

改性蒙脱石消减黄曲霉毒素 B₁ 的研究进展

韩露露^{1,2}, 程玲¹, 杨祥龙¹, 毛劲^{1*}, 盛峰², 张奇¹, 李培武¹

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 湖北武汉 430062) (2. 湖北大学生命科学学院, 湖北武汉 430062)

摘要: 真菌毒素污染严重威胁食品、农产品和饲料产业高质量发展和人民生命健康。黄曲霉毒素 B₁ 是污染广, 毒性最大的一种真菌毒素, 具有强致癌性和致畸性。天然蒙脱石可通过离子-偶极子、羰基氧配位及静电引力等方式与黄曲霉毒素 B₁ 结合, 因此有一定的吸附脱除作用。但天然蒙脱石在吸附黄曲霉毒素的同时可能会影响基质中的矿物质、维生素与其他营养成分, 因此效果不太理想。通过不同的方式对天然蒙脱石进行改性, 可以大幅度增强其吸附消减黄曲霉毒素 B₁ 的容量和选择性, 本文主要综述了黄曲霉毒素 B₁ 的危害、蒙脱石吸附原理及其改性增强吸附消减性能的研究进展。

关键词: 黄曲霉毒素 B₁; 天然蒙脱石; 改性; 吸附; 消减

文章编号: 1673-9078(2022)01-11-20

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.1317

Research Progress in Adsorptive Removal of Aflatoxin B₁ by Modified Montmorillonite

HAN Lulu^{1,2}, CHENG Ling¹, YANG Xianglong¹, MAO Jin^{1*}, SHENG Feng², ZHANG Qi¹, LI Peiwu¹

(1.Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

(2.School of Life Sciences, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Mycotoxin contamination poses a severe threat to high-quality product development in the food, agriculture, and feed industries as well as serious risks to human life and health. Aflatoxin B₁, which possesses strong carcinogenicity and teratogenicity, is one of most toxic and widespread mycotoxins. Natural montmorillonite can bind aflatoxin B₁ through ion-dipole interactions, coordination of carbonyl oxygen and electrostatic attraction, thereby achieving the adsorptive removal of aflatoxin B₁ to a certain extent. However, the removal effect of natural montmorillonite is unsatisfactory as minerals, vitamins, and other nutritional components in the matrix are affected during the adsorption process. The adsorption capacity and selectivity of natural montmorillonite for aflatoxin B₁ can be considerably enhanced by different modification methods. In this paper, the hazards of aflatoxin B₁, adsorption mechanisms of montmorillonite, and research progress in the modification of montmorillonite to enhance its performance in the adsorptive removal of aflatoxin B₁ have been described.

Key words: aflatoxin B₁; natural montmorillonite; modified; adsorption; removal

引文格式:

韩露露,程玲,杨祥龙,等.改性蒙脱石消减黄曲霉毒素 B₁ 的研究进展[J].现代食品科技,2022,38(1):11-20

HAN Lulu, CHENG Ling, YANG Xianglong, et al. Research progress in the reduction of aflatoxin B₁ by modified montmorillonite [J].

Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 11-20

真菌毒素是由真菌产生的有毒次生代谢产物, 广泛存在于霉变的食品、农产品和饲料中。全球每年约有 25% 的粮食油料作物受到不同程度的污染, 对食品、

收稿日期: 2021-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31871900; 32102113); 湖北省青年拔尖人才培养计划; 湖北省重点研发计划项目(2020BCA086)

作者简介: 韩露露(1997-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 黄曲霉毒素绿色消减, E-mail: 1035875414@qq.com; 程玲(1992-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 真菌毒素控制, E-mail: lingcheng_2019@163.com

通讯作者: 毛劲(1983-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: maojin106@whu.edu.cn

农产品和经济贸易造成巨大的损失^[1]。真菌毒素中最常见、危害最大的一类毒素为黄曲霉毒素, 它们具有类似的结构, 均为二氢呋喃香豆素的衍生物。研究表明, 黄曲霉菌在 10 °C~40 °C 范围内均可产生黄曲霉毒素, 最适产毒温度为 20 °C~35 °C^[2]。我国一些地区处于亚热带气候区域, 高温高湿的环境使得粮油受黄曲霉毒素污染更为严重。徐文静等^[3]对中国 8 省 738 份市售食用植物油中黄曲霉毒素污染状况进行调查, 发现食用植物油样品中黄曲霉毒素总含量为 0.06~221.00 μg/kg, 平均含量为 19.30 μg/kg。黄曲霉毒素包括黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂、M₁、M₂, 其中 B₁ 毒

性最强^[4]。黄曲霉毒素不仅严重威胁产业和经贸的发展,还影响整个食物链,因此,如何高效消减黄曲霉毒素成为研究热点和难点。

常见的消减黄曲霉毒素方法包括化学法、生物法和物理法等。化学法包括臭氧降解、有机酸降解和氨化脱毒法等,通常使用酸、碱、氧化剂等与黄曲霉毒素反应,破坏黄曲霉毒素的结构,使其转化为无毒或毒性更小的物质^[5,6];生物法大多利用生物降解技术去除黄曲霉毒素或降低其毒性,主要有微生物降解和生物酶降解^[7];物理法包括吸附、高温、辐射和超声降解等。吸附法是目前研究和应用较多的方法,常用吸附材料包括活性炭、生物活性物质和铝硅酸盐如蒙脱石、沸石等。天然蒙脱石具有较为疏松的孔隙结构,拥有较好的稳定性和离子交换能力,具有一定的吸附毒素的性能,但其在实际应用中仍存在效率不高、选择性差等问题,而通过各种改性方法能有效提高其吸附消减性能。因此,本文主要综述了改性蒙脱石吸附消减黄曲霉毒素 B₁ 的研究进展。

1 黄曲霉毒素 B₁ 的毒性及吸附消减方法

1.1 黄曲霉毒素 B₁ 的毒性

黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁) 是黄曲霉、寄生曲霉等真菌产生的具有香豆素和双呋喃环结构的毒性次级代谢产物^[8],是迄今为止发现的理化性质最稳定的真菌毒素之一,被国际癌症研究机构列入 I 类致癌物^[9]。研究表明,AFB₁ 具有三个毒性位点,其中呋喃环上的位点是导致基因突变和引发癌症的功能性基团,是 AFB₁ 毒性强的原因^[10],也导致其具有很强的致畸性、致突变性与致癌性,主要影响人类及牲畜生长发育,破坏肝脏系统、免疫系统和生殖系统^[11,12],造成氧化损伤,并引发肿瘤等严重疾病^[13]。粮油作物如花生、玉米、稻米及其产品等极易受 AFB₁ 污染,它们是很多食品和饲料的原料,也是食用植物油的主要来源。为避免 AFB₁ 污染进入食物链对人或动物造成毒害,开展绿色高效的黄曲霉毒素消减具有重要的意义,目前利用吸附剂脱除黄曲霉毒素污染是最常用的方法之一。

