

光催化降解农产品中真菌毒素研究进展

杨祥龙¹, 程玲¹, 杨小平², 张良晓¹, 张奇¹, 毛劲^{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. 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全), 湖北武汉 430040)

摘要: 真菌毒素污染问题严重威胁农产品质量和人民生命健康, 研究建立绿色高效的真菌毒素消减方法至关重要。光催化技术兼具绿色环保、高效、可持续等优点, 在降解真菌毒素方面极具潜力。该文首先阐述了光催化技术的基本原理、光催化降解效率的影响因素和改性方法; 然后结合光催化降解黄曲霉毒素、呕吐毒素、玉米赤霉烯酮、展青霉素等真菌毒素的研究实例, 从光催化材料研制、降解效率提升、降解机理解析、实际应用效果等方面综述了光催化降解农产品中真菌毒素研究进展, 最后总结该领域存在的挑战并展望潜在发展方向; 以为农产品真菌毒素消减技术研究提供理论指导。

关键词: 真菌毒素; 光催化; 降解效率; 机理

文章编号: 1673-9078(2026)6-395-406

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.6.0528

Research Progress in Photocatalytic Degradation of Mycotoxins in Agro-products

YANG Xianglong¹, CHENG Ling¹, YANG Xiaoping², ZHANG Liangxiao¹, ZHANG Qi¹, MAO Jin^{1*}, LI Peiwu^{1*}

(1.Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China) (2.Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Wuhan 430040, China)

Abstract: Mycotoxin contamination poses serious threats to agro-product safety and human health; therefore, exploring green and efficient detoxification strategies is imperative. Photocatalytic techniques, characterized by environmental friendliness, high efficiency, and sustainability, show considerable potential for mycotoxin degradation. This review systematically outlines the fundamental principles of photocatalytic reactions, key factors influencing reaction outcomes, and strategies for technique modification. In addition, advances in the photocatalytic degradation of mycotoxins-including aflatoxin, deoxynivalenol, zearalenone, and patulin-are examined, with emphasis on photocatalyst development, reaction efficiency enhancement, degradation mechanisms, and practical applications. Finally, current challenges and future prospects for photocatalytic mycotoxin degradation are discussed. This review provides theoretical guidance for advancing research on mycotoxin degradation in agro-products.

Key words: mycotoxins; photocatalytic; degradation efficiency; mechanism

引文格式:

杨祥龙,程玲,杨小平,等.光催化降解农产品中真菌毒素研究进展[J].现代食品科技,2026,42(6):395-406.

YANG Xianglong, CHENG Ling, YANG Xiaoping, et al. Research progress in photocatalytic degradation of mycotoxins in agro-products [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(6): 395-406.

收稿日期: 2025-04-14; 修回日期: 2025-06-04; 接受日期: 2025-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1100703); 国家自然科学基金资助项目(32202207; 32272447); 湖北省自然科学基金资助项目(2022CFA107; 2022CFB868); 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全)开放课题(SYYKF2024-06)

作者简介: 杨祥龙(1993-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: xianglongyang@foxmail.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; 共同通讯作者: 李培武(1961-), 男, 博士, 研究员, 中国工程院院士, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: peiwuli@oilcrops.cn

农产品是人类赖以生存的物质基础,保障其质量安全关乎产业发展和人民生命健康,至关重要。真菌毒素是突出的农产品质量安全风险因子,由产毒真菌经次级代谢产生,广泛存在于霉变的谷物、油料、果蔬等农产品中。截至目前,已知的真菌毒素达400余种,其中污染广、危害大的主要有黄曲霉毒素(AFT)、呕吐毒素(DON)、玉米赤霉烯酮(ZEN)、展青霉素(PAT)等^[1]。据国家粮食和物资储备局统计,我国每年约3100万吨粮食受到真菌毒素污染,直接经济损失约680~850亿元,严重制约产业发展。真菌毒素具有三致效应、免疫抑制、生殖毒性等危害,经食物链进入体会损害生命健康^[2]。针对农产品中真菌毒素污染问题,研究者迄今建立的毒素消减方法主要包括物理法、化学法与生物法^[3]。其中,物理法有高温、吸附、辐射等,具有操作简便、技术成熟的优点;但能耗高、选择性低^[4]。化学法包括O₃氧化、碱处理、有机酸降解等,其毒素消减效率高;但添加的强氧化剂、酸/碱类物质存在化学残留的风险^[5]。生物法主要利用拮抗微生物或其胞内(外)酶,如里氏木霉、植物乳杆菌、烯醇化酶、Oxa氧化酶等消减毒素,具有绿色、专一性强的优点;但微生物及酶对反应环境要求严苛,难以规模应用^[6,7]。因此,探索绿色高效的真菌毒素消减方法是农产品质量安全研究领域的重难点问题,对保障产业发展和人民生命健康具有重要意义。

光催化技术为真菌毒素的消减提供了有利契机。光催化技术以太阳能为驱动力,以半导体材料为催化剂,兼具绿色环保、高效、可持续等优点,在降解真菌毒素方面极具潜力^[8]。本文首先阐述光催化技术的基本原理、影响因素,然后结合研究实例从光催化材料研制、效率提升、机理解析等方面综述了光催化降解农产品中真菌毒素研究进展,最后总结该领域存在的挑战并展望潜在发展方向;以期为农产品真菌毒素消减技术研究提供参考。

