钰, 等. 2014—2015 年河南省部分食品中真菌毒素污染状况调查分析[J]. *中国卫生产业*, 2017, (27): 144-147.
- LI S, YUAN P, FU P Y, et al. Investigation of contamination situation of fungal toxin in some food in Henan Province from 2014—2015[J]. *China Health Industry*, 2017, (27): 144-147.
- [23] SCHWARTZBORD J R, BROWN D L. Aflatoxin contamination in Haitian peanut products and maize and the safety of oil processed from contaminated peanuts[J]. *Food Control*, 2015, 56: 114-118.
- [24] KARNOFSKY G B, HANSOTTE R J. Process for extracting oleaginous seed materials particularly cottonseed with aqueous alcohol[P]. U. S. Patent 4359417, 1982.
- [25] BASAPPA S C, MURTHY V S. State of aflatoxin in groundnut oil[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 1977, 14(2): 57-60.
- [26] BANU N, MUTHUMARY J P. Aflatoxin B<sub>1</sub> contamination in sunflower oil collected from sunflower oil refinery situated in karnataka[J]. *Health*, 2010, 2(8): 973-987.
- [27] JAYARAMAN P, KALYANASUNDARAM I. Natural occurrence of aflatoxins and toxigenic fungi in rice bran oil and de-oiled bran [J]. *Indian Journal of Science and Technology*, 2009, 2(10): 35-37.
- [28] ABALAKA J A, ELEGBEDE J A. Aflatoxin distribution and total microbial counts in an edible oil extracting plant. I. Preliminary observations[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1982, 20 (1): 43-46.
- [29] SCHWARTZBORD J R, BROWN D L. Aflatoxin contamination in Haitian peanut products and maize and the safety of oil processed from contaminated peanuts[J]. *Food Control*, 2015, 56: 114-118.
- [30] HELL K, CARDWELL K F, SETAMOU M, et al. The influence of storage practices on aflatoxin contamination in maize in four agroecological zones of Benin, west Africa[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2000, 36(4): 365-382.
- [31] FAN S, ZHANG F, LIU S, et al. Removal of aflatoxin B<sub>1</sub> in edible plant oils by oscillating treatment with alkaline electrolysed water[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 3118-3123.
- [32] SAMARAJEEWA U, JAYATILAKA C L V, RANJITHAN A, et al. A pilot plant for detoxification of aflatoxin B<sub>1</sub>-contaminated coconut oil by solar irradiation[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1985, 1(4): 333-343.
- [33] LIU R, WANG R, LU J, et al. Degradation of AFB<sub>1</sub> in aqueous medium by electron beam irradiation: kinetics, pathway and toxicology[J]. *Food Control*, 2016, 66: 151-157.
- [34] WANG S Q, HUANG G Q, LI Y P, et al. Degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> by low-temperature radio frequency plasma and degradation product elucidation[J]. *European Food Research and Technology*, 2015, 241(1): 103-113.
- [35] 刘真, 王世清, 肖军霞, 等. 等离子体处理对花生油品质的影响[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(9): 203-208.
- LIU Z, WANG S Q, XIAO J X, et al. The influence of low-temperature radio frequency plasma treatment on quality of peanut oil[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(9): 203-208.
- [36] 王辰龙. 花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的降解及其安全性评价[D]. 安徽农业大学, 2014.
- WANG C H. The degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil and its safety evaluation[D]. Anhui Agricultural University, 2014.
- [37] 王辰龙, 陈蕾, 闫晓明. <sup>60</sup>Co 辐照降解花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 及对花生油品质的影响[J]. *中国油脂*, 2014, 39(2): 53-56.
- WANG C L, CHEN L, YAN X M. Effect of aflatoxin B<sub>1</sub> degradation by <sup>60</sup>Co irradiation on peanut oil quality[J]. *China Oils and Fats*, 2014, 39(2): 53-56.
- [38] ABUAGELA M O, IQDIAM B M, BAKER IV G L, et al. Temperature-controlled pulsed light treatment: impact on aflatoxin level and quality parameters of peanut oil[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2018, 11: 1350-1358.
- [39] 曹铁群, 干宁军, 陆莉莉, 等. 光解花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 对油品质影响研究. *广州化工*, 2020, 1(48): 72-73.
- CAO Y Q, GAN N J, LU L L, et al. Study on effects of photodegradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil on oil quality. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 1(48): 72-73.



- [40] MAO J, HE B, ZHANG L X, et al. A structure identification and toxicity assessment of the degradation products of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil under UV irradiation[J]. *Toxins*, 2016, 8(11): 332.
- [41] LIU R J, JIN Q Z, HUANG J H, et al. Photodegradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil[J]. *European Food Research and Technology*, 2011, 232(5): 843-849.
- [42] MAGZOUB R A M, YASSIN A 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.
- [43] PARK D. Effect of processing on aflatoxin[J]. *ACS National Meeting Book of Abstracts*, 2000, 220(48): 34-35.
- [44] PARKER W A, MELNICK D. Absence of aflatoxin from refined vegetable oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1966, 43(11): 635-638.
- [45] MANN G E, GARDNER H K, BOOTH A N, et al. Aflatoxin inactivation-Chemical and biological properties of ammonia and methylamine treated cottonseed meal[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1971, 19(6): 1155-1158.
