

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250107001

引用格式: 耿春辉, 吴瞳, 申亚春, 等. 基于巯基化合物检测和去除展青霉素的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 9-16.

GENG CH, WU T, SHEN YC, *et al.* Research progress on the detection and removal of patulin based on thiol compounds [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 9-16. (in Chinese with English abstract).

基于巯基化合物检测和去除展青霉素的研究进展

耿春辉¹, 吴瞳^{2,3}, 申亚春², 耿明雪², 周文杰², 扈婧², 张兆志²,
邓健康^{2,3*}, 段培姿⁴, 崔婧¹

(1. 衡水市综合检验检测中心, 衡水 053000; 2. 衡水学院生命科学学院, 衡水 053000;
3. 淮阴工学院生命科学与食品工程学院, 淮安 223000; 4. 衡水市农业环境与农畜产品质量监督管理站, 衡水 053000)

摘要: 展青霉素是一种由青霉属和曲霉属等真菌产生的次级代谢产物, 广泛存在于水果及其制品中。因其具有多种毒性, 对食品安全构成严重威胁。巯基化合物的硫醇基团具有化学活性, 在展青霉素的检测和去除中表现出显著的作用。巯基化合物通过迈克尔加成反应与展青霉素的丙内酯环特异性结合, 显著降低展青霉素的毒性和含量。此外, 功能化的巯基材料如巯基修饰的纳米颗粒和气凝胶等, 展现了优异的吸附性能和分离效率, 为食品安全提供了高效、经济且环保的解决方案。本文综述了巯基化合物在展青霉素检测和去除等方面的研究进展及其作用机制, 以期为未来的食品安全研究与应用提供理论参考。

关键词: 巯基化合物; 展青霉素; 检测; 吸附; 分离

Research progress on the detection and removal of patulin based on thiol compounds

GENG Chun-Hui¹, WU Tong^{2,3}, SHEN Ya-Chun², GENG Ming-Xue², ZHOU Wen-Jie²,
HU Jing², ZHANG Zhao-Zhi², DENG Jian-Kang^{2,3*}, DUAN Pei-Zi⁴, CUI Jing¹

(1. Hengshui Comprehensive Inspection and Testing Center, Hengshui 053000, China; 2. College of Life Sciences, Hengshui University, Hengshui 053000, China; 3. College of Life Sciences and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223000, China; 4. Hengshui Agricultural Environment and Agricultural and Livestock Product Quality Supervision and Management Station, Hengshui 053000, China)

ABSTRACT: Patulin is a secondary metabolite produced by fungi such as *Penicillium* and *Aspergillus* species, widely present in fruits and their products. Due to its multiple toxicities, it poses a severe threat to food safety. The thiol group in sulfhydryl compounds exhibits chemical reactivity and demonstrates a significant role in the detection and removal of patulin. Through Michael addition reactions, thiol compounds specifically bind to the β -lactone ring of patulin, substantially reducing its toxicity and concentration. Furthermore, functionalized thiol materials, such as thiol-modified nanoparticles and aerogels, demonstrate excellent adsorption performance and separation efficiency,

收稿日期: 2025-01-07

基金项目: 河北省市场监督管理局科研计划项目(2024ZC03); 衡水学院校级重点项目(2023ZRZ02)

第一作者: 耿春辉(1978—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品药品检验检测。E-mail: gengchunhui0586@163.com

*通信作者: 邓健康(1989—), 男, 博士后, 副教授, 主要研究方向为纳米材料在食品安全中的应用。E-mail: dengjk1989@163.com

providing efficient, economical and environmentally friendly solutions for ensuring food safety. This paper reviewed the research progress and underlying mechanisms of thiol compounds in the detection and removal of patulin, aiming to provide theoretical references for future research and applications in food safety.

KEY WORDS: thiol compounds; patulin; detection; adsorption; separation

0 引言

展青霉素(patulin, PAT), 又称棒曲霉素, 主要是由青霉属(*Penicillium*)、曲霉属(*Aspergillus*)和丝衣霉属(*Byssoschlamys*)等真菌产生的次级代谢产物^[1], 主要存在于腐烂苹果、山楂及衍生制品中^[2-3]。研究表明, PAT 的毒理学作用包括致癌性、致畸性、胚胎毒性及免疫系统毒性, 摄入大量的 PAT 不仅能通过氧化应激损伤 DNA, 还可引发肝、肾和神经系统等疾病^[4-6]。因此, 控制和减少 PAT 污染已成为亟需解决的问题^[7]。各国及地区组织针对食品中 PAT 的限量制定了严格标准(表 1)^[8]。我国 GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》规定果汁中 PAT 的最高限量为 50 μg/kg, 而婴幼儿食品中不得超过 10 μg/kg。世界

卫生组织、欧盟、美国食品与药物管理局等制定的 PAT 限量标准处于同一水平。

为保障食品安全, 确保各类食品中 PAT 的浓度不超过限量标准, 亟需开发高效的检测和去除技术。巯基化合物(如谷胱甘肽和半胱氨酸)含有硫醇基团(-SH), 具有优异的还原性和反应活性^[9](图 1)。PAT 因其较强的亲电子性, 可与硫醇基团通过迈克尔加成反应生成 PAT-硫醇加合物^[10], 该加合物的毒性通常低于 PAT 本身^[11]。基于巯基化合物与 PAT 的特异性反应, 研究者们开发了一系列巯基化探针和吸附剂, 用于 PAT 检测/去除^[12-14]。本文旨在概述巯基化合物对 PAT 的检测、吸附、分离及降解等方面的研究进展, 以期为 PAT 风险评估、污染防控以及高效检测提供理论依据和参考。

表 1 各国及组织制定的食品中 PAT 限量标准

Table 1 Limits standard for PAT in food established by various countries and organizations