1 光催化技术

1.1 光催化技术基本原理

光催化技术的本质是利用半导体材料对光能的吸收和转换,将光能转化为化学能;其核心是半导体材料。根据能带理论,半导体的电子能级不连续,由填充电子的价带(VB)和空置的导带(CB)构成;当其受到光子能量高于禁带宽度的光照射时,VB上的电子会激发跃迁至CB,形成具有氧化还原能力的光生空穴(h^+)和电子(e^-),进而引发各类光催化反应。

自1972年Fujishima等^[9]创造性地利用TiO₂电极

实现光解水产氢以来,光催化技术得到了蓬勃发展,其应用范围已拓展至CO₂还原、N₂固定、重金属还原、污染物降解等。具体到光催化降解真菌毒素,反应主要包括3个过程(图1a):①光催化材料受光激发后产生能级上分离但空间上存在相互作用的 h^+e^- 对,② h^+ 和 e^- 分离传输至材料表面,③ h^+ 和 e^- 直接降解吸附在材料表面的真菌毒素,或通过活化分子氧先生成羟基自由基($\cdot OH$)、超氧自由基($\cdot O_2^-$)、单线态氧(1O_2)等活性氧,再经氧化还原链式反应逐步将真菌毒素降解矿化。

1.2 光催化降解效率的影响因素和改性方法

如图1b所示,与光催化降解反应的3个过程相对应,光催化降解效率(η)主要由材料的光吸收效率, h^+ 和 e^- 的分离传输效率,以及表面催化反应效率三因素决定(图1b)。为了设计构筑高效光催化降解体系,研究者聚焦上述三因素的协调提升,一方面致力于开发新型的光催化材料,如金属氧化物(Fe₂O₃、BiOCl、Bi₂WO₆),金属硫化物(CdS、Bi₂S₃、ZnIn₂S₄),以及有机半导体材料(g-C₃N₄、CMP、COFs)等;另一方面建立了光敏化、掺杂、贵金属沉积、异质结构筑、缺陷工程等多种光催化材料改性方法^[10]。

1.2.1 光吸收效率

半导体材料的禁带宽度与其光吸收效率密切相关:禁带宽度越窄,光谱响应范围越宽。如图1c所示,典型宽禁带半导体材料(如TiO₂、ZnO、SnO₂等)的带隙均超过3.2 eV^[11],对应吸收阈值波长小于387 nm;这意味着其仅对紫外光具有本征光响应特性。针对宽禁带半导体的光吸收效率调控,目前主要采用三类改性方法:(1)光敏化,通过负载有机染料建立界面电荷转移通道,实现可见光捕获利用,如钌联吡啶/TiO₂复合材料^[12];(2)贵金属沉积,利用局域表面等离子体共振(LSPR)效应增强光吸收,如Au/CeO₂复合材料^[13];(3)元素掺杂,通过引入杂质能级改变本征能带结构,使电子跃迁所需能量显著降低,从而拓展光响应范围,如N掺杂TiO₂^[14]。

1.2.2 光生载流子的分离传输效率

光生载流子需分离传输至材料表面才能参与后续降解反应。然而,受限于 h^+ 和 e^- 间的强库仑引力以及半导体晶格缺陷形成的能垒势阱,大量载流子在迁移至材料表面前就通过热辐射形式将能量耗散;导致表面载流子浓度降低,严重制约了光催化反应效率。针对这一瓶颈问题,研究者通常采用异质结构筑增强载流子分离效率:选择能级匹配的半导体材料构筑II型、

Z 型、S 型异质结，建立载流子定向传输通道，可大幅提载流子分离传输效率，起到“1+1>2”的效果，如 g-C₃N₄/Bi₂WO₆、CdS-WO₃、In₂O₃/Nb₂O₅ 等^[15-17]。此外，掺杂调节内建电场强度、引入表面缺陷等方法也能促进体相载流子分离。

1.2.3 表面催化反应效率

光催化降解反应的最终场所是材料表面，其反应效率与材料表面催化活性密切相关。

通常，拥有更多原子台阶、悬键、配位不饱和位点的表面化学性质更为活泼，更有利于反应底物的吸附、活化、转化^[18]。晶面调控和缺陷工程是增强材料表面催化活性的有效方法：以 BiOCl 为例，通过调节水热反应 pH 值选择性暴露高能 {001} 晶面，或通过高温氢化引入表面氧空位，均能大幅提升其吸附活化 O₂ 至 ·O₂⁻ 性能，增强其降解效率^[19]。

此外，光催化降解反应遵循 Langmuir-Hinshelwood

多相催化机理，体系的反应温度、溶液 pH 值、O₂ 浓度等理化环境能影响目标毒素的吸附、活性氧的生成，也是决定反应效率的重要因素^[20]。

2 光催化降解真菌毒素研究进展

2.1 光催化降解真菌毒素研究实例

针对农产品中真菌毒素污染问题，研究者围绕降解反应的 3 个过程建立了诸多光催化降解方法。表 1 总结了已报道的光催化降解真菌毒素研究实例。截至目前，研究者已通过水热、溶剂热、高温煅烧等方法制备了 TiO₂、ZnO、α-Fe₂O₃、g-C₃N₄ 等光催化材料，利用贵金属沉积、异质结构筑、缺陷工程等方法研制了 Au-BWO-OV、g-C₃N₄/NiFe₂O₄、WO_{3-x} 等改性光催化材料，成功实现 AFT、DON、ZEN、PAT 等真菌毒素的高效降解；并结合光电化学表征、捕获剂实验、降解产物分析、理论计算等解析了毒素降解机理。

