

# 响应面优化十六烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土脱除玉米油中玉米赤霉烯酮工艺

杨长娥<sup>1</sup>, 张海龙<sup>1,2</sup>, 谌刚<sup>3</sup>, 杨凡<sup>4</sup>, 龚任<sup>4</sup>, 韩立娟<sup>1,2</sup>, 贺军波<sup>1,2</sup>, 齐玉堂<sup>1,2</sup>, 张维农<sup>1,2</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 湖北省油脂精细化工工程技术研发中心, 武汉 430023; 3. 湖北三鼎科技有限公司, 湖北鄂州 436000; 4. 国粮武汉科学研究设计院有限公司, 武汉 430070)

**摘要:**为提高十六烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1627-MMT)脱除玉米油中玉米赤霉烯酮(ZEN)的效率,在对比不同改性蒙脱土对玉米油中ZEN脱除效果的基础上,以ZEN吸附脱除率为考察指标,采用单因素实验和响应面实验优化1627-MMT脱除玉米油中ZEN的工艺条件(1627-MMT添加量、吸附时间、吸附温度),并测定脱毒前后玉米油的理化性质及总甾醇和总生育酚含量变化。结果表明:相比其他3种改性蒙脱土,1627-MMT的ZEN脱除效果最佳;1627-MMT脱除玉米油中ZEN的最优工艺条件为1627-MMT添加量5%、吸附温度105℃、吸附时间23 min,在此条件下ZEN吸附脱除率为(89.16±0.10)%,脱毒后玉米油中ZEN含量为349.64 μg/kg,符合欧盟标准限量要求(≤400 μg/kg);脱毒后玉米油的红值下降了72.34%,酸值下降了41.67%,过氧化值下降了42.00%,总甾醇和总生育酚的保留率分别为92.07%和85.34%,脂肪酸组成及含量无明显变化。综上,1627-MMT不仅可有效脱除玉米油中ZEN,还可降低玉米油的酸值、过氧化值及色泽,并对玉米油中的甾醇、生育酚含量及脂肪酸组成影响较小,在玉米油中ZEN的脱除中具有一定的应用潜力。

**关键词:**蒙脱土;十六烷基二甲基苄基氯化铵改性;玉米赤霉烯酮;玉米油

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)04-0059-06

## Optimization of zearalenone removal from corn oil by hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride modified montmorillonite using response surface methodology

YANG Chang'e<sup>1</sup>, ZHANG Hailong<sup>1,2</sup>, CHEN Gang<sup>3</sup>, YANG Fan<sup>4</sup>, GONG Ren<sup>4</sup>, HAN Lijuan<sup>1,2</sup>, HE Junbo<sup>1,2</sup>, QI Yutang<sup>1,2</sup>, ZHANG Weinong<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Engineering Research Center of Lipid-based Fine Chemicals of Hubei Province, Wuhan 430023, China; 3. Hubei Sanding Technology Co., Ltd., Ezhou 436000, Hubei, China; 4. China Grain Wuhan Scientific Research and Design Institute Co., Ltd., Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to improve the removal efficiency of zearalenone (ZEN) from corn oil by hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride modified montmorillonite (1627-MMT), on the basis of comparing the removal effects of different modified montmorillonites on ZEN in corn oil, using the removal rate of

收稿日期:2023-02-21;修回日期:2023-11-30

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2020YFC1606805)

作者简介:杨长娥(1998),女,硕士研究生,研究方向为食品科学(E-mail) 1638257803@qq.com。

通信作者:张海龙,博士(E-mail) zhanghailong@whpu.edu.cn;张维农,教授(E-mail) zhangweinong@163.com。

ZEN as index, the process conditions (1627-MMT dosage, adsorption time and adsorption temperature) of removing ZEN from corn oil by 1627-MMT were optimized by single factor experiment and response surface methodology, and the physicochemical properties of corn oil, contents of total sterol and total tocopherol before

and after detoxification were determined. The results showed that compared with the other three modified montmorillonites, 1627 - MMT showed the best ZEN removal effect, and the optimal ZEN removal conditions were obtained as follows: 1627 - MMT dosage 5%, adsorption temperature 105 °C, and adsorption time 23 min. Under the optimal conditions, the removal rate of ZEN was (89.16 ± 0.10)%, and ZEN content in corn oil after detoxification was 349.64 μg/kg, meeting the EU standard limit requirements (≤400 μg/kg). After adsorption, the red value of corn oil decreased by 72.34%, the acid value decreased by 41.67%, the peroxide value decreased by 42.00%, the retention rates of total sterol and total tocopherol were 92.07% and 85.34%, respectively, and there was no significant change in the fatty acid composition and content. In conclusion, 1627 - MMT can not only effectively remove ZEN from corn oil, but also reduce the acid value, peroxide value and color of corn oil, and have little impact on the contents of sterol and tocopherol and fatty acid composition in corn oil, which has certain application potential in the removal of ZEN from corn oil.