	中国	欧盟	世界卫生组织	联合国粮农组织	美国食品与药物管理局
苹果汁	≤ 50 μg/L	≤ 50 μg/L	≤ 50 μg/L		≤ 50 μg/L
苹果酒	≤ 50 μg/L	-	≤ 50 μg/L		-
苹果酱	-	≤ 25 ng/g	-	每日最大耐受摄入量值为 0.4 μg/kg BW	-
苹果制品	≤ 50 μg/L	-	≤ 25 ng/g		-
婴幼儿食品	≤ 10 ng/g	≤ 10 ng/g	≤ 10 ng/g		-

注:-表示未有相关内容。

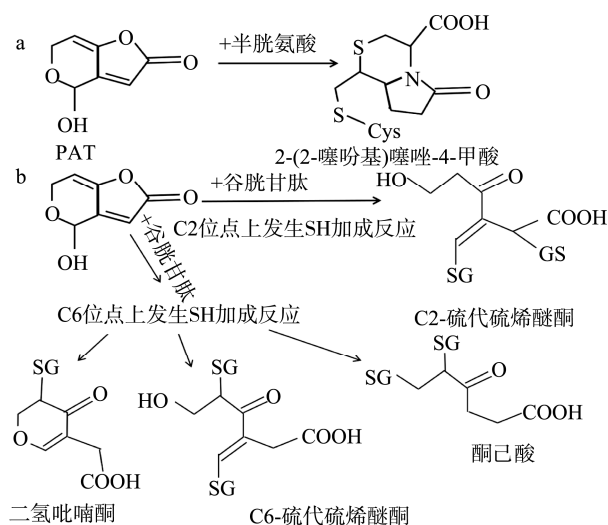


图 1 PAT 与半胱氨酸(a)、谷胱甘肽(b)的反应原理
Fig.1 Reaction mechanism of PAT with cysteine (a) and glutathione (b)

1 巯基功能化的 PAT 传感器

传统的 PAT 检测方法主要包括薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和免疫分析法(immunoassay, IA)等^[15-18]。以上方法虽然准确性高, 但检测仪器成本高、试剂/耗材消耗量大。巯基化合物功能化的生物传感器因其合成简单、廉价高效, 一定程度上克服了这些传统检测方法的不足。

近年来, 基于巯基化合物的传感器技术发展迅速。PAT 分子包含两个共轭不饱和双键, 表现出强亲电子性, 因此巯基能够与 PAT 分子中的 C-6 位点发生迈克尔加成反应, 促使 C-6=C-7 双键转移至 C-3=C-7 位置(图 2)^[12]。基于

巯基化合物的生物传感器通过巯基与 PAT 分子中的丙内酯环进行共价结合, 从而开发灵敏度高、操作简便的 PAT 检测方法。

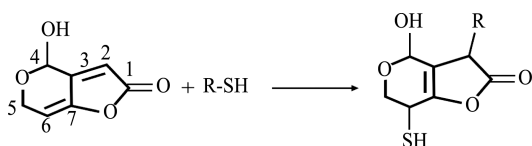


图 2 PAT 与巯基化合物(R-SH)生成加合物的反应示意图

Fig.2 Reaction schematic of PAT with sulfhydryl compounds (R-SH) forming adducts

1.1 小分子荧光传感器

荧光传感器是基于分子间相互作用, 将化学信息转换为荧光信号的变化(如荧光增强或猝灭、荧光特征峰的移动或荧光寿命变化等), 从而实现对目标物选择性识别的技术。在食品检测领域, 荧光探针的开发受到了越来越多的关注。LI 等^[19]开发了一种小分子荧光探针 FITC-Lys 用于果汁中 PAT 的可视化检测。该探针将赖氨酸基团引入到荧光素上, 当探针与 PAT 反应时会形成荧光素二聚体, 从而导致荧光猝灭。该荧光探针在苹果汁和梨汁中表现出良好的灵敏度, 最低检出限(limit of detection, LOD)分别为 8 ng/mL(荧光光谱法)和 12 ng/mL(荧光成像法), 回收率范围为 98.60%~103.80%。与传统检测方法相比, FITC-Lys 探针操作简单, 响应快速, 适用于复杂基质中 PAT 的灵敏检测。

1.2 巯基化纳米材料传感器

纳米材料(如金属纳米团簇、碳纳米管、石墨烯和量子点等)比表面积大, 识别元件负载密度高, 在荧光传感领域得到了广泛应用^[20-21]。巯基化合物与纳米材料表面形成共价键, 不仅可以改善纳米材料的表面性质, 还可将其他功能性分子(如聚乙二醇、环糊精等)引入到纳米材料表面, 提高其稳定性和生物相容性^[22], 这对确保其在复杂食品基质的准确检测至关重要。碳点(carbon dots, CDs)是一类尺寸小于 10 nm 的“零维”碳纳米材料, 具有优异的光致发光性能、光稳定性以及易于功能化修饰等优点^[23]。LIU 等^[12]采用水热合成的 CDs 与 L-半胱氨酸酰胺化反应制备了巯基功能化氮掺杂碳点(sulfhydryl-functionalized nitrogen-doped carbon dots, SH-NCDs), 建立一种以 SH-NCDs 为探针的新型荧光传感器, NCDs 表面修饰的巯基可作为特异性识别位点捕获 PAT。PAT 与 SH-NCDs 表面的-SH 发生加成反应导致荧光信号增强。该传感器成功应用于苹果汁和葡萄汁中 PAT 的检测, 该方法在 0.1~400 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, LOD

低至 0.053 ng/mL。相比传统的检测方法, 该方法更加简单、快速和经济。

1.3 硫醇封端脂质体荧光传感器

硫醇修饰的脂质体在 PAT 的检测中也展现了良好的应用前景。NIE 等^[24]通过薄膜分散法制备了一种封装香豆素-6 的硫醇封端脂质体(CM6@Lip-SH), 构建了一种新型荧光传感器。通过硫醇基团特异性识别 PAT, 并结合磁性 NH₂-Au@Fe₃O₄ 纳米颗粒实现分离, 有效消除了其他霉菌毒素和金属离子的背景干扰, LOD 低至 0.033 ng/mL。通过在苹果汁和葡萄汁中的检测结果表明, 该传感器具有高灵敏度和选择性, 为现场快速检测 PAT 提供了一种新的方法。