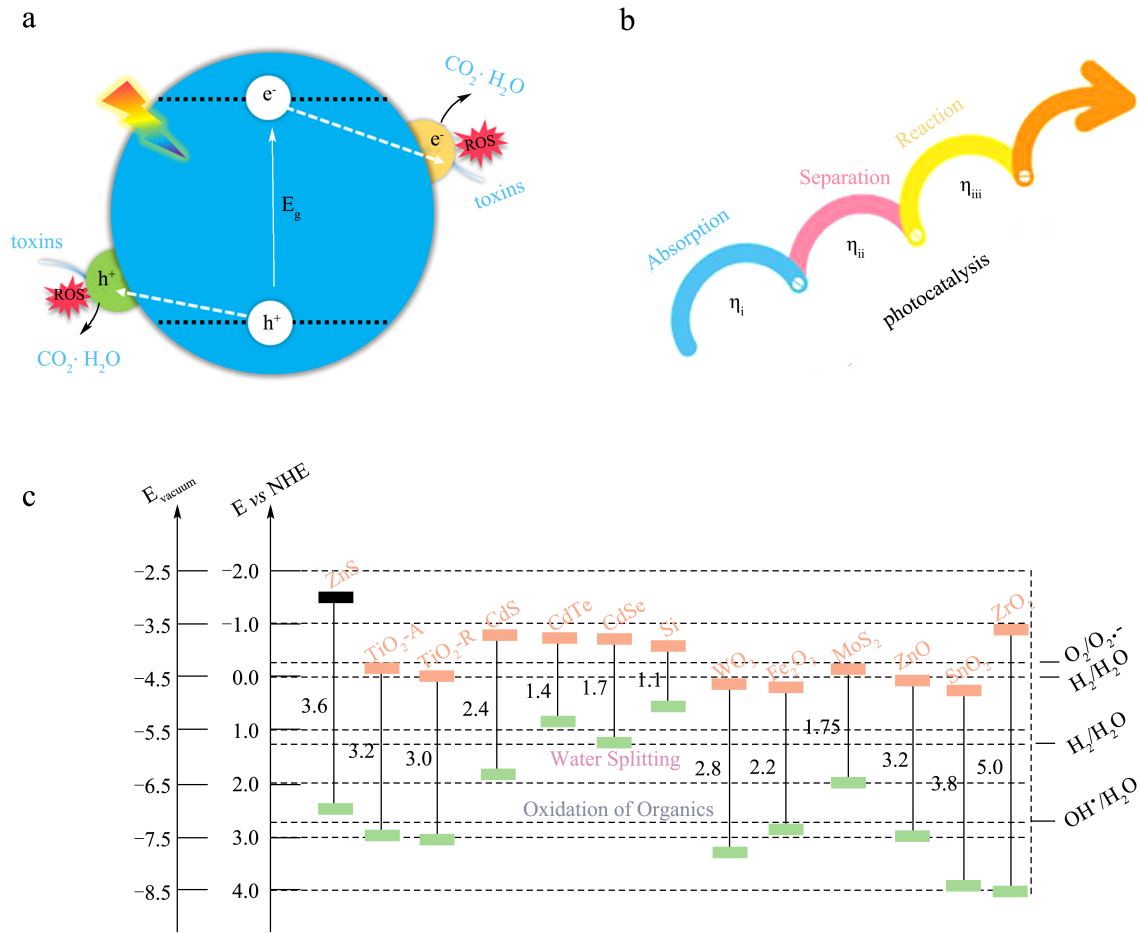


图 1 光催化技术原理

Fig.1 Principle of photocatalytic technology

注：(a) 光催化降解反应原理图；(b) 光催化降解效率影响因素；(c) 常见半导体能带位置。

表 1 光催化降解真菌毒素研究实例

Table 1 Research examples of photocatalytic degradation of mycotoxins

毒素	催化剂	降解条件	降解效果	文献
AFB ₁	g-C ₃ N ₄	$\lambda > 400\text{ nm}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 h 降解 70.2%	[21]
AFB ₁	WO ₃ /RGO/g-C ₃ N ₄	$\lambda > 420\text{ nm}$, $0.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 h 降解 92.4%	[22]
AFB ₁	CdS/WO ₃	$\lambda > 420\text{ nm}$, $0.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80 min 降解 95.5%	[23]
AFB ₁	ZnO	UV, $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	90 min 降解 100%	[24]
AFB ₁	ZIF-8/ZnO	UV, $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	35 min 降解 98.6%	[25]
AFB ₁	CeO ₂ /海泡石	$\lambda \geq 400\text{ nm}$, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3 h 降解 93.3%	[26]
AFB ₁	PCL-g-C ₃ N ₄ /CQDs	$\lambda > 400\text{ nm}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30 min 降解 96.88%	[27]
AFB ₁	g-C ₃ N ₄ /MoS ₂	$\lambda > 400\text{ nm}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	60 min 降解 96.8%	[28]
AFB ₁	活性炭/TiO ₂	350~450 nm, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30 min 降解 98%	[29]
AFB ₁	Fe ₃ O ₄ /GO/TiO ₂	UV-Vis, $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	120 min 降解 96.4%	[30]
AFB ₁	CN/GO/SA	$\lambda > 420\text{ nm}$, $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	120 min 降解 98.4%	[31]
AFB ₁	MGO/TiO ₂ -适配体	UV-Vis, $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	120 min 降解 77.3%	[32]
AFB ₁	MAgPW/聚酰亚胺	$\lambda \geq 420\text{ nm}$, $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100 min 降解 95%	[33]
DON	GO/ZnO	UV, $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30 min 降解 99%	[34]
DON	ZnO/g-C ₃ N ₄ /RGO	$\lambda \geq 420\text{ nm}$, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	120 min 降解 53%	[35]
DON	Ce 掺杂 TiO ₂	UV, $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4 h 降解 96%	[36]
DON	HT-rGO/TiO ₂	UV, $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	18 h 降解 78.56%	[37]
DON	NaYF ₄ :Yb,Tm@TiO ₂	UV, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	90 min 降解 72.8%	[38-40]
DON	α -Fe ₂ O ₃	$\lambda > 420\text{ nm}$, $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 h 降解 90.3%	[41]
DON	CuO-Cu ₂ O/WO ₃	+1.0 V 偏压, $\lambda > 420\text{ nm}$, $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3 h 降解 87.6%	[42]