**Key words:** montmorillonite; hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride modification; zearalenone; corn oil

玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)是由镰刀菌属产生的一种次级代谢产物,为2,4-二羟基苯甲酸内酯类化合物,主要污染小麦、玉米等谷物及其制品<sup>[1]</sup>,导致上述产品的营养价值及经济价值降低。由于ZEN与天然雌激素有相似的结构,ZEN与雌激素受体结合后,会导致生殖系统紊乱,降低动物的生育能力,甚至不育<sup>[2]</sup>,同时还会产生基因和细胞毒性,导致肝脏、肾脏等脏受损,身体免疫力降低<sup>[3]</sup>。ZEN已被国际癌症研究机构(IARC)归为第三类致癌物质<sup>[1]</sup>。我国GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》中规定玉米和玉米面(片、渣)中的ZEN限量为60 μg/kg,但并未对玉米油中的ZEN含量做出限量要求,欧盟规定玉米油中ZEN含量不超过400 μg/kg<sup>[4]</sup>。

在制油过程中,ZEN会富集到油脂中,导致油脂污染。郭萍等<sup>[5]</sup>考察了福建省各市玉米油的ZEN污染情况,结果发现玉米油中ZEN检出率高达87.1%。裴娅晓<sup>[6]</sup>考察了8个市售玉米油样品的ZEN污染情况,结果发现,ZEN检出率为75%,平均含量约为422 μg/kg,浸出和压榨法制得的玉米原油中ZEN平均含量分别为2 567.06、3 126.31 μg/kg,而玉米胚芽中的ZEN平均含量为1 745.64 μg/kg。目前,脱除ZEN的方法主要为化学法、生物法和物理法<sup>[7]</sup>。化学法常用方法为碱炼,虽然ZEN的脱除率较高,可达到90%以上,但是碱液的质量分数与超量碱对ZEN的脱除效果有较大影响,还会造成中性油和营养物质的损失,因此化学法脱除ZEN存在一定的局限性<sup>[7-8]</sup>。Keller等<sup>[9]</sup>研究发现,ZEN可以被酿酒酵母降解,降解率最高可达90%,但ZEN

被降解成α-玉米赤霉烯醇和β-玉米赤霉烯醇等代谢产物,这些代谢产物会影响产品的经济价值及营养价值。目前,生物法脱除ZEN没有被大规模推广使用。物理法主要包括辐射法和吸附法,如:赵冉等<sup>[10]</sup>采用微波诱导活性炭脱除玉米油中的ZEN,在最优条件下ZEN的脱除率可达90.24%,但是微波处理会对玉米油的理化性质产生一定的影响;尹青岗<sup>[11]</sup>研究发现,ZEN水溶液和被污染的玉米粒中的ZEN可以被<sup>60</sup>Co-γ射线降解,降解率和辐射剂量成正比,但同时也发现辐射在降解ZEN的同时会导致农产品中化学组成发生变化;黄伟锋<sup>[12]</sup>利用活性白土吸附脱除玉米油中的ZEN,刘玉兰等<sup>[13]</sup>采用WY1活性炭脱除玉米油中的ZEN,二者的ZEN吸附脱除率分别为45.66%和48.25%,但脱毒玉米油中ZEN含量远高于欧盟对ZEN的限量要求。蒙脱土具有较好的吸附能力<sup>[14]</sup>,常被用作吸附剂来脱除真菌毒素,本课题组前期研究发现在蒙脱土添加量较少的情况下,其对黄曲霉毒素的吸附脱除能力可达95.15%<sup>[15]</sup>,但是梁晓维等<sup>[16]</sup>研究发现蒙脱土对人工肠液和胃液中ZEN的吸附脱除率不及10%。本课题组前期实验发现,十六烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1627 - MMT)对玉米油中ZEN的脱除效果较好,但是其对玉米油中ZEN的脱除工艺以及其对玉米油理化性质的影响还未见报道。