1.4 巯基化适配体传感器

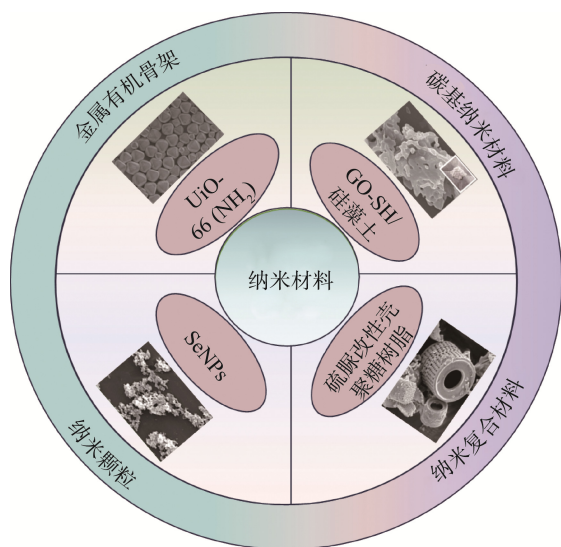
巯基化合物不仅能用于识别 PAT, 还可以用于增强传感信号, 或是作为信号分子的连接器件。巯基修饰的适配体因其与金属表面的强结合能力, 常作为生物化学传感器构建中的关键元件。巯基通过与金属纳米材料表面形成 Au-S 或 Ag-S 共价键, 可实现优异的固定效果。这种化学键合不仅增强了传感器的稳定性, 还间接提升了其导电性能, 从而提高传感器的灵敏度和稳定性^[25-26]。例如, XUE 等^[27]开发了一种基于 4-巯基苯甲酸(4-mercaptobenzoic acid, 4-MBA)的表面增强拉曼光谱(surface enhanced raman scattering, SERS)适配体传感器, 该传感器以 4-MBA 的巯基通过 Ag-S 键与 Au@Ag 纳米颗粒结合作为信号分子, 并通过适配体与 PAT 的特异性结合, 实现 PAT 的高灵敏检测 (LOD 为 0.46 ng/mL), 该方法选择性好、响应快速及稳定性高, 为高效检测水果和果汁中的 PAT 提供了一种新的可靠方法。近年来, 巯基修饰适配体广泛应用于各种小分子及有害物质的检测, 尤其在真菌毒素中, 展示了高效、灵敏和特异的 PAT 识别检测能力。如采用巯基修饰的适配体固定于电极表面, 通过 PAT 诱导适配体构象变化引发电流变化, 实现信号的“开-关”转换^[28], 同时该方法具有良好的选择性和灵敏度(LOD 为 3.56 ng/mL), 并可用于苹果汁中 PAT 的检测, 为食品安全检测中 PAT 的快速定量分析提供了新的解决方案。

2 巯基化合物用于 PAT 的吸附

吸附是去除 PAT 的重要手段之一。传统的吸附方法主要以活性炭和大孔树脂为主^[29], 但其对 PAT 的吸附效率较低。巯基化纳米材料用于 PAT 吸附的主要类型及其结构示意图如图 3 所示。巯基化吸附剂通过迈克尔加成反应与 PAT 的活性位点结合, 提高了吸附效率和选择性。巯基化纳米材料作为一类重要的巯基化吸附剂, 其结构多样且对 PAT 的吸附能力提升显著。不同巯基化合物对 PAT 的吸附能力和去除效率也存在差异^[30]。

2.1 巯基功能化分离膜用于吸附 PAT

膜分离技术具有高效、环保和操作简单等特点。传统的分离膜对微污染物的去除主要基于尺寸排除效应和电荷效应,但对于有机微污染物和有毒重金属离子的去除效果有限^[31]。因此,研究者们利用具有吸附功能的聚合物对膜进行表面功能化改性,以提高膜对微污染物的吸附能力^[32]。



注: 氧化石墨烯(graphene oxide, GO); 硒纳米颗粒(selenium nanoparticles, SeNPs)。

图3 巯基化纳米材料用于PAT吸附的主要类型及其结构示意图
Fig.3 Main types and structural schematic of
sulfhydryl-functionalized nanomaterials used for PAT adsorption

聚多巴胺(polydopamine, PDA)是一种具有生物黏附性的材料,可作为多功能反应平台。PDA涂层可以通过迈克尔加成反应与含有巯基的功能分子结合^[33]。利用PDA改性的尼龙膜,通过聚乙烯亚胺接枝巯基化修饰,使膜表面实现巯基功能化,增加了膜表面发生巯基化反应的位点,从而提高对PAT的吸附能力。该膜对PAT的吸附量可达1245.11 $\mu\text{g/g}$,去除率为98.87%^[34]。研究表明,在水溶液中,小分子的胺和巯基可以通过点击反应偶联在一起,然后通过化学触发解点击反应再还原成原始的胺和巯基^[35]。在一定条件下,可用巯基将PAT从膜表面置换下来,通过酰胺化反应使膜表面再次巯基化。经过吸附-脱附循环后,巯基化分离膜对PAT的去除率未见显著降低^[36]。

细菌纤维素凝胶膜(bacterial cellulose gel membrane, BCMs)具有良好的生物相容性和广泛的来源^[37]。LIANG等^[32]利用3-巯基丙基三乙氧基硅烷对细菌纤维素凝胶膜进行巯基官能团化修饰,制备了巯基改性细菌纤维素凝胶膜(BCM-SH)。其吸附原理是利用表面的活性巯基与PAT分子中的羰基发生反应,从而实现了对PAT的吸附。巯基与PAT的共价结合提高了BCM-SH在苹果汁中的吸附性能,BCM-SH在苹果汁中的最大吸附量为(498.78 \pm 35.94) $\mu\text{g/g}$,比未改性的膜提高了125倍,且吸附能力稳定。巯基与PAT