DON	WO _{3-x}	+0.3 V 偏压, $\lambda > 420\text{ nm}$, $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 h 降解 86.4%	[43]
ZEN	g-C ₃ N ₄	UV, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1 h 降解 96%	[44]
ZEN	BWO-U	$\lambda \geq 420\text{ nm}$, $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	90 min 降解 90%	[45]
ZEN	Au-BWO-OV	$\lambda \geq 420\text{ nm}$, $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50 min 降解 100%	[46]
ZEN	TiO ₂ -GCN	UV, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	45 min 降解 97.7%	[47]
PAT	N 掺杂壳聚糖-TiO ₂	UV, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	35 min 降解 100%	[48,49]
PAT	TiO ₂ 纳米管	UV, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20 min 降解 100%	[50]
PAT	g-C ₃ N ₄ -SH@KG	LED, $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	264 h 降解 100%	[51]
OTA	TiO ₂ /SiO ₂ /g-C ₃ N ₄	$\lambda \geq 420\text{ nm}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 h 降解 98.5%	[52]
FB ₁ /FB ₃	TiO ₂	UV, $1.39/0.425\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	30/20 min 降解 99%	[53]
黄曲霉菌	α -Fe ₂ O ₃	太阳光, 10^5 CFU/mL	7 h 抑制 60%	[54]
黄曲霉菌	g-C ₃ N ₄ /NiFe ₂ O ₄	$\lambda > 420\text{ nm}$, 10^7 CFU/mL	90 min 抑制 90%	[55]
黄曲霉菌	Ag-AgCl/ α -Fe ₂ O ₃	$\lambda > 420\text{ nm}$, 10^7 CFU/mL	50 min 抑制 90%	[56]

2.2 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素(AFT)是由黄曲霉、寄生曲霉和特曲霉等真菌产生的一类二氢呋喃香豆素衍生物,主要污染花生、玉米、坚果等农产品。目前已知的AFT有AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂等20余种,其中AFB₁毒性最强、污染最重,被世界卫生组织认定为I类致癌物。光催化降解AFB₁方面的研究也最为系统深入。

本团队率先在光催化降解AFB₁方面取得突破性进展。如图2a所示,Mao等^[21]以双氰胺热解生成的块状g-C₃N₄(BCN)为前驱体,利用超声剥离法制备了尺寸约100 nm的g-C₃N₄薄片(NCN)。得益于超薄二维结构对载流子分离传输效率的提升,BCN在2 h内成功降解水溶液中70.2%的AFB₁,显著优于BCN的30.8%;且NCN稳定性好,4次循环实验后降解效率基本不变。捕获剂实验和LC-MS分析结果表明,·O₂⁻和h⁺是主要的活性物种,可有效进攻AFB₁呋喃环双键和内酯环,生成C₁₇H₁₄O₇、C₁₄H₁₆O₄和C₁₂H₁₀O₄等中间产物。为进一步提高降解效率,Mao等^[22]设计合成了WO₃/RGO/g-C₃N₄三元复合材料,成功耦合II型和Z型异质结,增强了光电化学性能,促使氧化还原能力更强的h⁺和e⁻参与反应,将AFB₁降解效率提升至92.4%。机理研究结果表明,·O₂⁻、h⁺和·OH是主要的活性物种,C₁₆H₁₆O₅、C₁₆H₂₀O₅和C₁₃H₁₂O₃是主要的降解中间产物。为深入解析AFB₁降解机理,Mao等^[23]研制了Z型CdS/WO₃异质结,在80 min内成功降解95.5%的AFB₁;通过LC-MS分析和细胞毒性实验探明了4种降解中间产物的分子结构和细胞毒性,推导了AFB₁降解路径;并结合DFT理论计算和¹⁸O同位素示踪分析明确·OH能有效进攻双呋喃环上C8-C9位的双键,生成C₁₇H₁₄O₇(AFB₁-9-OH),使毒性位点失活(图2b)。

上述研究为设计合成AFB₁光催化降解材料提供了理论指导。与之类似,Raesi等^[24]对比了ZnO、Fe₂O₃、MnO₂、CuO等4种光催化材料的降解效率,结果表明ZnO的活性最高,紫外光照1 h可将水溶液中AFB₁完全降解。Pan等^[25]以金属有机框架ZIF-8为模板,经原位硫代制备了ZIF-8/ZnS复合材料,拓展了光吸收范围,光催化降解AFB₁效率达98.6%。Zhang等^[26]通过共沉淀法研制了CeO₂/海泡石复合材料,均匀分布于海泡石表面的CeO₂能暴露更多的反应活性位点,降解AFB₁效率达93.3%。Yao等^[27]和Song等^[28]通过静电纺丝法先后制备了PCL-g-C₃N₄/CQDs、g-C₃N₄/MoS₂薄膜,不仅解决了光催化材料难