1.2 常用的 AFB₁ 吸附剂

1.2.1 活性炭

活性炭是由木屑、蔗渣、谷壳等经过碳化后,再通过物理或化学活化处理而成的物质,是最早的吸附材料之一^[14]。活性炭拥有惰性表面,吸附作用完全依靠色散力,对非极性有机物有较强的吸附性,能吸附 AFB₁ 等多种真菌毒素。最早 Decker 等^[15]提出活性炭

对 AFB₁ 具有吸附作用,其研究发现在体外中性 pH 值条件下,活性炭能够吸附 AFB₁ 并形成稳定的化合物,将饲料中的黄曲霉毒素有效的脱除。Edrington 等^[16]发现活性炭可以减轻鸡饲料中 AFB₁ 的毒害作用。陈金定等^[17]利用 WY1、WY2 活性炭测定其对玉米毛油中 AFB₁ 的脱除率,结果显示在吸附温度 100 °C、吸附时间 25 min、活性炭添加量 0.2% 条件下,两种材料分别将毛油中 AFB₁ 从 39.28 μg/kg 降至 18.09、17.86 μg/kg,达到国标限量指标;当两种活性炭材料添加量为 2% 时,玉米毛油中 AFB₁ 的脱除率分别可达 94.35% 和 95.72%,其中 WY2 活性炭将玉米毛油中 AFB₁ 降至欧盟限量标准。但由于活性炭可能存在选择性差的问题,在吸附霉菌毒素的同时也会吸附其他营养物质^[18],因此在实际应用中受到了限制。

1.2.2 生物活性物质

生物吸附剂主要是利用失活微生物细胞表面结合食品中的各种霉菌毒素^[19]。吸附过程是在带有活菌的培养液中进行,菌体与 AFB₁ 通过非共价方式结合形成复合体,从而降低微生物菌体自身的吸附能力,最终与 AFB₁ 一起排出体外,达到降低毒素危害的目的^[20]。目前研究的生物吸附剂包括酵母细胞壁、乳酸菌和植物纤维等。1999 年 Nagendra^[21]发现双歧杆菌和乳酸菌能分别与 AFB₁ 反应形成稳定复合物,有效的吸附 AFB₁。朱新贵等^[22]选用枯草芽孢杆菌、乳酸菌和醋酸菌降解 AFB₁, 研究结果表明材料均可大幅度降解 AFB₁, 降解率分别为 89%、88%、81%。酵母细胞壁是一种具有多吸附位点的生物吸附剂,可通过氢键、离子键和疏水作用力等对 AFB₁ 产生吸附作用,并且添加用量少、不影响机体对矿物质的吸收、对环境不造成影响,研究较为广泛。钱潘攀等^[23]研究制备了一种双效型细胞壁提取物,主要功能可抑制黄曲霉孢子萌发并且具有吸附毒素能力,研究结果表明制备的提取物对黄曲霉毒素的吸附能力达到了 2.5 μg/mg。Liew 等^[24]对干酪乳杆菌 Shirota 在体内与体外与 AFB₁ 的结合效率进行了评价,发现热处理后的细胞与 AFB₁ 最大结合效率为 81%。微生物吸附具有安全性高、特异性强等优点,但其可能受到外界环境影响条件较多^[25],成本较高是目前亟需解决的关键问题。

1.2.3 铝硅酸盐

铝硅酸盐是研究较多的真菌毒素吸附剂,它由硅氧四面体和铝氧八面体通过共用氧连结而成,具有不饱和负电荷及阳离子交换能力,因此可用于捕获、吸附和固定真菌毒素,有效降低其毒性^[26],尤其是对拥有极性基团的毒素,如 AFB₁。天然铝硅酸盐类矿物质,如蒙脱石、沸石等含量丰富、分布广泛且无生物

毒性，可作为毒素脱除吸附剂大规模使用，早在 1978 年就有研究证实了硅铝酸盐类矿物质在体外条件下能够很好地吸附 AFB₁^[27]。张春华等^[28]在花生油中添加 0.5% 的膨润土后，发现油中 AFB₁ 含量明显降低，含量从 12.5 μg/kg 降低到 1 μg/kg 以内。铝硅酸盐中蒙脱石拥有一定的阳离子交换容量和吸附能力，也可用于消减 AFB₁。研究表明，高岭石与伊利石对 AFB₁ 也有一定的吸附效果，但效率均低于蒙脱石^[29]。表 1 为活性炭、生物活性物质及铝硅酸盐类物质吸附 AFB₁ 效果的对比，可发现天然蒙脱石吸附能力优于其他材料，但为了进一步提高其吸附性能，可通过物理、化学等改性方法优化其吸附容量和选择性。

表 1 不同类型吸附剂吸毒黄曲霉毒素 B₁ 效果对比

Table 1 Comparison of different adsorbents for AFB₁ removal

吸附剂类型	吸附剂名称	吸附效果	参考文献
活性炭	普通活性炭	75.71%	[17]
	普通活性炭	16%~72%	[30]
生物活性物质	植物乳杆菌 C88	59.4%	[31]
	干酪乳杆菌 Shirota	81%	[24]
	酵母细胞壁	77%	[32]
铝硅酸盐类	膨润土	83.3%	[33]
	蒙脱石	88%~97%	[34]
	钠基蒙脱石/凹凸棒石	99.5%/95.6%	[35]

2 蒙脱石的结构与吸附机制

2.1 蒙脱石的结构

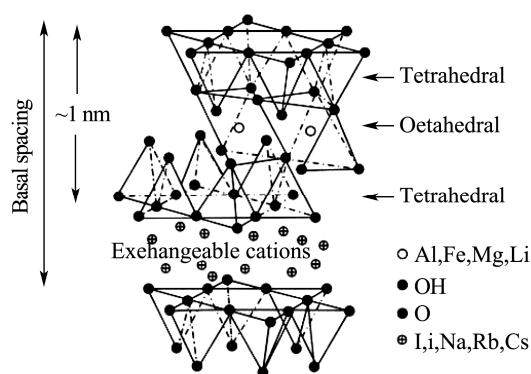


图 1 蒙脱土的晶体结构^[40]

Fig.1 Crystal structure of montmorillonite^[40]

蒙脱石 (montmorillonite) 是一种颗粒极小的铝硅酸盐粘土矿，又名微晶高岭石，主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃^[36]，性质稳定，耐酸耐碱耐高温^[37]，具有强烈的吸水性、膨胀性和分散性，其结构间存在大量可交换离子，因而拥有良好的阳离子交换性能和吸附能力。蒙脱石晶体类似三明治结构(如图 1 所示)，两层 Si-O 四面体中间夹一层 Al-O 八面体，三个片层之间通过