的共价结合提高了BCM-SH在苹果汁中的吸附性能,主要以单层化学吸附为主。且BCM-SH易于从苹果汁中分离,对果汁品质无明显影响^[32]。BCM-SH具有操作简便、吸附能力强、吸附速率快、生物相容性好和可生物降解等优点,是一种高效的PAT吸附材料,在食品工业领域具有广泛的应用前景。BCM-SH吸附性能受到多种因素的影响,如温度、pH、膜材料和PAT浓度等。在酸性水溶液和苹果汁中,吸附效率随温度升高而增加;在pH 3~6范围内,吸附容量随pH升高而增加,当pH为5时,BCM-SH的吸附容量最高,pH过低时, H^+ 与PAT竞争吸附位点,吸附能力降低;pH升高时,硫醇基去质子化程度增加,与PAT的静电吸引力增强,吸附能力提高;膜材料的表面官能团(如硫醇基)和结构特性直接影响吸附性能,硫醇基修饰的BCM吸附能力显著提高。通过综合优化这些条件,可以显著提高BCM-SH对PAT的吸附性能,使其在实际应用中表现出更高的吸附效率和稳定性。

2.2 巯基化纳米材料吸附PAT

纳米材料具有优异的化学稳定性和热稳定性,与传统吸附剂相比,具有比表面积大、孔径可调节和吸附效率高优势。巯基化纳米材料中的巯基具有很强的反应活性,可与PAT发生反应,实现高效吸附。

2.2.1 巯基化金属有机框架吸附剂

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类新型结晶多孔材料,具有极高的比表面积、可调孔径和灵活的功能化特性^[38]。LIU等^[39]开发了一种新型的半胱氨酸功能化金属有机框架吸附剂[UiO-66(NH_2)@Au-Cys],用于去除苹果汁中的PAT。该吸附剂表面含有丰富的巯基、氨基和羧基功能团,通过化学吸附与PAT分子中的羟基和羰基作用,研究表明,此吸附过程符合伪二级动力学模型和Freundlich等温线模型,且吸附过程为自发、吸热反应。在pH为5、吸附时间为200 min的条件下,对PAT的最大吸附量为4.38 $\mu\text{g/mg}$,与微生物吸附剂相比该吸附剂对PAT的吸附量和吸附时间都显著提高,这是因为其表面丰富的活性位点加快了其吸附速率。应用于吸附苹果中的PAT,吸附率为87%,在苹果汁中的残留量为0.12 $\mu\text{g/mL}$,经其处理后苹果汁品质无不良变化。UiO-66(NH_2)@Au-Cys纳米吸附剂具有吸附位点丰富、效率高、稳定性好和生物安全性高等优点,展示出良好的应用前景。

2.2.2 巯基化纳米复合材料

硅藻土是一种环境友好型吸附剂,具有丰富的多孔结构,为吸附提供了坚实的表面^[40]。GO纳米片是一种碳基纳米材料,具有丰富的活性位点、低成本和高吸附能力等优点^[41]。通过制备巯基功能化氧化石墨烯(GO-SH)修饰硅藻土的复合材料,用于高效去除苹果汁中的PAT。GO-SH提供了丰富的羟基、羧基和巯基活性位点,能够与PAT分子中的羰基和羟基形成稳定的化学键结合,显著提

升了吸附性能^[42]。研究表明, GO-SH/硅藻土的最大吸附容量达到 10.68 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 在 4 h 内可去除超过 90% 的 PAT, 且对苹果汁品质无显著影响。吸附过程包括物理吸附和化学吸附, 其吸附机制为具有亲电子性的 PAT 与巯基发生共价结合。该吸附剂为一次性使用, pH 对去除效率影响不大。

壳聚糖是一种新型纳米复合材料, 含有大量的氨基和羟基, 具有生物活性、生物相容性、安全无毒、化学稳定性和微生物降解性等优良性能^[43]。通过硫脲改性壳聚糖树脂引入了大量巯基, 可以显著增强树脂与 PAT 中羰基和羟基的相互作用, 提高吸附效果。在低温、酸性条件下, 该树脂对 PAT 具有较高的吸附容量(最大可达 626.4 $\mu\text{g}/\text{g}$), 且对果汁的营养和香气成分影响较小。吸附过程符合伪二级动力学模型^[10]。将壳聚糖/L-半胱氨酸交联的新型 SeNPs 用于吸附苹果汁中的 PAT。其吸附机制是 PAT 可附着在 Se-壳聚糖/半胱氨酸纳米粒子的-SH、-OH 和-NH 基团上, 实现 PAT 的有效吸附。在模拟果汁中加入 5 mg 的 SeNPs 作用 150 min, 可吸附去除 98% 以上的 PAT^[44]。

结合近年来采用多相结构实现吸附-光催化偶联的机制, QIU 等^[45]制备了一种新型复合气凝胶材料, 魔芋葡甘露聚糖(konjac glucomannan, KG)固定巯基改性的石墨化氮化碳(graphitic carbon nitride, $\text{g-C}_3\text{N}_4$)。制备的复合气凝胶 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-SH@KG}$, 采用“暗吸收(在食物中)-光再生(在水中)”的方法实现了苹果汁中 PAT 的高效去除和材料的重复利用。 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-SH@KG}$ 对 PAT 表现出良好的吸附能力, 吸附容量达到 1.10 mg/g , 显著高于未改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 同时在苹果汁中也表现出良好的 PAT 去除能力, 吸附容量达到 0.93 mg/g , 3 次吸附-再生循环后仍保持了 81% 的初始吸附能力, 并且吸附处理对苹果汁的品质参数(如可溶性固形物、还原糖、色泽等)没有显著影响。且可见光照射下可以高效再生, 4 h 内-SH 含量恢复到较高水平。鉴于传统酵母吸附剂难以分离的问题, QIU 等^[46]研究了一种新型的吸附剂硫醇功能化失活酵母(thiol-functionalized yeast, Y-SH)嵌入琼脂气凝胶(Y-SH@Agar), 用于高效去除苹果汁中的 PAT。Y-SH(GI)@Agar-10 在苹果汁中对 PAT 的吸附容量是未修饰酵母的 120 倍, 对果汁质量参数无显著影响。且此吸附剂对细胞无毒性, 即使在 5 倍使用浓度下, 细胞活力仍高于 95%。证明了该吸附剂在果汁中的应用潜力和生物安全性, 不仅为苹果汁中 PAT 的去除提供了一种新方法, 也为其他污染物的去除提供了新的思路。