回收问题,而且通过复合改性将降解AFB₁效率提高到96%以上。

具体到光催化降解AFB₁应用实例,河南工业大学Sun等^[29]聚焦食用油中AFB₁污染,先后研制了活性炭/TiO₂、Fe₃O₄/GO/TiO₂、CN/GO/SA、MGO/TiO₂-适配体等光催化材料,优化了反应条件,解析了降解机理,初步建立了食用油中AFB₁光催化降解方法。Sun等^[29]首先通过水热法制备了活性炭/TiO₂复合材料,发现当催化剂用量为6 mg·mL⁻¹、pH值7时,AFB₁的降解效率高达98%。随后,针对光催化材料降解效率低、回收难的问题,Sun等^[30]一方面研制了易于分离的Fe₃O₄/GO/TiO₂磁性复合材料,2 h内成功降解玉米油中96.4%的AFB₁。机理研究结果表明,h⁺和·OH是主要的活性物种,C₁₇H₈O₈、C₁₆H₁₇O₇和C₁₆H₁₂O₅是主要的降解中间产物;玉米油品质分析结果表明,降解反应对玉米油品质指标,如酸价、碘价、过氧化值、茴香胺值、脂肪酸等无明显影响,验证了方法的安全性。另一方面,研制了直径约2 mm的CN/GO水凝胶微球(CN/GO/SA)^[31]。得益于GO对光吸收效率的增强,CN/GO/SA在2 h内降解花生油中AFB₁效率高达98.4%,且基本不影响花生油营养品质;捕获剂实验和LC-MS分析结果表明,·O₂⁻和h⁺是主要的活性物种,可有效进攻AFB₁呋喃环双键和内酯环,生成C₁₆H₁₄O₅、C₁₇H₁₈O_{7.5}、C₁₄H₁₇N₂O₂和C₁₆H₂₀O₆等中间产物。近来,Ku等^[32]为提高光催化降解反应的选择性,在前期制备Fe₃O₄/GO/TiO₂的基础上,通过适配体后修饰制备了MGO/TiO₂-适配体复合材料。如图2c所示,MGO/TiO₂-适配体可富集、降解花生油中低浓度(40 μg·L⁻¹)的AFB₁,2 h降解效率达77.3%。DFT理论计算和LC-MS分析结果表明,·OH是主要的活性物种,可进攻AFB₁分子C1位的羰基、C4位的甲氧基、和C8-C9位的双键;Ames和斑马鱼试验表明,C₁₇H₁₄O₈、C₁₇H₁₆O₇和C₁₆H₁₂O₇等3种中间产物的毒性显著低于AFB₁,验证了产物的安全性。

近来,Meng等^[33]通过前线轨道理论计算明确AFB₁分子的3个毒性位点中,C8-C9位的双键易发生亲电反应,内酯环及环戊烯酮上的羰基易发生亲核反应;并针对性地研制了Z型MAGPW/聚酰亚胺复合材料,在增强光电化学性能的同时,促使氧化还原能力更强的h⁺和e⁻参与反应,生成·OH和·O₂⁻等活性氧,可见光催化降解花生油中AFB₁效率达95%,速率常数为0.683 5 h⁻¹,分别是聚酰亚胺和P25的7.34和4.46倍;为开发AFB₁高效降解材料提供了新思路。

2.3 呕吐毒素

呕吐毒素 (DON) 又名脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 化学名为 $3\alpha, 7\alpha, 15$ -三羟基-12,13-环氧单端孢霉-9-烯-8-酮, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_6$; 是禾谷镰刀菌、黄色镰刀菌等镰刀菌的次级代谢产物, 主要污染小麦、大麦、玉米等谷物。近年来, 光催化降解 DON 方面的研究也取得了良好进展。如图 3a 所示, 2016 年 Bai 等^[34]采用水热法制备了 GO/ZnO 复合材料, 得益于 GO 突出的导电能力和比表面积, GO/ZnO 在 30 min 内降解

DON 效率达 99%, 是 ZnO 的 3.1 倍。随后 Bai 等^[35]为进一步提高降解效率, 设计合成了 Z 型 ZnO/g-C₃N₄/RGO 三元复合材料, 其中 RGO 提供了 Z 型载流子传输通道, 促使氧化还原能力更强的 h^+ 和 e^- 参与反应, 降解 DON 速率常数为 0.10 h^{-1} , 分别是 ZnO 和 g-C₃N₄ 的 20 倍和 4 倍。与之类似, 为了提高 TiO₂ 降解效率, He 等^[36]制备了 Ce 掺杂 TiO₂, Xu 等^[37]制备了 HT-rGO/TiO₂ 复合材料: 这些材料的光电化学性能显著提升, 降解效率分别增至 96% 和 78.56%。