共价键相连接，每个片层的厚度约为 1 nm^[38]，其层间存在一定量的负电荷，为保持晶体结构的稳定性，负电荷会吸引周围的阳离子靠近。蒙脱石对多种真菌毒素都有吸附作用，可吸附脱除 AFB₁、玉米赤霉烯酮等并与其结合形成不同强度的络合物^[39]，但是对呕吐毒素这种极性弱的真菌毒素吸附性较差。

2.2 蒙脱石的吸附机制

大量研究证明蒙脱石具备吸附 AFB₁ 的性能，对其吸附机制也取得了一些进展。对于蒙脱石的吸附脱毒机理，通常认为是它与 AFB₁ 结合形成稳定的化合物，减少毒素在肠道中的吸收，从而降低 AFB₁ 对机体的毒害作用^[41]。Magnoli 等^[42]研究证实，蒙脱石对 AFB₁ 的吸附与其孔径大小无关，但与其结构及其表面静电吸附作用密切相关。AFB₁ 分子中十分重要的反应位点是双羰基氧，而其余的 2 个咪喃氧则对吸附反应的贡献较小^[43]。Phillips 等人^[44]研究了水合铝硅酸钠粘土吸附 AFB₁ 的机理，他们认为材料对 AFB₁ 的吸附为选择性吸附过程，可能涉及到 AFB₁ 的 β 二羰基体系，即通过金属离子在层状铝硅酸盐粘土表面和夹层内螯合进行吸附。Grant 等^[45]研究了蒙脱石对 AFB₁ 的吸附过程得出结论，由于蒙脱石层间存在大量阳离子，在含水的条件下会与其他无机或有机阳离子发生置换，因此吸附后在粘土的层间区域存在显著比例的 AFB₁。Deng 等^[46]研究结果表明，蒙脱石与 AFB₁ 之间的主要通过离子-偶极子相互作用以及羰基氧的配位作用进行结合从而达到吸附脱除，且在潮湿条件下，羰基与可交换阳离子之间的氢键是主要的结合力。Wang 等^[47]研究认为蒙脱石层间可交换阳离子通过离子-偶极相互作用以及有机碳链通过疏水相互作用共同吸附 AFB₁，对弱极性真菌毒素 ZEN 的吸附为疏水相互作用，如图 2 所示。

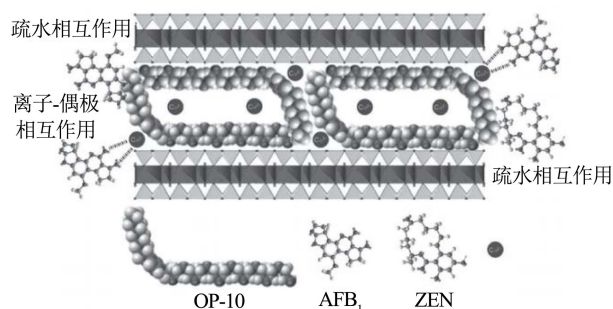


图 2 有机蒙脱土对 AFB₁、ZEN 的吸附机理^[47]

Fig.2 Adsorption mechanism of organic montmorillonite on AFB₁ and ZEN^[47]

3 蒙脱石的改性及其吸附性能

天然蒙脱石在吸附 AFB₁ 的过程中,可能存在解吸反应,导致 AFB₁ 重新暴露危害生命健康;并且天然蒙脱石在吸附 AFB₁ 时层间的阳离子大多表现出亲水性,因此降低了对 AFB₁ 的吸附率。吸附剂表面静电力的强弱决定其吸附能力的强弱^[48],为提高蒙脱石的吸附性能和选择性,众多学者对蒙脱石进行了改性相关研究,研究表明天然蒙脱石具有较大的比表面积,其外表面积大约只有 10~50 m²/g,但内表面积很大,理论上内表面积可达 600~800 m²/g^[49],通过合适的改性后,其有效吸附面积能够显著扩大。目前,常见改性方法包括无机改性与有机改性,主要利用蒙脱石层间域和表面的可改造性,将不同类型的无机阳离子、有机阳离子或中性分子与其表面或层间的基团结合,增加其对有机物的亲和性^[50]进而提高对 AFB₁ 的吸附效率。殷传振等^[51]分别使用盐酸与氢氧化钠改性蒙脱石,经吸附后发现酸改性蒙脱石的吸附效果更好,吸附率为 68.93%。姚志成等^[52]使用改性蒙脱石吸附 AFB₁,吸附率达到 95.65%且形成了稳定性较好的复合物。叶盛群等^[53]测定了活性白土、凹凸棒、沸石、活性炭和改性蒙脱石 5 种吸附材料对菜籽油中 AFB₁ 的吸附作用,结果表明,在相同条件下改性蒙脱石对 AFB₁ 脱毒效果最好,脱毒率达到 89.02%。目前研究较多的方法有酸活化改性、无机盐离子改性与有机季铵盐改性等。

3.1 无机改性

3.1.1 酸活化改性

酸活化改性是在一定条件下利用不同浓度的酸,如盐酸、硫酸、硝酸等对蒙脱石表面进行改性,并去除影响蒙脱石活性的杂质^[54,55]。蒙脱土片层间的 Na、Mg、K、Ca 等阳离子通过酸处理后,转变为酸的可溶性盐而溶出,削弱了片层间的结合力,从而使得片层间距增大,改性后蒙脱土的吸附能力和比表面积明显增大^[56]。酸活化改性蒙脱石大致分为三个步骤:1、Ca²⁺和 H⁺交换;2、金属离子(Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺)从八面体片中溶解并去除,使蒙脱石表面及层间产生更多的负电荷;3、更多的水合氢离子进入层中以平衡负电荷并削弱层间力^[57]。王磊等^[58]以不同浓度的盐酸、硝酸、硫酸和磷酸对膨润土进行改性,研究发现,经 10%的酸改性后,膨润土结构均变得松散蓬松,层间孔隙变大,原来的层间作用力被削弱,吸附能力提高。黄贵秋等^[59]用 20% (W) 的硝酸对 Na-MMT 进行酸活化改性,活化前 Na-MMT 具有很低的比表面积(21 m²/g)、较小的孔体积(0.10 m²/g)以及较大的平均孔径(19.0 nm),经活化后比表面积和孔体积均

明显增大,平均孔径有不同程度下降,原因在于酸处理可使蒙脱石中一些被堵塞的孔隙疏通,同时八面体中的铝会在酸性条件下被溶出^[60],从而形成了一定数量的微孔和介孔,进而增强了对 AFB₁ 的吸附能力。但随着酸处理强度的增加,酸活化蒙脱土的平均孔径先减小后增大,原因在于酸强度增加到一定程度时,蒙脱土的 Al-O 骨架以及层间结构遭到破坏。酸处理蒙脱石在去除重金属和染料等工业污染物方面的应用已经有很多报道,但在真菌毒素吸附方面的研究很少。