因此,本文对1627 - MMT用于玉米油中ZEN的脱除进行系统的评价。在对比不同改性剂对玉米油中ZEN脱除效果的基础上,采用单因素实验考察1627 - MMT添加量、吸附时间、吸附温度对玉米油中ZEN脱除的影响,在此基础上设计响应面实验,

确定最优的 ZEN 脱除条件,并对比分析了脱毒前后玉米油理化指标的变化,以期蒙脱土应用于玉米油中 ZEN 的高效脱除提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

玉米油,长寿花食品股份有限公司;蒙脱土,湖北三鼎科技有限公司;十二烷基二甲基苄基氯化铵;十四烷基二甲基苄基氯化铵;十六烷基二甲基苄基氯化铵;十八烷基二甲基苄基氯化铵;乙腈、甲醇为色谱纯,美国 Fisher 试剂公司;ZEN 标准品(纯度 98%)、谷甾醇(纯度  $\geq 98\%$ )、豆甾醇(纯度  $\geq 95\%$ )、菜油甾醇(纯度  $\geq 98\%$ )、 $\alpha$ -生育酚(纯度  $\geq 98\%$ )、 $\delta$ -生育酚(纯度  $\geq 98\%$ )、 $\gamma$ -生育酚(纯度  $\geq 94\%$ ),北京百灵威科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

TG-16 低速离心机,凯达仪器有限公司;DF-101S 集热式磁力搅拌水浴锅、YRE2000E 旋转蒸发器,巩义市予华仪器有限责任公司;1260 高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;GWB-2B 超纯水机,北京普析通用仪器有限责任公司;WSL-2 比较测色仪,上海仪电物理光学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 改性蒙脱土的制备

分别称取 4 g 蒙脱土于 4 个烧杯中,分别加入 400 mL 超纯水,搅拌 6 h 至其充分溶胀后,分别缓慢加入 2 倍阳离子交换量(CEC,CEC 为 102 mmol/100 g)的十二烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵和十八烷基二甲基苄基氯化铵,于  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  下搅拌 24 h 后,离心  $(4\ 388 \times g, 10\ \text{min})$ ,取下层沉淀反复水洗离心,直至用  $\text{AgNO}_3$  溶液检测上清液不再有白色沉淀生成,取出下层沉淀,按质量体积比 1:15 加入去离子水混合均匀,  $-20^\circ\text{C}$  冷冻 12 h 后,真空冷冻干燥 72 h,研磨过  $75\ \mu\text{m}$ (200 目)筛,得十二烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1227-MMT)、十四烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1427-MMT)、十六烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1627-MMT)和十八烷基二甲基苄基氯化铵改性蒙脱土(1827-MMT)。

#### 1.2.2 加标玉米油的配制

称取 5 mg ZEN 标准品,溶于 2 mL 乙腈溶液中配制 ZEN 溶液,取一定量 ZEN 溶液加入玉米油中,混合均匀后密封避光保存。

#### 1.2.3 玉米油中 ZEN 的改性蒙脱土吸附脱除工艺

称取一定质量加标玉米油于圆底烧瓶中,预热

到一定温度,加入一定量的改性蒙脱土与搅拌子,在真空条件下均匀混合吸附一定时间,离心  $(4\ 388 \times g, 10\ \text{min})$ ,上层即为脱毒玉米油。

#### 1.2.4 玉米油中 ZEN 含量的测定

参考 GB 5009.209—2016《食品安全国家标准食品中玉米赤霉烯酮的测定》中的液相色谱法测定玉米油中 ZEN 含量。按公式(1)计算 ZEN 吸附脱除率( $Y$ )。

$$Y = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为未脱毒玉米油中 ZEN 含量,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; $C_1$ 为脱毒玉米油中 ZEN 含量,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 1.2.5 玉米油理化指标的测定

酸值,参考 GB 5009.229—2016 进行测定;色泽,参考 GB/T 22460—2008 进行测定;过氧化值,参考 GB 5009.227—2016 进行测定;总甾醇和总生育酚含量参考文献[18]的方法进行测定;脂肪酸组成,参考 GB 5009.168—2016 进行测定。