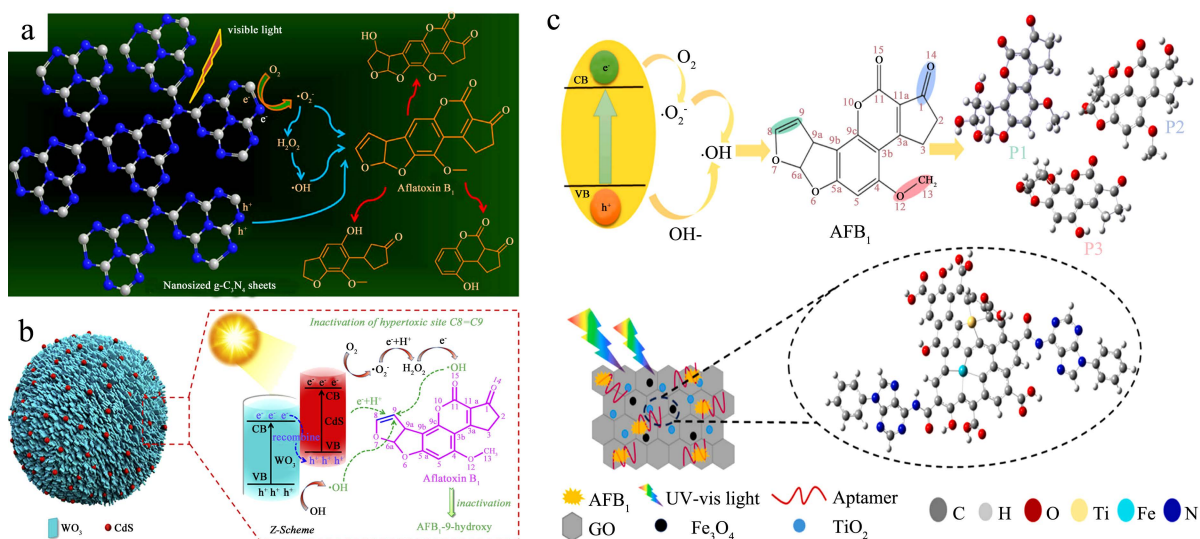


图 2 光催化降解 AFB₁

Fig.2 Photocatalytic degradation of AFB₁

注: (a) g-C₃N₄; (b) CdS/WO₃; (c) MGO/TiO₂- 适配体。

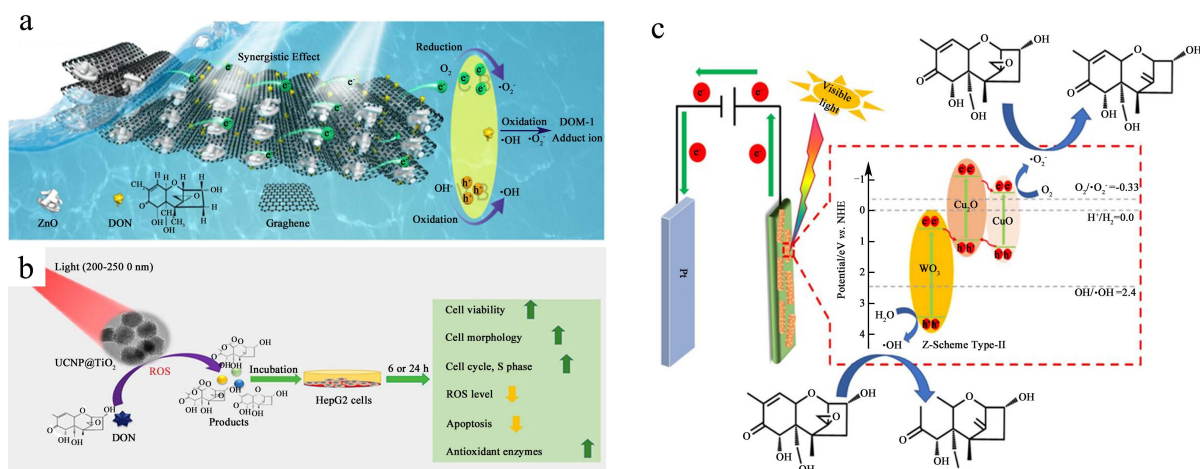


图 3 光催化降解 DON 反应机理

Fig.3 Photocatalytic degradation of DON

注: (a) GO-ZnO; (b) NaYF₄: Yb, Tm@TiO₂; (c) CuO-Cu₂O/WO₃。

值得一提的是江南大学王周平教授团队针对小麦中 DON 污染, 研究建立了基于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ 材料的光催化降解方法, 并解析了反应机理。如图 3b 所示, Wu 等^[38]制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ 核壳材料, 利用 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ 的上转换发光特性, 将 TiO_2 光吸收范围从紫外区拓展至近红外区, 90 min 降解小麦中 72.8% 的 DON, 且基本不影响小麦中蛋白质、氨基酸、脂肪酸含量。在此基础上, Zhou 等^[39]分析鉴定出 3 种 DON 降解中间产物, 质荷比 (m/z) 分别为 329.399、311.243 和 280.913, 提出 $\cdot\text{OH}$ 首先进攻 C12-C13 位环氧基, 再经氧化还原链式反应将 DON 降解矿化反应机理; 并深入探究了 DON 降解产物的安全性。一方面以人肝癌细胞 HepG2 为模式细胞, 通过考察降解产物对 HepG2 细胞形态、活力、胞内 ROS 水平等指标的影响, 明确反应 120 min 对应的 DON 降解产物基本无细胞毒性。另一方面, 选取 BLAB/c 小鼠为模式动物, 通过考察降解产物对小鼠肠道屏障功能及肠道菌群的影响, 评估其体内毒性。结果表明, 相较于 DON, 降解产物更有利于肠道紧密连接蛋白表达, 改善了肠道菌群紊乱状态, 缓解了肠道组织炎症与氧化应激水平^[40]。