3.1.2 无机盐离子改性

无机盐改性主要加入钠盐、锌盐、镁盐、铜盐等改性剂,通过大半径阳离子交换进入蒙脱石层间使结构间作用力减弱,同时使分散的蒙脱石单晶片形成层状缔合结构,改变了使蒙脱石在溶液中的分散状态和性能,缔合的片层之间形成较大的孔隙空间,使蒙脱石结构层间距增大、比表面积增大、离子交换能力和吸附能力得到显著提高。王品^[40]分别用氯化钠、硫酸钠和碳酸钠三种钠盐表面活性剂对蒙脱石进行改性,并对改性后的蒙脱石结构和性能进行表征,其中热重分析结果表明,钠盐成功插入到蒙脱土层间,改性后蒙脱土的热稳定性增强;对蒙脱土层间距的变化进行分析发现,改性后的蒙脱土平均层间距从 0.99 nm 分别增大到 1.25、1.23、1.21 nm。王晓娟等^[61]对蒙脱石原料进行载铜处理,处理后 AFB₁ 的吸附率显著增加,从 82.15%提升至 95.26%,解吸率从 11.24%降至 7.86%,同时蒙脱石与 AFB₁ 复合物的稳定性也有所增强。张亚坤等^[62]测定钠化后蒙脱石对玉米皮中 AFB₁ 的吸附率由 14.08%增加到 32.42% ($p < 0.05$);张立阳等^[63]研究发现,在毒素浓度为 2.0 μg/mL 的 AFB₁ 工作液中添加 0.5% (W/V) 铜、锌改性蒙脱石后, AFB₁ 的吸附率从 67.88%分别提升至 71.86%和 81.74%,载铜加锌蒙脱石可将吸附率提升至 86.38%,吸附率有显著的提高。同时,有研究发现,使用适当的钠盐对蒙脱石改性会降低其层间距,原因在于改性后晶体结构变得蓬松,层间大分子杂质被钠离子置换,提高了钠化蒙脱石的纯度,有利于后续进行有机改性^[64]。

3.2 有机改性

一般来说,有机改性蒙脱石是由阳离子表面活性剂处理得到产物^[65]。研究表明,阳离子表面活性剂的用量会影响其改性蒙脱石的机理。当活性剂的用量低于蒙脱石离子交换容量时,改性机理为离子交换作用;反之,不仅存在离子交换作用还有疏水相互作用^[66]。目前使用最多的有机改性剂为长碳链烷基季铵盐,在蒙脱石层间插入长碳链烷基后片层表面呈现疏水性,

这不仅增加了改性蒙脱石与有机相的亲合性,同时增大了蒙脱石的层间距使得聚合单体或大分子物质更易于插层到片层中^[67]。马文文等^[68]研究发现,季铵盐改性剂分子质量的大小与改性后蒙脱土的吸附效果密切相关,太大或太小均会影响材料的吸附效果,但其原因有待进一步研究。张立阳等^[63]用十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵和十八烷基二甲基苄基氯化铵对天然蒙脱石进行改性,研究结果显示随着碳链长度的增加,不同有机试剂改性后的蒙脱石对 AFB₁ 的吸附率也随之上升,其中十八烷基三甲基氯化铵对 AFB₁ 的吸附效果最佳,达到 99.48%;对改性蒙脱石进行结构表征发现其颗粒松散,插层反应后层间距扩大,块状结构转变为光滑的多层结构并且发现有错落的孔隙结构,比表面积几乎达到原先的五倍。陈英等^[69]研究表明,十八烷基三甲基溴化铵能够有效增加钠-蒙脱石的晶面间距,在反应温度为 80 °C,反应时间 8 h,十八烷基三甲基溴化铵加入量为 4 mmol 的条件下能够得到稳定的有机改性蒙脱石。王高峰^[65]分别使

用单链十八烷基三甲基溴化铵与双链十八烷基二甲基氯化铵改性蒙脱石,通过对比发现,双链改性剂拥有较优的层间距、含碳量、亲油性,对 AFB₁ 的吸附量也有显著的提高。

酸活化改性、金属盐离子改性及有机季铵盐改性方法均能在一定程度上提高蒙脱石对 AFB₁ 的吸附性能,表 2 列举了不同方法改性蒙脱石后的结构变化及吸附效果。酸活化改性是通过疏通蒙脱石层间孔隙来提高 AFB₁ 的吸附效率,需要注意的是在改性过程中应选择出适宜的酸浓度,否则酸浓度过高会导致蒙脱石结构坍塌反而降低吸附效率;由于蒙脱石具有亲水性,利用金属盐离子进行改性,并不能完全将蒙脱石层间阳离子置换,金属盐离子改性剂提高蒙脱石的吸附效率可能存在局限性;有机季铵盐改性在蒙脱石层间插入长碳链,增加了蒙脱石的层间域并提高了材料的疏水性,并且增加改性剂的碳链长度可有效提升对 AFB₁ 的吸附率,因此结合多种改性方法或许更有利于增强其吸附消减毒素的性能。

表 2 不同方法改性蒙脱石的效果

Table 2 Effect of modified montmorillonite by different methods

改性方法	改性剂	改性效果	参考文献
酸/碱处理	盐酸/氢氧化钠	材料添加量为 0.2% 时,对 AFB ₁ 的吸附量分别达到 68.93%, 61.36%	殷传振 ^[51]
酸活化改性	硫酸、盐酸、硝酸等	酸浓度为 10% 条件下,层间作用力被削弱,结构变得松散,层间距及比表面积显著提升,吸附性能变强	李俊翰等 ^[70] 、王磊等 ^[58]
酸活化改性	硫酸	酸改性蒙脱石的末端羟基表面活性位点增多,比表面积和孔体积均大于原蒙脱石	Mao J ^[57]
金属盐离子改性	氯化钠、硫酸钠、碳酸钠	改性后的蒙脱土平均层间距从 0.99 nm 分别增大到 1.25、1.23、1.21 nm	王品等 ^[40]
金属盐离子改性	载铜	AFB ₁ 的吸附率显著增加,从 82.15% 提升至 95.26%	王晓娟等 ^[61]
有机改性	烷基氯化铵	层间距由 1.54 nm 增加到 2.31 nm	GUO ^[71]
有机改性	辛基酚聚氧乙烯醚	对 AFB ₁ 的吸附量由 0.51 mg/g 增加到 2.78 mg/g	Wang ^[47]
有机改性	冰醋酸辅助氨基硅烷偶联剂	冰醋酸与偶联剂反应生成铵盐,促进偶联,使之与硅酸盐层间的阳离子进行交换,较大幅度增加层间距	冯猛等 ^[72]
有机改性	十八烷基三甲基氯化铵/ 十六烷基三甲基溴化铵	层间距从 1.2578 nm 增加到 2.4678nm,对 AFB ₁ 的吸附效率达到 84.69%/97.28%	陈英等 ^[69] 马文文等 ^[68] 刁亚南等 ^[73]
有机改性	苯扎氯铵	对 AFB ₁ 的吸附效率达到 76.90%	Nones J ^[74]