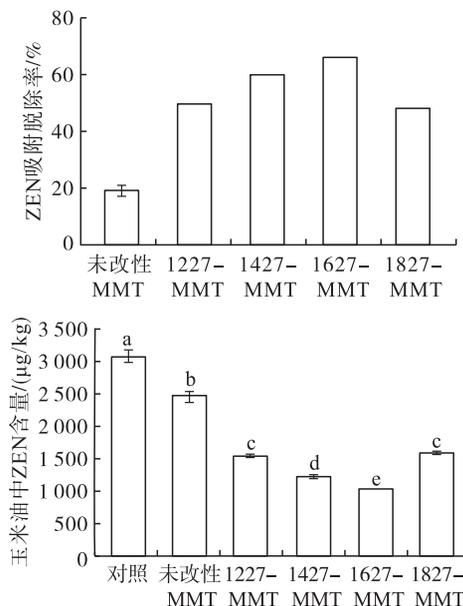
#### 1.2.6 数据处理

使用 SPSS 25 进行数据统计,以“平均值  $\pm$  标准差”表示,并用 Origin 2021 绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同改性蒙脱土对玉米油中 ZEN 脱除的影响

在改性蒙脱土添加量 1%(以玉米油质量计)、吸附温度  $90^\circ\text{C}$ 、吸附时间 30 min 的条件下,考察不同改性蒙脱土对玉米油中 ZEN 脱除的影响。



注:不同字母表示具有显著差异( $p < 0.05$ );对照为未脱毒玉米油。下同

图 1 不同改性蒙脱土对玉米油中 ZEN 脱除的影响

由图 1 可看出,对蒙脱土进行改性可提高其对玉

米油中 ZEN 的吸附脱除效果,1227 - MMT、1427 - MMT、1827 - MMT 和 1627 - MMT 可分别将玉米油中 ZEN 含量从未脱毒的( $3\ 086.07 \pm 92.50$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$  降低至( $1\ 550.90 \pm 8.69$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、( $1\ 236.73 \pm 14.46$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、( $1\ 602.37 \pm 21.75$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和( $1\ 042.29 \pm 2.35$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ZEN 吸附脱除率分别为 49.75%、59.93%、48.08% 和 66.23%, 其中 1627 - MMT 的 ZEN 脱除效果最好。大量的实验结果显示,采用阳离子型表面活性剂改性蒙脱土能增加蒙脱土的层间距、增加其疏水性能,进而改善其对 ZEN 的吸附脱除率<sup>[17]</sup>。因此,本实验选取 1627 - MMT 作为吸附剂进行玉米油中 ZEN 的吸附脱除。

## 2.2 1627 - MMT 吸附脱除玉米油中 ZEN 单因素实验

### 2.2.1 1627 - MMT 添加量对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

在吸附温度 90 °C、吸附时间 30 min 的条件下,考察 1627 - MMT 添加量对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响,结果见图 2。

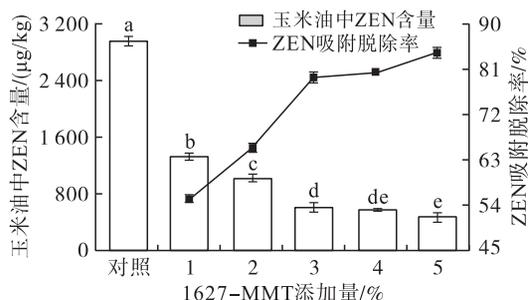


图2 1627 - MMT 添加量对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

由图 2 可看出,在 1627 - MMT 添加量为 1% 时,玉米油中的 ZEN 含量由未脱毒的( $2\ 960.32 \pm 66.54$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$  下降至( $1\ 328.73 \pm 52.12$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ZEN 吸附脱除率为 55.12%。继续增加 1627 - MMT 添加量, ZEN 吸附脱除率增大,在 1627 - MMT 添加量为 4% 时,玉米油中 ZEN 含量为( $579.97 \pm 5.32$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ZEN 吸附脱除率为 80.41%,继续增加 1627 - MMT 添加量至 5% 时,玉米油中 ZEN 含量降低不显著 ( $p > 0.05$ ), ZEN 吸附脱除率为 84.25%,故选择 4% 为 1627 - MMT 最佳添加量。

### 2.2.2 吸附温度对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

在 1627 - MMT 添加量 4%、吸附时间 30 min 的条件下,考察吸附温度对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响,结果见图 3。