巯基化纳米材料在 PAT 吸附领域展现出显著优势, 不仅吸附效率高, 且对果汁品质影响较小, 为果汁中 PAT 的去除提供了高效、环保的新思路。

2.3 巯基化合物对 PAT 的分离

巯基化合物在 PAT 的分离中发挥重要作用, 可与 PAT 分子发生特异性相互作用, 实现高效去除。磁性纳米颗粒由于具有高饱和磁化强度、低毒性、易于合成以及易于分

离和回收等优点, 广泛用作吸附剂^[47]。其中, 巯基封端的磁性氧化铁珠表面携带巯基基团, 能够与溶液中的 PAT 分子丙内酯基团发生反应, 从而实现吸附^[13]。在短时间与磁珠接触后, 即可达到高去除率; 使用 1.5 mg 磁珠孵育 2 h, 在中性和碱性水溶液中的 PAT 去除率达 99%。此外, 分离过程中 PAT 的稳定性与磁珠表面活性基团未发生明显变化, 去除效率受温度影响小。该方法去除苹果汁 PAT 时, 去除效率可达 71.25%, 且对苹果汁的颜色、澄清度和总糖等品质无负面影响。并且, 该吸附剂可以多次重复使用, 4 次循环后吸附能力仍无显著降低^[13]。

GO 纳米片因其丰富的活性位点、低成本和高吸附能力而受到广泛关注, 而气凝胶则以其孔道丰富、比表面积大及易于分离的特点在吸附领域占据重要地位^[41,48]。掺杂 GO-SH 的气凝胶结合了二者优势, 其三维多孔网络结构与功能基团(如-COOH、-NH₂、-SH)协同, 可实现对 PAT 的高效吸附, 最大吸附容量达 24.75 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。该材料在复杂果汁体系中表现出优异的机械强度和分离便捷性, 避免了残留风险^[49]。相比传统吸附剂, GO-SH 气凝胶提供了一种高效、经济且环保的 PAT 去除方案。除此以外, YAN 等^[50]通过将半胱氨酸与猪胰脂肪酶(porcine pancreatic lipase, PPL)共同固定在层状介孔金属有机框架(hierarchical mesoporous zirconium metal-organic framework, HMMOF)气凝胶上, 显著提高了 PAT 的去除效率。半胱氨酸的巯基能够与 PAT 分子形成氢键和静电相互作用, 增强了对 PAT 的吸附能力。此外, PPL 的加入通过催化降解 PAT 的内酯环, 减低了 PAT 的毒性且提高了其去除效率。该气凝胶在干扰物质存在下仍具有较高的 PAT 去除能力, 在 20 mL 酸性缓冲液、市售苹果汁和鲜榨苹果汁的条件下的平均 PAT 去除率分别为 76.1%、63.4% 和 60.7%。CMC@HMMOF-Cys/PPL 气凝胶极易与 PAT 反应, 无需复杂和耗时的程序。其降解产物和解毒产物安全无毒, 对苹果汁质量无显著影响, 在苹果汁中去除 PAT 方面具有巨大潜力。

硫脲(thiourea)和聚半乳糖醛酸(polygalacturonic acid, PGA)结合形成新型纳米复合材料(thiourea-polygalacturonic acid, TPGA)。TPGA 中的-SH、-NH₂、-COOH 和-OH 等功能基团通过氢键和静电相互作用有效吸附 PAT。TPGA (T₁P₂)(硫脲和聚半乳糖醛酸的比例为 1:2)对 PAT 的去除效果最佳, 表明 PGA 比单一硫脲的吸附能力更强。该吸附过程符合伪一级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线模型, 表明去除 PAT 是通过物理吸附与化学吸附的复合作用。TPGA 纳米复合材料能够从苹果汁中高效去除 PAT, 去除效率达到 91.35%, 具有广泛的应用潜力^[51]。

巯基化合物在 PAT 的分离与去除中应用广泛(表 2), 并且展现了良好的应用前景。未来, 需要进一步优化巯基化合物的结构设计与功能化机制, 并探索其在复杂食品体系中的规模化和低成本推广技术。

表 2 巯基功能化材料在 PAT 检测与吸附中的应用
Table 2 Applications of thiol-functionalized materials in PAT detection and adsorption

类型	名称	特性	用途	参考文献
纳米材料	SH-NCDs	简单快速、经济节约、荧光信号强、高灵敏度	检测	[12]
	巯基封端的磁性氧化铁珠	低毒性、易于分离和回收、高去除率	吸附	[13]
	CM6@Lip-SH	有效消除其他霉菌毒素和金属离子的背景干扰、高灵敏度和高选择性	检测	[24]
	4-MBA 的 SERS 适配体传感器	选择性好、相应快速、稳定性高	检测	[27]
	UiO-66(NH ₂)@Au-Cys	吸附位点丰富、效率高、稳定性高、生物安全性高	吸附	[39]
	GO-SH 修饰硅藻土	低成本、高吸附能力、环保	吸附	[42]
	SeNPs	高效、环保、吸附效率高	吸附	[44]
分离膜	TPGA	去除效率高、吸附能力强	吸附	[51]
	巯基化 PDA 改性的尼龙膜	环保、吸附能力强	吸附	[32]
	BCM-SH	操作简便、吸附能力强、良好的生物相容性和生物可降解性	吸附	[34]
气凝胶	g-C ₃ N ₄ -SH@KG	吸附能力强、可高效再生	吸附	[45]
	Y-SH@Agar	吸附能力强、生物安全性高	吸附	[46]
	掺杂巯基化石墨烯氧化物的气凝胶	高效、经济、便于分离、环保	分离	[49]
	半胱氨酸与猪胰脂肪酶共同固定在 HMMOF 的气凝胶	去除效率高、制作简洁	分离	[50]