4 改性后的蒙脱石对营养物质及品质的影响

蒙脱石具有一定的离子交换能力,因此它不仅拥有吸附能力,同时也具有一定的催化活性。这些性质导致其在吸附 AFB₁ 的同时还可能会吸附一些营养物质,降低油料、食品、农产品以及饲料的营养品质。杨威等^[75]选用膨润土(蒙脱石的主要成分)吸附花生

油中 AFB₁ 后,对花生油中营养物质含量进行检测发现:吸附剂导致花生油中 VE(维生素 E)与甾醇含量降低,POV(过氧化值)含量增加,原因可能是吸附剂中的杂质降低了油脂的稳定性,加快其氧化速度。马文文等^[68]用钠离子改性蒙脱石与十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱石吸附花生油中 AFB₁ 后,测定了吸附前后花生油的酸价,结果发现改性后酸价有显著的

下降,含量分别从 0.85 mg/g 降至 0.61 和 0.41 mg/g。孙思远等^[76]发现十八烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石与钠离子改性蒙脱石均能提高食用油的亮度。天然蒙脱石往往会催化油脂中的游离脂肪酸等氧化、分解或聚合产生对人体有害的物质,改性后的蒙脱石能大大降低有害物质的产生,对油脂品质影响较小。

5 结论与展望

黄曲霉毒素严重威胁食品、农产品和饲料安全和产业高质量发展,如何高效且安全消减 AFB₁ 具有重要意义。相比活性炭、生物活性物质等吸附剂,天然蒙脱石由于地表含量丰富,价格低廉,并且可通过离子-偶极子、羧基氧配位及静电引力等方式吸附黄曲霉毒素,广泛应用在饲料、食品等领域。然而,天然蒙脱石吸附选择性并不理想,往往吸附毒素的同时可能也会对营养或品质造成影响。通过化学和物理等方法改性天然蒙脱石,可有效增强其吸附消减 AFB₁ 的性能,酸活化改性是通过疏通蒙脱石层间孔隙来提高 AFB₁ 的吸附效率,但酸浓度过高会导致蒙脱石结构坍塌反而降低吸附效率;利用金属盐离子进行改性,并不能完全将蒙脱石层间阳离子置换,因此也可能存在局限性;而在蒙脱石层间插入长碳链有机季铵盐,可增加蒙脱石的层间域并提高了材料的疏水性,可大幅度提升对 AFB₁ 的吸附率,因此结合化学、有机等多种方法改性将更有利于增强其吸附消减毒素的性能。然而,目前其高选择性吸附作用机制尚不明确;其基础理论突破将为研制高效、高选择和稳定的改性蒙脱石材料和构建绿色、安全的黄曲霉毒素吸附消减方法提供科学依据,这将是黄曲霉毒素绿色控制领域发展的重要方向之一,将为保障食品、农产品和饲料安全和人民生命健康提供关键技术支撑。

参考文献

- [1] Luo Y, Liu X, Li J. Updating techniques on controlling mycotoxins - a review [J]. Food Control, 2018, 89: 123-132
- [2] 白艺珍,张奇,李培武.油料作物主要生物毒素发生危害与检测控制研究[J].农产品质量与安全,2020,6:7-12,48
BAI Yizhen, ZHANG Qi, LI Peiwu. Study on occurrence and detection and control of main biotoxins in oil crops [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2020, 6: 7-12, 48
- [3] 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 Wenjin, LIU Dan, HAN Xiaomin, 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
- [4] Çelik K, Uzatici A, Coskun B, et al. Current developments in removal of mycotoxins by biological methods and chemical adsorbents [J]. Journal of Hygienic Engineering and Design, 2003, 3: 17-20
- [5] Amézqueta S, Gonzalez-Penas E, Lizarraga T, et al. A simple chemical method reduces ochratoxin A in contaminated cocoa shells [J]. J Food Prot, 2008, 71(7): 1422-1426
- [6] 孙文烁,靳梦瞳,武爱波,等.电解水对鱼干中真菌毒素消除效果研究[J].现代食品科技,2015,31(10):222-226
SUN Wenshuo, JIN Mengtong, WU Aibo, et al. Elimination of mycotoxins in semi-dried fish products with electrolyzed water treatment [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(10): 222-226
- [7] 陈振,陈静,曾佳佳,等.饲料中黄曲霉毒素 B₁ 脱毒方法的研究进展[J].中国畜牧杂志,2021:1-10
CHEN Zhen, CHEN Jing, ZENG Jiajia, et al. Research progress on detoxification of aflatoxin B₁ in feed [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2021: 1-10
- [8] Yu J, Bhatnagar D, Ehrlich K C. Aflatoxin biosynthesis [J]. Rev Iberoam Micol, 2002, 10(1): 87-121
- [9] Huang B F, Han Z, Cai Z X, et al. Simultaneous determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁, G₂, M₁ and M₂ in peanuts and their derivative products by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2010, 662(1): 62-68
- [10] 赵春霞,王轶,吕育财,等.黄曲霉毒素的生物降解研究进展[J].湖北农业科学,2016,55(20):5172-5176
ZHAO Chunxia, WANG Yi, LYU Yucui, et al. The research progress of aflatoxins biodegradation [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2016, 55(20): 5172-5176
- [11] Gao X, Xiao Z H, Liu M, et al. Dietary silymarin supplementation alleviates zearalenone-induced hepatotoxicity and reproductive toxicity in rats [J]. J Nutr, 2018, 148(8): 1209-1216
- [12] Cai G D, Sun K, Wang T, et al. Mechanism and effects of zearalenone on mouse T lymphocytes activation *in vitro* [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2018, 162: 208-217
- [13] 张俊楠,王金全,杨凡,等.饲料霉菌毒素生物降解研究进展[J].饲料工业,2019,40(21):51-58
ZHANG Junnan, WANG Jinqian, YANG Fan, et al. Research progress on biodegradation of feed mycotoxins [J]. Feed Industry Magazine, 2019, 40(21): 51-58
- [14] Wei Z L, Sun X L, Li Z J, et al. Highly sensitive