本团队在光催化降解 DON 方面亦取得了良好进展, Wang 等^[41]通过水热法制备了树枝状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 h 降解 DON 的效率达 90.3%, 显著高于商业化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 46.7%; 高活性归因于分散的树枝状结构促进了载流子分离传输, 并提供了更多的反应活性位点。Cheng 等^[42]为提升 DON 降解效率, 解决粉末光催化材料难回收问题, 构建了光电催化降解 DON 体系。一方面沉积于 FTO 等导电基底表面的光催化材料避免了回收难题, 另一方面, 施加偏压可有效促进载流子分离传输。如图 3c 所示, 通过分步沉积法制备的 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 光阳极, 在 +1.0 V 电位下 3 h 内光电催化降解 DON 的效率为 87.6%, 速率常数达 $1.12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 分别是光催化和电催化降解的 7.47 和 4.46 倍。机理研究表明 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 三元材料耦合了 II 型和 Z 型异质结, 改善了光电化学性能, 增强了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成。为进一步解析 DON 脱毒机理, Cheng 等^[43]制备了含氧空位 WO_{3-x} 光阳极, 在 +0.3 V 低电压下 2 h 成功降解 86.4% 的 DON; 并结合 LC-MS 分析和细胞毒性实验深入研究了 DON 降解中间产物的分子结构和细胞毒性, 鉴定出 8 种中间产物, 推导了 DON 降解路径; 明确活性氧能有效进攻 C3 位的羟基、C9-C10 位的双键和 C12-C13 位的环氧基, 显著降低 DON 细胞毒性。

2.4 玉米赤霉烯酮

玉米赤霉烯酮 (ZEN) 又名 F2 毒素, 化学名为

6-(10-羟基-6-氧基-反式-1-十一碳烯基)- β -二羟基苯甲酸内酯, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$; 是禾谷镰刀菌、串珠镰刀菌等镰刀菌的次级代谢产物, 主要污染玉米、大麦、小麦等谷物及其制品。光催化降解 ZEN 方面的研究起步较晚, 2021 年 Li 等^[44]以三聚氰胺和氯化铵为前驱体, 通过高温煅烧法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料, 首次将其用于紫外光激发下的 ZEN 光催化降解。结果表明, 当前驱体三聚氰胺和氯化铵的配比为 2:1 时, 制得的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性最高, 1 h 降解乙腈溶液和谷物粉末样品中 ZEN 的效率分别高达 96.0% 和 50.0%。

本团队聚焦植物油中 ZEN 污染问题, 在光催化降解 ZEN 方面取得了系列进展。如图 4a 所示, 通过 H_2/Ar 煅烧法制备的含氧空位 Bi_2WO_6 纳米片材料 (BWO-U), 在 90 min 内成功降解水溶液中 99% 的 ZEN, 速率常数高达 $4.06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 显著优于商业化 P25 和未改性 Bi_2WO_6 材料; 且 BWO-U 稳定性好, 5 次循环实验后降解效率基本不变^[45]。光电化学表征、DFT 理论计算和捕获剂实验结果表明, BWO-U 的超薄二维结构与表面氧空位不仅提升了光吸收能力与载流子分离传输效率, 而且显著增加了反应活性位点, 促进 O_2 在其表面吸附活化, 最终转化为起决定作用的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。此外, 结合 LC-MS 分析鉴定出的 9 种降解中间产物, 初步揭示了包括双键顺反异构化、酯键水解、去甲基化等过程的 ZEN 光催化降解机理。值得注意的是, BWO-U 降解玉米油中 ZEN 的效率达 90.4%, 且对玉米油的品质指标, 如酸价、碘价、过氧化值、脂肪酸、维生素 E 等无明显影响, 验证了降解方法的安全性。为了提高光催化降解 ZEN 效率, 并解决毒素消减与营养品质保持的互冲难题, 本团队进一步提出了调控活性氧的生成进而温和降解真菌毒素的新思路, 设计合成了纳米 Au 负载的含氧空位 Bi_2WO_6 材料 (Au-BWO-OV)^[46]。如图 4b 所示, 得益于纳米 Au 局域表面等离子共振 (LSPR) 效应与氧空位的协同作用, Au-BWO-OV 的可见光吸收能力、载流子分离传输效率、吸附活化 O_2 能力均显著提升, 促使 O_2 通过光生电子还原和能量转移途径高效、高选择性生成氧化能力相对温和的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$, 进而在保持植物油营养品质的同时实现 ZEN 的温和降解, 速率常数高达 0.135 min^{-1} 。

近来, Dziewiatka 等^[47]以高岭石纳米管为载体, 利用其质构特性提升了 $\text{TiO}_2\text{-GCN}$ 复合材料的载流子分离传输效率, 实现水溶液中高浓度 ZEN ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的有效降解 (97.7%); 并系统考察了溶液 pH 值、离子强度、共存毒素等环境因素对降解效率的影响; 解析了基于异构化、水解、氧化等过程的 ZEN 光催化降解机理, 为开发 ZEN 高效降解材料提供了新的理论依据。