3 巯基化合物用于 PAT 降解

近年来, 多项研究发现了巯基化合物可以用于 PAT 降解, 并提出了潜在的作用机制和进一步的优化策略。

巯基化合物可通过与 PAT 分子中的活性双键发生加成反应, 生成稳定的非毒性产物。CIEGLER 等^[52]通过巯基化合物与 PAT 的反应条件与特性, 指出巯基化合物用于 PAT 降解的反应机制主要涉及 PAT 的不饱和内酯与巯基化合物的巯基发生迈克尔加成反应, 生成复杂的加合物, 从而减弱 PAT 的毒性。在高温和强酸性条件下, 巯基化合物与 PAT 的反应速率显著提高。例如, MA 等^[53]研究了不同环境因素对半胱氨酸降解 PAT 的影响, 发现 pH 和反应温度是关键影响因素。在强酸性条件(pH<3)下, PAT 分子更易受到巯基攻击, 形成稳定的降解产物。此外, 进一步的热辅助实验揭示了酸性和高温协同促进 PAT 降解的作用机制^[54], 发现热作用不仅能加速半胱氨酸与 PAT 之间的加成反应, 还可通过环内酯开环、脱羧和酯化等多重化学过程生成一系列降解产物, 从而显著降低 PAT 的稳定性和毒性。

巯基化合物与其他物理或生物降解技术结合使用, 也是未来研究的趋势之一。例如, RODRÍGUEZ-BENCOMO 等^[55]提出了一种高效降解苹果汁中 PAT 的方法, 通过在苹果汁中添加谷胱甘肽(glutathione, GSH)和亚铁离子(Fe²⁺)并结合脉冲光技术, 使 GSH 与 PAT 发生化学反应, Fe²⁺则作为催化剂, 形成毒性较低的 GSH-PAT 共轭

物。脉冲光处理进一步激活了 GSH 与 PAT 之间的反应, 从而显著提高了降解效率。在最佳条件下(GSH 浓度 125 mg/L, Fe²⁺浓度 2 mg/L, 液体层厚度 0.33 cm, 脉冲光脉冲次数 30 次), PAT 的降解率可达 98.5%。即使在较低的 GSH/Fe²⁺摩尔比(如 0.5)下, 降解率也能达到 94%。这种方法有效降低了苹果汁中 PAT 的含量, 还生成了相对低毒的降解产物, 提升了苹果汁的安全性。此外, 酵母发酵过程中谷胱甘肽可与 PAT 发生反应, 并发现发酵过程中形成的谷胱甘肽-PAT 结合物是 PAT 浓度降低的重要原因^[56]。DIAO 等^[54]基于液相色谱四极杆飞行时间质谱法(liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC-Q-TOF-MS)对 PAT 降解产物进行分析, 在分子水平上初步阐明了巯基化合物与 PAT 的反应机制, 在高温(120 °C)和强酸性条件(pH 3.5)下, 半胱氨酸的巯基与 PAT 的 C2-C3 双键发生迈克尔加成反应, 形成 PAT-半胱氨酸加合物, 随后通过一系列反应进一步降解为多种产物, PAT 的功能基团(如内酯环、双键和羟基)被破坏, 所以降解产物的毒性显著低于 PAT 本身。在没有半胱氨酸的情况下, PAT 在 120 °C 下加热处理 30~90 min, 仅能减少 19.19%~38.43%。在半胱氨酸存在的情况下, PAT 的降解率超过 99.9%, 表明半胱氨酸显著促进了 PAT 的降解。这些研究为进一步优化降解条件和开发新型巯基化合物奠定了基础。

4 结束语

PAT 作为由霉菌产生的次级代谢产物, 因其多种毒性而成为食品安全领域的重大挑战。巯基化合物凭借其独特

的化学活性, 在 PAT 的检测、吸附、分离和降解中展现出显著优势和广阔应用潜力。通过迈克尔加成反应, 巯基化合物与 PAT 的丙内酯环特异性结合, 形成毒性较低的加合物, 从而显著提升检测灵敏度和去除效率。功能化的巯基材料(如纳米颗粒、气凝胶、磁性颗粒和改性分离膜)通过优化结构设计和表面功能化, 进一步实现了 PAT 的高效检测与去除, 为食品安全提供了创新解决方案。

然而, 巯基化合物在实际应用中仍面临若干挑战。首先, 在复杂食品基质中仍可能受到其他霉菌毒素或金属离子的干扰, 导致检测灵敏度和准确性下降。其次, 在吸附和分离方面, 巯基化材料的再生性能有限, 增加了成本和环境负担。最后, 巯基化合物-PAT-加合物的长期稳定性及潜在毒性仍需进一步评估, 尤其是在高温或酸性条件下可能产生的副产物, 可能会引发新的安全隐患。

未来研究重点关注: 开发具有更高选择性和抗干扰能力的巯基化探针; 针对吸附材料的再生问题, 重点研究其可重复利用性和经济性, 同时优化工艺参数以减少对环境条件依赖; 结合光催化、酶催化等技术与巯基化合物的协同作用, 有望进一步提升 PAT 的降解效率, 并生成更安全的降解产物。