- de-oxynivalenol immunosensor based on a glassy carbon electrode modified with a fullerene/ferrocene/ionic liquid composite [J]. *Microchimica Acta*, 2011, 172(3/4): 365-371
- [15] Decker W J, Corby D G. Activated charcoal adsorbs aflatoxin B₁ [J]. *V et Hum Oxicol*, 1980, 22(6): 388-389
- [16] Edrington T S, Sarr A B, Kubena L F, et al. Hydrated sodium calcium aluminosilicate (HSCAS), acidic HSCAS, and activated charcoal reduce urinary excretion of aflatoxin M₁ in turkey poult. Lack of effect by activated charcoal on aflatoxicosis [J]. *Toxicol Lett*, 1996, 89(2): 115-122
- [17] 陈金定,刘玉兰,张振山,等.玉米油中黄曲霉毒素 B₁ 的吸附脱除效果研究[J].*中国油脂*,2016,41(2):78-81
CHEN Jinding, LIU Yulan, ZHANG Zhenshan, et al. Adsorption removal effect on aflatoxin B₁ from maize oil [J]. *China Oils and Fats*, 2016, 41(2): 78-81
- [18] 苏斌朝,王连生,单安山,等.霉菌毒素的危害及其吸附剂在饲料中的应用[J].*中国饲料*,2011,23:41-44
SU Binchao, WANG Liansheng, SHAN Anshan, et al. The harm of mycotoxin and the application of adsorbent in feed [J]. *China Feed*, 2011, 23: 41-44
- [19] Shetty P H, Jaspersen L. *Saccharomyces cerevisiae* and lactic acid bacteria as potential mycotoxin decontaminating agents [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2005, 17(2): 48-55
- [20] 王慧婷,毛劲,李培武,等.黄曲霉毒素绿色消减方法的研究进展[J].*食品安全质量检测学报*,2018,9(13):3346-3352
WANG Huiting, MAO Jing, LI Peiwu, et al. Reserch progress on green detoxification of aflatoxins [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2018, 9(13): 3346-3352
- [21] Shah N, Wu X R. Aflatoxin B₁ binding abilities of probiotic bacteria [J]. *Bioscience and Microflora*, 1999, 18(1): 43-48
- [22] 朱新贵,林捷.几种食品微生物降解黄曲霉毒素作用的研究[J].*食品科学*,2001,10:65-68
ZHU Xingui, LIN Jie. Study on aflatoxin degradation ability of some food micro-organisms [J]. *Food Science*, 2001, 10: 65-68
- [23] 钱潘攀,李红波,赵岩岩,等.双效型酵母细胞壁提取物及其对黄曲霉毒素 B₁ 吸附特性研究[J].*食品工业科技*,2017,38(15):25-29
QIAN Panpan, LI Hongbo, ZHAO Yanyan, et al. Double function yeast cell-wall extract and its capability of adsorbing aflatoxin B₁ [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(15): 25-29
- [24] Liew W P P, Nurul A Z, Than L T L, et al. The binding efficiency and interaction of *Lactobacillus casei* Shirota toward aflatoxin B₁ [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 1503
- [25] 赵萌,高婧,褚华硕,等.黄曲霉毒素 B₁ 的分子致毒机理及其微生物脱毒研究进展[J].*食品科学*,2019,40(11):235-245
ZHAO Meng, GAO Jing, CHU Huashuo, et al. Recent progress in research on toxicity mechanism and microbial detoxification of aflatoxin B₁ [J]. *Food Science*, 2019, 40(11): 235-245
- [26] 史莹华.新型吸附剂 AAN 对黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 的体外吸附研究[J].*中国农业科学*,2005,38(5):1069-1072
SHI Yinghua. *In vitro* adsorption of aflatoxin adsorbing nano-additive for aflatoxin B₁, B₂, G₁, G₂ [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005, 38(5): 1069-1072
- [27] N Masimango, J Remacle, J Ramaut. Elimination of aflatoxin B₁ by clays from contaminated substrates [J]. *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, 1979, 33: 137-147
- [28] 张春华,张森,黄蔚霞.花生油中黄曲霉毒素脱除技术研究[J].*中国油脂*,2014,7:62-64
ZHANG Chunhua, ZHANG Sen, HUANG Weixia. Removal of aflatoxin from peanut oil [J]. *China Oils and Fats*, 2014, 7: 62-64
- [29] 檀传艳,钟荣珍,谭支良.三种矿物添加剂在饲料工业中的研究进展[J].*饲料工业*,2009,20:8-12
TAN Chuanyan, ZHONG Rongzhen, TAN Zhiliang. Advance in three kinds of mineral additives in feed industry [J]. *Feed Industry*, 2009, 20: 8-12
- [30] Ahmed B S, Zargham K M, Ul H Z, et al. Comparative efficacy of bentonite clay, activated charcoal and *Trichosporon mycotoxinivorans* in regulating the feed-to-tissue transfer of mycotoxins [J]. *Journal of Agric Food Chem*, 2018, 98(3): 884-890
- [31] Huang L, Duan C, Zhao Y, et al. Reduction of aflatoxin B₁ toxicity by *Lactobacillus plantarum* C88: A potential probiotic strain isolated from Chinese traditional fermented food 'Tofu' [J]. *PLoS One*, 2017, 12(1): e0170109
- [32] 靳志强,王顺喜.微波、紫外线与臭氧组合技术对霉菌及其毒素的协同影响[J].*西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2018,46(4):147-154
JIN Zhiqiang, WANG Shunxi. Synergistic effects of microwave, ultraviolet and ozone combination on mold spores and aflatoxin [J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2018, 46(4): 147-154
- [33] 程飞飞,于阳辉,刘克起.饲料脱霉用膨润土提纯试验研究及性能分析[J].*非金属矿*,2021,44(4):22-25
CHENG Feifei, YU Yanghui, LIU Keqi. The purification test