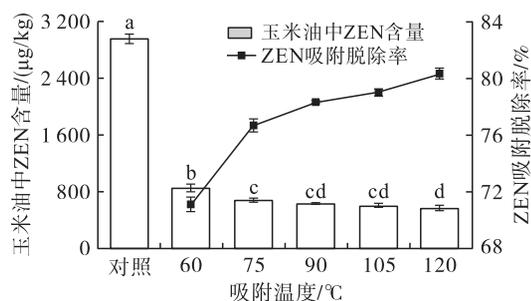


图3 吸附温度对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

由图 3 可看出,吸附温度从 60 °C 上升至 90 °C 时,玉米油中 ZEN 含量显著降低, ZEN 吸附脱除率由 71.12% 上升至 78.37%。当吸附温度从 90 °C 上升至 120 °C 时,玉米油中 ZEN 含量虽有降低,但不存在显著性差异 ( $p > 0.05$ ), 120 °C 时 ZEN 吸附脱除率为 80.78%,较 90 °C 时的仅上升了 3.08%。出现这种结果可能是由于在 60 ~ 90 °C 范围内,吸附剂的活性随着温度升高而提高,而且温度的升高也会加快 ZEN 的运动速率,从而提高了 ZEN 的吸附脱除效果,但是随着温度的继续升高,则可能在油脂中引起其他的反应,阻碍 ZEN 分子被吸附剂吸附,进而导致玉米油中的 ZEN 含量趋于稳定<sup>[18-19]</sup>。

### 2.2.3 吸附时间对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

在 1627 - MMT 添加量 4%、吸附温度 90 °C 的条件下,考察吸附时间对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响,结果见图 4。

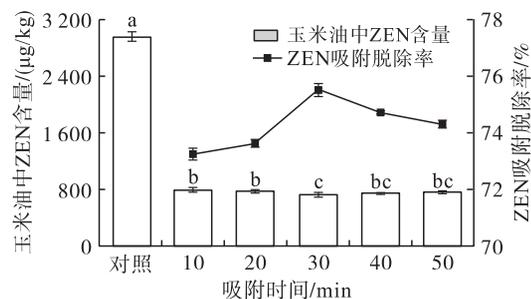


图4 吸附时间对玉米油中 ZEN 吸附脱除效果的影响

由图 4 可看出,在吸附时间为 10 min 时,已能显著降低玉米油中 ZEN 含量,从未脱毒的( $2\ 960.32 \pm 66.54$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$  下降至( $792.82 \pm 28.65$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ZEN 吸附脱除率为 73.22%。当吸附时间从 10 min 延长至 30 min 时, ZEN 含量降低,之后随吸附时间继续延长至 50 min 时,玉米油中的 ZEN 含量又略有增加,但无显著性差异 ( $p > 0.05$ ),原因可能是吸附时间过长,被 1627 - MMT 吸附的部分 ZEN 分子又被释放出来所致<sup>[20]</sup>。ZEN 吸附脱除率呈先增大后略降低趋势。

### 2.3 1627 - MMT 吸附脱除玉米油中 ZEN 响应面优化实验

在单因素实验的基础上,以 1627 - MMT 添加量(A)、吸附温度(B)、吸附时间(C)为自变量,ZEN 吸附脱除率(Y)为响应值,采用 Box - Behnken 响应面设计进行了 17 组实验,其中包括 12 组析因实验与 5 组中心实验。响应面实验因素与水平见表 1,响应面实验设计及结果见表 2。

表 1 响应面实验因素与水平

水平	A 1627 - MMT 添加量/%	B 吸附温度/℃	C 吸附时间/min
-1	3	75	20
0	4	90	30
1	5	105	40

表 2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	Y/%
1	0	0	0	79.21
2	-1	-1	0	68.87
3	-1	1	0	77.26
4	0	0	0	79.29
5	-1	0	1	73.04
6	0	0	0	79.75
7	-1	0	-1	74.29
8	0	0	0	79.43
9	0	-1	-1	74.01
10	0	1	1	80.94
11	1	1	0	86.59
12	1	0	-1	84.98
13	0	-1	1	73.89
14	0	1	-1	82.05
15	1	0	1	83.87
16	1	-1	0	80.39
17	0	0	0	79.69

对表 2 实验数据进行拟合分析,得到 1627 - MMT 添加量(A)、吸附温度(B)、吸附时间(C)与 ZEN 吸附脱除率(Y)的二次多项回归模型: $Y = 79.47 + 5.30A + 3.71B - 0.45C - 0.55AB + 0.04AC - 0.25BC + 0.06A^2 - 1.26B^2 - 0.49C^2$ 。