综上所述, 巯基化合物及其功能化材料在 PAT 检测与去除领域展现出巨大潜力, 有望为应对 PAT 污染提供有力支持。

参考文献

- [1] ZHENG X, WEI W, ZHOU W, *et al.* Prevention and detoxification of patulin in apple and its products: A review [J]. *Food Research International*, 2021, 140: 110034.
- [2] 于美贞. 水果及其制品中展青霉素的调查分析及食品安全影响因素的研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
YU MZ. Investigation and analysis of patulin in fruits and their products and research on influencing factors of food safety [D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [3] TANGNI EK, MASQUELIER J, VAN-HOECK E. Analysis of patulin in apple products marketed in belgium: Intra-laboratory validation study and occurrence [J]. *Toxins*, 2023, 15(6): 368.
- [4] PARAMASTUTI R, PUDJI-RAHAYU W, NURJANAH S. Patulin-producing mold, toxicological, biosynthesis, and molecular detection of patulin [J]. *Advances in Food Science, Sustainable Agriculture, and Agroindustrial Engineering*, 2021, 4(2): 93–109.
- [5] ZHANG B, HUANG C, XU D, *et al.* Patulin induces ROS-dependent cardiac cell toxicity by inducing DNA damage and activating endoplasmic reticulum stress apoptotic pathway [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 269: 115784.
- [6] 王亚楠, 王志青, 祖琳, 等. 食品中展青霉素的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(18): 7410–7416.
WANG YN, WANG ZQ, ZHU L, *et al.* Research progress of patulin in food [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(18): 7410–7416.
- [7] WEI C, YU L, QIAO N, *et al.* Progress in the distribution, toxicity, control, and detoxification of patulin: A review [J]. *Toxicon*, 2020, 184: 83–93.
- [8] DENG J, HU J, ZHAO J, *et al.* A novel ratiometric fluorescent aptasensor accurately detects patulin contamination in fruits and fruits products [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(2): 103569.
- [9] 胡倩珏, 乔楠楠, 于雷雷, 等. 扩展青霉和展青霉素的生物防治研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(21): 292–298.
HU QJ, QIAO NZ, YU LL, *et al.* Recent progress on the biological control of *Penicillium expansum* and patulin [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(21): 292–298.
- [10] 李杨. 硫脲改性壳聚糖树脂对展青霉素的脱除作用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
LI Y. Removal of patulin by using thiourea modified chitosan beads [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [11] KIM HM, CHOI HY, CHO GH, *et al.* Natural thiols, but not thioethers, attenuate patulin-induced endoplasmic reticulum stress in HepG2 cells [J]. *Toxins*, 2021, 13(10): 727.
- [12] LIU K, GUO Y, YU H, *et al.* Sulfhydryl-functionalized carbon dots as effective probes for fluorescence enhancement detection of patulin [J]. *Food Chemistry*, 2023, 420: 136037.
- [13] 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.
- [14] DIAO E, MA K, QIAN S, *et al.* Removal of patulin by thiol-compounds: A review [J]. *Toxicon*, 2022, 205: 31–37.
- [15] HENNINGER C, DOLL S, SPANGENBERG B. An improved patulin determination in apple juice using HPTLC in combination with a DAD-scanner, a 16-bit camera and a 48-bit flatbed scanner [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2021, 44(7-8): 343–349.
- [16] SADOK I, KRZYSZCZAK-TURCZYN A, SZMAGARA A, *et al.* Honey analysis in terms of nicotine, patulin and other mycotoxins contamination by UHPLC-ESI-MS/MS-method development and validation [J]. *Food Research International*, 2023, 172: 113184.
- [17] XIAO H, FU S. A sensitive gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of patulin in apple juice [J]. *Journal of AOAC International*, 2012, 95(6): 1709–1712.
- [18] 袁敏煊, 吴泓靓, 游丹阳, 等. 展青霉素免疫学检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 207–214.
YUAN MX, WU HL, YOU DY, *et al.* Advances in immunoassay of patulin [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(3): 207–214.
- [19] LI R, SHE Z, ZENG F, *et al.* Visualization detection of mycotoxin patulin in fruit juices by a small-molecule fluorescent probe [J]. *Analyst*, 2023, 148(21): 5416–5421.
- [20] PANG H, LI H, ZHANG W, *et al.* Fullerene quantum dots-based highly sensitive fluorescence aptasensor for patulin in apple juice [J]. *Toxins*, 2022, 14(4): 272.
- [21] CHEN H, ZHANG L, HU Y, *et al.* Nanomaterials as optical sensors for application in rapid detection of food contaminants, quality and authenticity [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129135.
- [22] WANG J, YAO J, SUN N, *et al.* Facile synthesis of thiol-polyethylene glycol functionalized magnetic titania nanomaterials for highly efficient enrichment of N-linked glycopeptides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1512: 1–8.
- [23] SUN Q, LI Z, LIU N, *et al.* Development of a novel fluorescent aptasensor based on the interaction between hexagonal β -Co(OH)₂ nanoplates and nitrogen-doped carbon dots for ultrasensitive detection of patulin [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1278: 341710.
- [24] NIE D, GUO D, HUANG Q, *et al.* A novel insight into fluorescent sensor for patulin detection using thiol-terminated liposomes with encapsulated coumarin-6 as signal probe [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 345: 130366.
- [25] KAMRA T, CHAUDHARY S, XU C, *et al.* Covalent immobilization of molecularly imprinted polymer nanoparticles on a gold surface using