- and performance analysis of bentonite for feed demolition [J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(4): 22-25
- [34] Mitchell N J, Xue K S, Lin S H, et al. Calcium montmorillonite clay reduces AFB₁ and FB₁ biomarkers in rats exposed to single and co-exposures of aflatoxin and fumonisin [J]. J Appl Toxicol, 2014, 34(7): 795
- [35] 张娜,韩筱玉,梁金生,等.非金属矿物材料脱霉性能评价方法研究进展[J].材料导报,2020,34(5):78-84
ZHANG Na, HAN Xiaoyu, LIANG Jinsheng, et al. Evaluation method of non-metallic mineral materials for mycotoxins removal: a review [J]. Materials Review, 2020, 34(5): 78-84
- [36] 王鸿禧.膨润土[M].北京:地质出版社,1980
WANG Hongxi. Bentonite [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1980
- [37] 祝启坤.膨润土在土木工程中的应用与机理[J].化工矿产地质,2003,25(2):99-102
ZHU Qikun. The application and mechanisms of bentonite in civil engineering [J]. Geology of Chemical Minerals, 2003, 25(2): 99-102
- [38] 产爽爽.插层剂 MA/GTA 的制备及对蒙脱土/SBR 复合材料阻燃性的影响[D].淮南:安徽理工大学,2019
CHAN Shuangshuang. Preparation of intercalant MA/GTA and its effect on flame retardancy of montmorillonite/SBR composites [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2019
- [39] Nien Y T, Liao Y H, Liao P C. Antibacterial activity of poloxamer-modified montmorillonite clay against *E. coli* [J]. Materials Letters, 2011, 65(19/20): 3092-3094
- [40] 王品,王海娟,牛国庆,等.不同钠盐改性蒙脱土的制备及表征[J].当代化工,2020,49(5):773-776
WANG Pin, WANG Haijuan, NIU Guoqing, et al. Preparation and characterization of different sodium salt modified montmorillonite [J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(5): 773-776
- [41] 齐德生.蒙脱石改性前后对 AFB₁ 和营养成分的吸附及对 AFB₁ 的脱毒效果[D].武汉:华中农业大学,2004
QI Dsheng. Adsorption of montmorillonite and modified montmorillonite for AFB₁ and some nutrients and their detoxification for AFB₁ in animals [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004
- [42] 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
- [43] 齐云霞,夏伦志,吴东,等.蒙脱石对黄曲霉毒素 B₁ 吸附机制的研究进展[J].安徽农业科学,2013,41(35):13606-13609
QI Yunxia, XIA Lunzhi, WU Dong, et al. Research progress of bonding mechanisms between aflatoxin B₁ and montmorillonite [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2013, 41(35): 13606-13609
- [44] Phillips T D, Sarr A B, Grant P G. Elective chemisorption and de-toxification of aflatoxins by phyllosilicate clay [J]. Nat Toxins, 1995, 3(4): 204-213
- [45] Grant P G, Phillips T D. Isothermal adsorption of aflatoxin B₁ on HSCAS clay [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(2): 599-605
- [46] Youjun Deng, Ana Luisa Barrientos Velázquez, Ferenc Billes, et al. Bonding mechanisms between aflatoxin B₁ and smectite [J]. Applied Clay Science, 2010, 50(1): 92-98
- [47] WANG G F, LIAN C, XI Y F, et al. Evaluation of nonionic surfactant modified montmorillonite as mycotoxins adsorbent for aflatoxin B₁ and zearalenone [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 518: 48-56
- [48] Harvey R B, Kubena L F, Elissalde M H, et al. Efficacy of zeolitic ore compounds on the toxicity of aflatoxin to growing broiler chickens [J]. Avian Diseases, 1993, 37 (1): 67-73
- [49] 李倩.新型阳离子聚合物/膨润土复合吸附材料的制备、表征及其吸附性能研究[D].济南:山东大学,2008
LI Qian. Formation and characteristics of cationic polymer/bentonite complex adsorbent and the study of its adsorption properties [D]. Jinan: Shandong University, 2008
- [50] 张立阳,刘帅,赵雪娇,等.不同吸附材料及改性处理对三种常见霉菌毒素脱毒效果研究[J].东北农业大学学报,2018, 49(9):20-28
ZHANG Liyang, LIU Shuai, ZHAO Xuejiao, et al. Study on detoxification effect of different adsorption materials and modification treatments to three mycotoxins [J]. Journal of Northeast Agriculture University, 2018, 49(9): 20-28
- [51] 殷传振.4 种霉菌毒素的吸附和降解效果研究[D].泰安:山东农业大学,2015
YIN Chuazhen. Study on the effect of adsorption and degradation of 4 kinds of mycotoxins [D]. Taian: Shandong Agriculture University, 2015
- [52] 姚志成,叶盛群,许家亮,等.改性蒙脱石对霉菌毒素体外吸附脱毒效果试验[J].山东畜牧兽医,2012,33(9):19-20
YAO Zhicheng, YE Shengqun, XU Jialiang, et al. *In vitro* adsorption and detoxification of mycotoxins by modified montmorillonite [J]. Shandong Journal of Animal Science and Veterinary Medicine, 2012, 33(9): 19-20

- [53] 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 Shengqun, CHEN Gang, HAN Xiushan. Influence of edible oils adsorption decolorant on the content of aflatoxin in vegetable oils [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(7): 25-27
- [54] 闫景辉, 李景梅, 王巍, 等. 膨润土化学提纯研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 8-9
YAN Jinhui, LI Jinmei, WANG Wei, et al. Study on chemical purification of bentonite [J]. Non-metallic Mines, 2002, 25(3): 8-9
- [55] 罗太安, 刘晓东. 广丰膨润土钠化改型研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 36-37
LUO Taian, LIU Xiaodong. Study on Na-conversion of bentonite from Guangfeng county, Jiangxi province [J]. Non-metallic Mines, 2004, 27(3): 36-37
- [56] 张金宁, 宋明玉, 陈昀, 等. 二醋酸/有机改性蒙脱土复合多孔纤维的制备及其染料吸附性能[J]. 化工新型材料, 2018, 9: 144-147
ZHANG Jinning, SONG Mingyu, CHEN Yun, et al. Fabrication of CA/O-MMT composite fiber with porous and its adsorption of dye [J]. New Chemical Materials, 2018, 9: 144-147
- [57] Mao J, Lv G, Zhou R. Effect of acid-treated and hexadecyltrimethylammonium bromide-modified montmorillonites on adsorption performance of mycotoxins [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(4): 4284-4293
- [58] 王磊, 郭军康, 刘甜, 等. 酸化膨润土对镉及多元体系重金属吸附性能的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(2): 23-29
WANG Lei, GUO Junkang, LIU Tian, et al. Effect of acidified bentonite on the adsorption performance of cadmium and heavy metals [J]. Journal of Shanxi University of Science & Technology, 2021, 39(2): 23-29
- [59] 黄贵秋, 颜曦明, 钟书明, 等. 酸活化蒙脱土催化乙二胺合成哌嗪和三乙烯二胺[J]. 石油化工, 2018, 47(12): 1338-1344
HUANG Guiqiu, YAN Ximing, ZHONG Shuming, et al. Synthesis of piperazine and triethylenediamine from ethylenediamine over acid activated montmorillonite catalyst [J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(12): 1338-1344
- [60] Zhao Y H, Wang Y J, Hao Q Q, et al. Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt [J]. Fuel Process Technol, 2015, 136: 87-95
- [61] 王晓娟, 夏睿, 邢磊. 载铜蒙脱石对3种常见霉菌毒素脱毒效果的研究[J]. 饲料研究, 2020, 43(2): 70-74
WANG Xiaojuan, XIA Rui, XING Lei. Study on the detoxification effect of copper bearing montmorillonite on three common mycotoxins [J]. Feed Research, 2020, 43(2): 70-74
- [62] 张亚坤, 王金荣, 赵银丽, 等. 改性蒙脱石对黄曲霉毒素 B₁ 和玉米赤霉烯酮的吸附研究[J]. 中国畜牧杂志, 2021, 57(1): 145-148
ZHANG Yakun, WANG Jinrong, ZHAO Yinli, et al. Adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone by modified montmorillonite [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2021, 57(1): 145-148
- [63] 张立阳, 赵雪娇, 刘帅, 等. 蒙脱石改性前后对3种常见霉菌毒素的吸附效果及结构表征[J]. 中国畜牧杂志, 2019, 55(3): 86-90
ZHANG Liyang, ZHAO Xuejiao, LIU Shuai, et al. Adsorption capacity to three common mycotoxins and structural characterization of montmorillonite before and after modification [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2019, 55(3): 86-90
- [64] 付桂珍, 龚文琪. 蒙脱石改性及其结构分析[J]. 武汉大学学报, 2008, 3: 83-86
FU Guizhen, GONG Wenqi. Organic modification and structural analysis of montmorillonite composites [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 3: 83-86
- [65] 王高锋. 双亲蒙脱石霉菌毒素吸附材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2019
WANG Gaofeng. Fabrication and performance study of amphiphilic montmorillonite mycotoxins adsorption materials [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2019
- [66] Lee J F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic cations contaminants by soils exchanged with organic cations [J]. Environmental Science and Technology, 1989, 23: 1365-1372
- [67] 肖蕾, 邵永, 吴云霞, 等. 蒙脱石改性研究及在饲料行业的应用前景展望[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4048-4053
XIAO Lei, SHAO Yong, WU Yunxia, et al. Research of modified montmorillonite and its application prospects in feed industry [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(12): 4048-4053
- [68] 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 B₁ 条件优化研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6): 139-145