使用 Design - Expert 12 软件对模型进行显著性检验和方差分析,结果如表 3 所示。

由表 3 可看出,模型  $F$  值为 565.50,  $p$  值小于 0.000 1,模型极显著。失拟项  $p$  值为 0.355 5,大于 0.05,失拟项不显著。模型的决定系数( $R^2$ )为 0.998 6,即该模型拟合度较高,可以用来对 1627 - MMT 脱除玉米油中 ZEN 的工艺条件进行优化。该拟合模型中因素 A、B 对 ZEN 吸附脱除效果的影响极其显著,C 对 ZEN 吸附脱除效果的影响非常显著,根据  $F$  值,3 个因素影响 ZEN 吸附脱除效果的

强弱顺序为 A (1627 - MMT 添加量) > B (吸附温度) > C (吸附时间)。

表 3 回归模型的显著性检验及方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$	$p$	显著性
模型	345.58	9	38.40	565.50	<0.000 1	***
A	224.40	1	224.40	3 304.93	<0.000 1	***
B	110.11	1	110.11	1 621.71	<0.000 1	***
C	1.61	1	1.61	23.73	0.001 8	**
AB	1.20	1	1.20	17.66	0.004 0	**
AC	4.90E-03	1	4.90E-03	0.07	0.796 0	
BC	0.25	1	0.25	3.61	0.099 3	
$A^2$	0.02	1	0.02	0.25	0.635 0	
$B^2$	6.68	1	6.68	98.37	<0.000 1	***
$C^2$	1.02	1	1.02	15.01	0.006 1	**
残差	0.48	7	0.07			
失拟项	0.25	3	0.08	1.44	0.355 5	
纯误差	0.23	4	0.06			
总和	0.48	7	0.07			

注: \*\* 表示差异非常显著( $p < 0.01$ ); \*\*\* 表示差异极其显著( $p < 0.001$ )

利用 Design - Expert 12 软件对二次多项回归方程求最优值,得到玉米油中 ZEN 最优吸附脱除条件为 1627 - MMT 添加量 5%、吸附温度 104.81℃、吸附时间 23.04 min,在此条件下 ZEN 吸附脱除率预测值为 87.09%。考虑实际操作,将最优条件修正为 1627 - MMT 添加量 5%、吸附温度 105℃、吸附时间 23 min,在此条件下进行 3 次平行验证实验,得到 ZEN 吸附脱除率为  $(89.16 \pm 0.10)\%$ ,与预测值仅差 2.07 百分点,说明优化结果可靠。此时,玉米油中 ZEN 残留量由 3 226.92  $\mu\text{g}/\text{kg}$  下降至 349.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,低于欧盟的限量标准( $\leq 400 \mu\text{g}/\text{kg}$ )。

### 2.4 改性蒙脱土吸附对玉米油品质的影响

在最优条件下进行玉米油中 ZEN 的吸附脱除处理后,脱毒前后玉米油的各项理化指标变化如表 4 所示。

表 4 脱毒前后玉米油的理化指标

项目	未脱毒玉米油	脱毒玉米油
色泽	Y35, R4.7	Y10, R1.3
酸值(KOH)/(mg/g)	0.12 $\pm$ 0.00	0.07 $\pm$ 0.00
过氧化值/(mmol/kg)	4.69 $\pm$ 0.02	2.72 $\pm$ 0.04
总生育酚/(mg/100 g)	26.80 $\pm$ 1.16	22.87 $\pm$ 1.01
总甾醇/(mg/100 g)	944.42 $\pm$ 12.39	869.57 $\pm$ 4.35
脂肪酸/%		
棕榈酸	12.01	12.01
硬脂酸	1.37	1.47
油酸	26.55	26.57
亚油酸	57.87	57.77
亚麻酸	1.73	1.79

由表4可知:脱毒后玉米油的黄值(Y)由35降至10,红值(R)由4.7降至1.3,红值下降了72.34%;过氧化值由4.69 mmol/kg降至2.72 mmol/kg,下降了42.00%;酸值(KOH)由0.12 mg/g降至0.07 mg/g,下降了41.67%;总甾醇含量由944.42 mg/100 g降至869.57 mg/100 g,保留率为92.07%;总生育酚含量由26.80 mg/100 g降至22.87 mg/100 g,保留率为85.34%;脱毒前后玉米油的脂肪酸组成及含量无明显变化。综上所述,1627-MMT吸附脱除ZEN可降低玉米油的酸值、过氧化值及色泽,对玉米油中的甾醇与生育酚吸附作用较弱,对玉米油的脂肪酸组成影响也很小。