- carbodiimide coupling for chemical sensing [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 1–8.
- [26] SPAMPINATO V, PARRACINO MA, LA-SPINA R, *et al.* Surface analysis of gold nanoparticles functionalized with thiol-modified glucose SAMs for biosensor applications [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2016, 4: 8.
- [27] XUE S, YIN L, GAO S, *et al.* A film-like SERS aptasensor for sensitive detection of patulin based on GO@Au nanosheets [J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138364.
- [28] KÜÇÜK N, KAYA Ş, ŞAHIN S, *et al.* Structural switching aptamer-based electrochemical sensor for mycotoxin patulin detection [J]. *Toxicon*, 2024, 239: 107583.
- [29] 刘满顺. 展青霉素高效吸附剂的设计合成及其性能评价[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
LIU MS. Design and synthesis of high-effective adsorbents for patulin removal and performance evaluation [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021.
- [30] 王玲. 热灭活乳酸菌细胞吸附展青霉素机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
WANG L. The mechanism of adsorbing patulin by heat-inactivated lactic acid bacteria cells [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016.
- [31] 刘兰芳. 巯基功能化分离膜的制备及其在展青霉素去除中的应用[D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
LIU LF. Preparation of thiol-functionalized separation membranes and Their application in the removal of patulin [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [32] LIANG J, HE Q, ZHAO Y, *et al.* Synthesis of sulfhydryl modified bacterial cellulose gel membrane and its application in adsorption of patulin from apple juice [J]. *LWT*, 2022, 158: 113159.
- [33] CAPOZZI LC, MEHMOOD FM, GIAGNORIO M, *et al.* Ultrafiltration membranes functionalized with polydopamine with enhanced contaminant removal by adsorption [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(5): 1600481.
- [34] 刘兰芳, 罗建泉, 万印华, 等. 巯基功能化分离膜的制备与应用[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 14–21.
LIU LF, LUO JQ, WAN YH, *et al.* Preparation and application of thiolfunctionalized membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(3): 14–21.
- [35] MUTHUMAREESWARAN MR, AGARWAL GP. Feed concentration and pH effect on arsenate and phosphate rejection via polyacrylonitrile ultrafiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 11–19.
- [36] LIU L, LUO J, WAN Y, *et al.* Mussel-inspired membrane adsorber with thiol ligand for patulin removal: Adsorption and regeneration behaviors [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(6): 1800790.
- [37] BRASSOLATTI P, KIDO HW, BOSSINI PS, *et al.* Bacterial cellulose membrane used as biological dressings on third-degree burns in rats [J]. *Bio-medical materials and engineering*, 2018, 29(1): 29–42.
- [38] JIAO L, SEOW JYR, SKINNER WS, *et al.* Metal-organic frameworks: Structures and functional applications [J]. *Materials Today*, 2019, 27: 43–68.
- [39] LIU M, WANG J, YANG Q, *et al.* Patulin removal from apple juice using a novel cysteine-functionalized metal-organic framework adsorbent [J]. *Food Chemistry*, 2019, 270: 1–9.
- [40] SONG X, CHAI Z, ZHU Y, *et al.* Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 219: 316–327.
- [41] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. *化学学报*, 2016, 74(10): 789–799.
HUANG GJ, CHEN ZG, LI MD, *et al.* Surface functional modification of graphene and graphene oxide [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(10): 789–799.
- [42] LIU M, WANG J, WANG X, *et al.* Highly efficient and cost-effective removal of patulin from apple juice by surface engineering of diatomite with sulfur-functionalized graphene oxide [J]. *Food Chemistry*, 2019, 300: 125111.
- [43] 肖开兴, 许引虎, 王旭, 等. 壳聚糖在食品工业上的应用研究[J]. *酿酒科技*, 2021(10): 71–75.
XIAO KX, XU YH, WANG X, *et al.* Application of chitosan in food industry [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2021(10): 71–75.
- [44] PAIMARD G, MOHAMMADI R, BAHRAMI R, *et al.* Detoxification of patulin from juice simulator and apple juice via cross-linked Se-chitosan/L-cysteine nanoparticles [J]. *LWT*, 2021, 143: 111146.
- [45] QIU Y, YAN J, LIU X, *et al.* A novel g-C₃N₄-SH@konjac glucomannan composite aerogel for patulin removal from apple juice and its photocatalytic regeneration [J]. *Food Chemistry*, 2024, 451: 139421.
- [46] QIU Y, ZHANG Y, WEI J, *et al.* Thiol-functionalized inactivated yeast embedded in agar aerogel for highly efficient adsorption of patulin in apple juice [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121802.
- [47] GE N, XU J, LI F, *et al.* Immobilization of inactivated microbial cells on magnetic Fe₃O₄@CTS nanoparticles for constructing a new biosorbent for removal of patulin in fruit juice [J]. *Food Control*, 2017, 82: 83–90.
- [48] MALEKI H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review [J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 300: 98–118.
- [49] LIU M, WANG J, WANG X, *et al.* Aerogel doped by sulfur-functionalized graphene oxide with convenient separability for efficient patulin removal from apple juice [J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 127785.
- [50] YAN X, DONG X, ZHAO Q, *et al.* Continuous flow removal of patulin by cysteine and porcine pancreatic lipase-modified hierarchical mesoporous zirconium metal-organic framework aerogel for apple juice treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146472.
- [51] SAFAJOO S, SADEGHI E, NOROOZI R, *et al.* Synthesis of a new thiourea-polygalacturonic acid nanocomplex adsorbent for removing patulin from apple juice simulator and apple juice [J]. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 2022, 17(3): 231–241.
- [52] CIEGLER A, BECKWITH AC, JACKSON K. Teratogenicity of patulin and patulin adducts formed with cysteine [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1976, 31(5): 664–667.
- [53] MA K, DIAO E, ZHANG H, *et al.* Factors influencing the removal of patulin by cysteine [J]. *Toxicon*, 2021, 203: 51–57.
- [54] DIAO E, MA K, LI M, *et al.* Possible reaction mechanisms involved in degradation of patulin by heat-assisted cysteine under highly acidic conditions [J]. *Toxins*, 2022, 14(10): 695.
- [55] RODRÍGUEZ-BENCOMO JJ, SANCHIS V, VIÑAS I, *et al.* Formation of patulin-glutathione conjugates induced by pulsed light: A tentative strategy for patulin degradation in apple juices [J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126283.
- [56] ZHONG L, CARERE J, MATS L, *et al.* Formation of glutathione patulin conjugates associated with yeast fermentation contributes to patulin reduction [J]. *Food Control*, 2021, 123: 107334.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)