- MA Wenwen, DIAO Enjie, LI Xiangyang, et al. Optimization of removing aflatoxin B₁ in peanut oil by modified montmorillonite [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(6): 139-145
- [69] 陈英,刘思曼,杨斌霸,等.十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱石的制备及构效关系研究[J].绵阳师范学院学报,2019,38(8):42-48
- CHEN Ying, LIU Siman, YANG Binba, et al. Study on preparation and structure-activity relationship of montmorillonite modified by OTAC [J]. Journal of Mianyang Teachers' College, 2019, 38(8): 42-48
- [70] 李俊翰,孙宁,马兰,等.改性蒙脱石对废水中 Cr⁶⁺的吸附性能研究[J].有色金属(冶炼部分),2018,12:63-68
- LI Junhan, SUN Ning, MA Lan, et al. Adsorption characteristics of modified montmorillonite on Cr⁶⁺ in wastewater [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018, 12: 63-68
- [71] Guo H M, Jing X Y, Zhang L L, et al. Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(16): 6951-6955
- [72] 冯猛,赵春贵,巩方玲,等.氨基硅烷偶联剂对蒙脱石的修饰改性研究[J].化学学报,2004,62(1):83-87
- FENG Meng, ZHAO Chungui, GONG Fangling, et al. Study on the modification of sodium montmorillonite with amino silanes [J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(1): 83-87
- [73] 刁亚南,朱连勤,陈甫,等.十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石的制备与表征及其体外吸附霉菌毒素的效果[J].动物营养学报,2020,32(11):5388-5396
- DIAO Yanan, ZHU Lianqin, CHEN Fu, et al. Preparation, characterization and adsorption to mycotoxin *in vitro* of organic modified montmorillonite [J]. Chinese Journal Of Animal Nutrition, 2020, 32(11): 5388-5396
- [74] Nones J, Nones J, Poli A, et al. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B1 and protect stem cells against cellular damage [J]. Colloids Surf B, 2016, 145: 555-561
- [75] 杨威,魏学鼎,雷芬芬,等.4种方法脱除花生油中黄曲霉毒素 B₁ 的研究[J].食品科学,2019,40(22):339-346
- YANG Wei, WEI Xueding, LEI Fenfen, et al. Comparative removal of aflatoxin B₁ from peanut oil by four different methods [J]. Food Science, 2019, 40(22): 339-346
- [76] 孙思远.蒙脱土有机改性及对花生油中黄曲霉毒素 B₁ 吸附研究[D].泰安:山东农业大学,2017
- SUN Siyuan. Organically modified of montmorillonite and its adsorption of aflatoxin B₁ in peanut oil [D]. Taian: Shandong Agriculture University, 2017

(上接第 314 页)

- [25] 金璐.茶树咖啡碱生物合成途径研究及其分子调控[D].合肥:安徽农业大学,2012
- JIN Lu. Study on caffeine pathway and molecular regulation in tea plant (*Camellia sinensis* (L.) O. Kunze) [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2012
- [26] WANG Xiaogang, WAN Xiaochun, HU Shuxia, et al. Study on the increase mechanism of the caffeine content during the fermentation of tea with microorganisms [J]. Food Chemistry, 2007, 107(3): 1086-1091
- [27] 黄浩,郑红发,赵熙,等.冠突散囊菌与茶叶生物碱共培养液态发酵体系的构建及特性[J].现代食品科技,2018,34(12): 34-39
- HUANG Hao, ZHENG Hongfa, ZHAO Xi, et al. Construction and characteristics of the liquid fermentation system co-cultured by *Eurotium cristatum* and alkaloids in tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(12): 34-39
- [28] 王亚丽,秦俊哲,黄亚亚,等.冠突散囊菌对茯砖茶品质形成的影响[J].食品与发酵工业,2018,44(4):194-197
- WANG Yali, QIN Junzhe, HUANG Yaya, et al. Effect of the quality of Fuzhuan brick tea fermented in *Eurotium cristatum* [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(4): 194-197
- [29] Mukherjee Gargi, Banerjee Rintu. Biosynthesis of tannase and gallic acid from tannin rich substrates by *Rhizopus lryzae* and *Aspergillus foetidus* [J]. Journal of Basic Microbiology, 2004, 44(1): 42-48
- [30] 吕海鹏,林智,谷记平,等.普洱茶中的没食子酸研究[J].茶叶科学,2007,2:104-110
- LYU Haipeng, LIN Zhi, GU Jiping, et al. Study on the gallic acid in Pu-erh tea [J]. Tea Science, 2007, 2: 104-110
- [31] Jeong Ae Heo, Kap Seong Choi, Wang Shangci, et al. Cold brew coffee: consumer acceptability and characterization using the check-all-that-apply (CATA) method [J]. Foods, 2019, 8(8): 344