### 3 结论

本文对1627-MMT吸附脱除玉米油中ZEN的工艺条件进行单因素实验和响应面实验优化,得到最优的工艺条件为1627-MMT添加量5%、吸附温度105℃、吸附时间23 min,在此条件下ZEN吸附脱除率可达(89.16±0.10)%。该吸附剂不仅可以降低玉米油的色泽、酸值和过氧化值,而且对玉米油的脂肪酸组成影响较小,脱毒后玉米油中的总生育酚和总甾醇保留率分别为85.34%和92.07%。

### 参考文献:

- [1] ZINEDINE A, SORIANO J M, MOLTÓ J C, et al. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An oestrogenic mycotoxin[J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(1): 1-18.
- [2] YANG R, WANG Y M, ZHANG L, et al. Prepubertal exposure to an oestrogenic mycotoxin zearalenone induces central precocious puberty in immature female rats through the mechanism of premature activation of hypothalamic kisspeptin - GPR54 signaling[J]. *Mol Cell Endocrinol*, 2016, 437: 62-74.
- [3] ABBÈS S, SALAH - ABBÈS J B, OUANES Z, et al. Preventive role of phyllosilicate clay on the immunological and biochemical toxicity of zearalenone in Balb/c mice[J]. *Int Immunopharmacol*, 2006, 6(8): 1251-1258.
- [4] Commission Regulation (EC) No 1126/2007 of 28 September 2007; amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards Fusarium toxins in maize and maize products[J]. *Official J Eur Union*, 2007, 9:14-17.
- [5] 郭萍, 薛生辉, 谢恺, 等. 福建省市售食品玉米赤霉烯酮污染状况与暴露评估[J]. *海峡预防医学杂志*, 2020, 26(4): 80-82.
- [6] 裴娅晓. 玉米油中玉米赤霉烯酮的控制和脱除方法研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [7] 饶正华, 李兰, 苏晓鸥. 玉米赤霉烯酮解毒技术研究进展及发展趋势[J]. *饲料工业*, 2010, 31(22): 58-61.
- [8] 王英丹, 马传国, 黄伟锋, 等. 响应面法优化碱炼工艺脱除玉米油中玉米赤霉烯酮的研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(1): 52-58.
- [9] KELLER L, ABRUNHOSA L, KELLER K, et al. Zearalenone and its derivatives  $\alpha$  - zearalenol and  $\beta$  - zearalenol decontamination by *Saccharomyces cerevisiae* strains isolated from bovine forage[J]. *Toxins*, 2015, 7(8): 3297-3308.
- [10] 赵冉, 孙淑敏, 谢岩黎. 微波诱导活性炭脱除玉米油中玉米赤霉烯酮研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(2): 34-40.
- [11] 尹青岗. 玉米中玉米赤霉烯酮辐照降解技术研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [12] 黄伟锋. 吸附法脱除玉米油中玉米赤霉烯酮及其机制研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
- [13] 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.
- [14] COOPER C, JIANG J Q, OUKI S. Preliminary evaluation of polymeric Fe - and Al - modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment[J]. *J Chem Tech Biotech*, 2002, 77(5): 546-551.
- [15] 杨长娥, 张海龙, 汪昆立, 等. 蒙脱土脱除花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的研究[J]. *中国油脂*, 2022, 47(11): 69-74.
- [16] 梁晓维, 李发弟, 张军民, 等. 蒙脱石和凹凸棒石对霉菌毒素吸附性能的研究[J]. *中国畜牧兽医*, 2014, 41(11): 133-138.
- [17] 骆翼, 陈峰. 季铵盐处理蒙脱石的结构及其对玉米赤霉烯酮的吸附[J]. *饲料工业*, 2014, 35(S1): 114-117.
- [18] 黄俊圻, 张海龙, 吕晓雅, 等. 蒙脱土对植物油脱色效果的综合评价[J]. *中国油脂*, 2022, 47(6): 15-20.
- [19] 黄伟锋, 马传国, 陈小威, 等. 响应面法优化活性炭吸附脱除玉米油中玉米赤霉烯酮[J]. *中国油脂*, 2021, 46(3): 98-102.
- [20] 马文文. 有机改性蒙脱土吸附脱除花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 及其安全性评价[D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2016.