- [46] ABBAS H K. Aflatoxin and food safety[M]. CRC press, 2005.
- [47] 刘玉兰, 裴娅晓, 许利丽, 等. 吸附法脱除玉米油中玉米赤霉烯酮的研究[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(9): 6-10.  
LIU Y L, PEI Y X, XU L L, et al. Removal of zearalenone from maize oil by adsorption[J]. *Cereals and Oils*, 2016, 29(9): 6-10.
- [48] 方平, 岑超平, 唐志雄, 等. 污泥含炭吸附剂对甲苯的吸附性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(5): 887-892.  
FANG P, CHEN C P, TANG Z X, et al. Adsorption properties of sludge carbon adsorbent for adsorption of toluene[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(5): 887-892.
- [49] 李娟娟, 苏晓鸥. 不同吸附剂对黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 吸附效果的研究[J]. *中国畜牧兽医*, 2009, 36(8): 5-10.  
LI J J, SU X O. The study of binding efficacy of different adsorbents on aflatoxin B<sub>1</sub>[J]. *China Animal Husbandry and Veterinary Medicine*, 2009, 36(8): 5-10.
- [50] MAGNOLI A P, TALLONE L, ROSA C A R, et al. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 40(1-4): 63-71.
- [51] 马文文, 刁恩杰, 李向阳, 等. 改性蒙脱土脱除花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 条件优化研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(6): 139-145.  
MA W W, DIAO E J, LI X Y, et al. Optimization of removing aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil by modified montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(6): 139-145.
- [52] 叶盛群, 湛刚, 韩秀山. 食用油吸附脱色剂对植物油中黄曲霉毒素含量的影响[J]. *精细与专用化学品*, 2013, 21(7): 25-27.  
YE S Q, CHEN G, HAH X S. Influence of edible oils adsorption decolorant on the content of aflatoxin in vegetable oils[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2013, 21(7): 25-27.
- [53] MARKOVIĆ M, DAKOVIĆ A, ROTTINGHAUS G E, et al. Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151: 324-332.
- [54] BASAPPA S C, SREENIVASA M V. Decontamination of groundnut oil from aflatoxin by adsorption-cum-filtration[J]. *Indian Journal of Technology*, 1979, 17: 440.
- [55] 朱振海, 郑茂松, 孙新友, 等. 凹凸棒石粘土净化含强致癌物质黄曲霉毒素(B<sub>1</sub>)油脂工艺技术研究[J]. *非金属矿*, 1998, (6): 15-17.  
ZHU Z H, ZHENG M S, SUN X Y, et al. Study on the purification technology on oil containing strong carcinogenic aflatoxin (B<sub>1</sub>) by attapulgite clay[J]. *Non-Metallic Mines*, 1998, (6): 15-17.
- [56] KUK M S, HRON R J, ABRAHAM G, et al. Adsorptive removal of aflatoxins[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69(11): 1154-1156.
- [57] BAI X J, SUN C P, XU J, et al. Detoxification of zearalenone from corn oil by adsorption of functionalized GO systems[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 198-207.
- [58] 梁兰兰, 李冰, 陈玲. 黄曲霉毒素去毒转化研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2004, 3: 40-41.  
LIANG L L, LI B, CHEN L. Development of aflatoxin detoxification[J]. *Cereals and Oils*, 2004, 3: 40-41.
- [59] JI J M, XIE W L. Detoxification of Aflatoxin B<sub>1</sub> by magnetic graphene composite adsorbents from contaminated oils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381, 120915.
- [60] RUSTOM I Y S. Aflatoxin in food and feed: Occurrence, legislation and inactivation by physical methods[J]. *Food Chemistry*, 1997, 59(1): 57-67.
- [61] KAMIMURA H, NISHIJIMA M, TABATA S, et al. Survey of mycotoxins contamination in edible oil and fate of mycotoxins during oil-refining processes[J]. *Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, 1986, 27(1): 59-63.
- [62] LI S H, LUO J Q, FAN J X, et al. Aflatoxin B<sub>1</sub> removal by multifunctional membrane based on polydopamine intermediate layer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 199: 311-319.
- [63] SHAH N, WU X R. Aflatoxin B<sub>1</sub> Binding Abilities of Probiotic Bacteria[J]. *Bioscience and Microflora*, 1999, 18(1): 43-48.
- [64] 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. *中国油脂*, 2012, 37(1): 6-10.  
ZENG F Z, GAO Y, LI J W, et al. Removal of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil by bio-refining. *China Oils and Fats*, 2012, 37(1): 6-10.
- [65] 宋艳萍, 刘大岭, 黄炳贺, 等. 固定化真菌解毒酶对花生油中 AFB<sub>1</sub> 的去除作用的初步研究[J]. *食品科学*, 2003, (2): 4-7.  
SONG Y P, LIU D L, HUANG B H, et al. Study on detoxification of AFB<sub>1</sub> in peanut oil by immobilization of the Fungal multienzyme[J]. *Food Science*, 2003, (2): 4-7.
- [66] 陈仪本, 蔡斯赞, 黄伯爱, 等. 生物学法降解花生油中黄曲霉毒素的研究[J]. *卫生研究*, 1998, 27: 79-83.  
CHEN Y B, CAI S Z, HUANG B A, et al. Detoxication of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil by biological methods[J]. *Journal of Hygienic Research*, 1998, 27: 79-83. ㊟