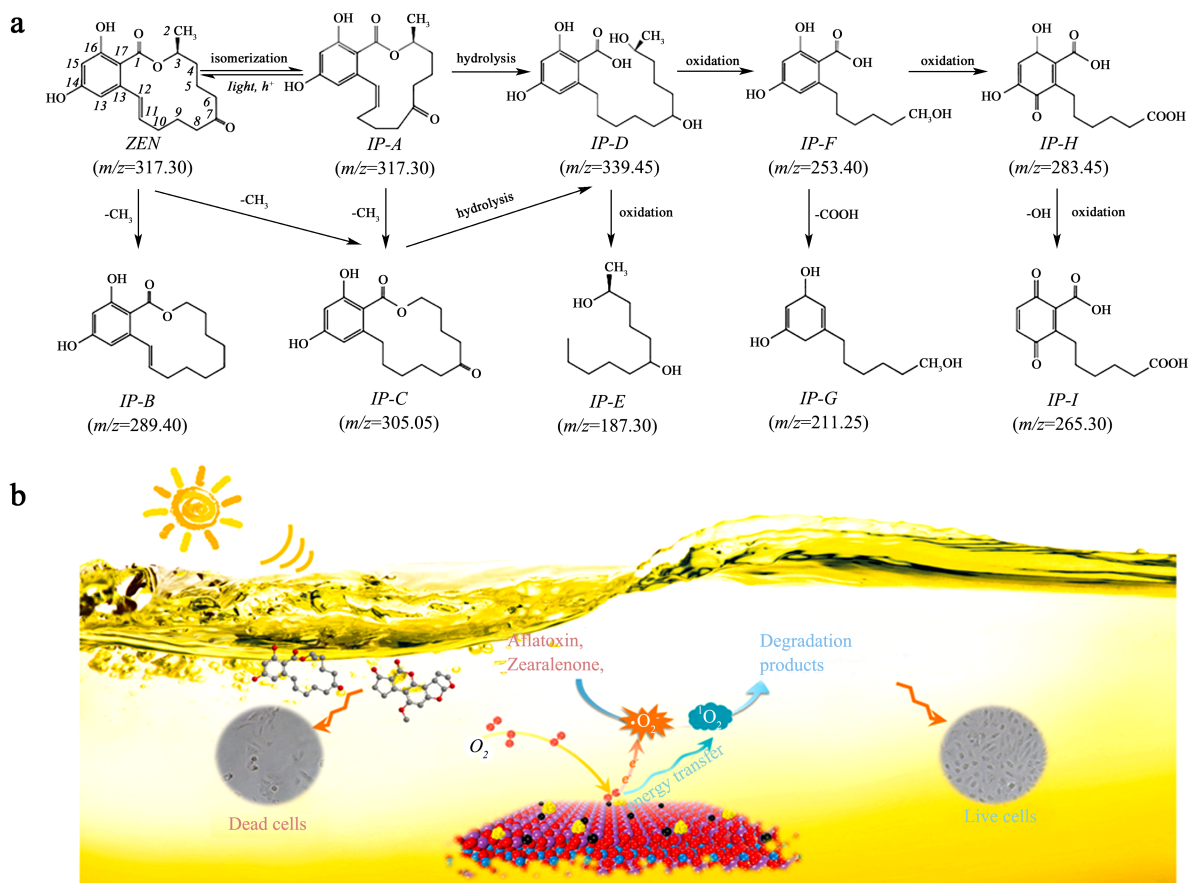


图4 光催化降解 ZEN 反应机理

Fig.4 Photocatalytic degradation of ZEN

注: (a) BWO-U; (b) Au-BWO-OV。

2.5 展青霉素

展青霉素 (PAT) 又名棒曲霉素, 化学名为 4- 羟基 -4H- 呋[3,2-c] 吡喃 -2(6H)- 酮, 分子式为 $C_7H_6O_4$; 是青霉属、曲霉属和丝衣霉属真菌产生的一种聚酮类次级代谢产物, 主要污染苹果、桃、梨等常见大宗水果。目前光催化降解 PAT 的研究主要集中在果汁等产品中。

彭帮柱教授团队先后采用沉淀法和水热法制备了 N 掺杂的壳聚糖 -TiO₂ 复合材料和 TiO₂ 纳米管^[48,50], 优化了光强、温度、pH 值等反应条件, 最终在 35 min 和 20 min 内将苹果汁中 PAT 完全降解。苹果汁品质监测结果表明, 材料在降解 PAT 的同时可抑制苹果汁的酶促褐变, 且对其可溶性固形物、pH 值、可滴定酸、还原糖、总酚等品质指标无明显影响, 为建立苹果汁中 PAT 的光催化降解方法提供了理论依据。在此基础上, Hu 等^[49]结合 DFT 理论计算和中间产物分析鉴定揭示了 PAT 的降解机理。结果表明, N 掺杂的壳聚糖 -TiO₂ 复合材料产生的 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 能高效进攻 PAT

中 C8 位的酯键和 C2-C6、C3-C7 位的双键; PAT 的内酯环氧化开环生成 $C_7H_8O_5$, 双键环氧化生成 $C_7H_8O_9$, 随后氧化裂解为小分子有机酸, 最终彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 。

Qiu 等^[51]通过巯基功能化修饰与魔芋葡甘聚糖 (KG) 固化技术, 制备了 $g-C_3N_4-SH@KG$ 复合气凝胶材料, 建立了基于“暗吸附 - 光再生”模式的苹果汁中 PAT 消减技术。如图 5a 所示, 一方面巯基与 PAT 羰基间的共轭加成反应增强了 $g-C_3N_4$ 暗吸附 PAT 性能, 另一方面固载于 KG 上的 $g-C_3N_4-SH$ 在吸附了 PAT 后, 可从苹果汁中分离转移至水中进行后续的光催化降解反应, 避免了对苹果汁营养品质的影响。结果表明, $g-C_3N_4-SH@KG$ 光催化产生的 h^+ 与 $\cdot OH$ 在高效氧化 PAT 至 $C_7H_7O_5$ 与 $C_6H_5O_3$ 的同时, 还能实现巯基再生, 经过 5 次循环后仍保持 83% 的吸附容量 ($0.92\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$); 为非选择性光催化技术在真菌毒素降解领域的应用提供了新思路。

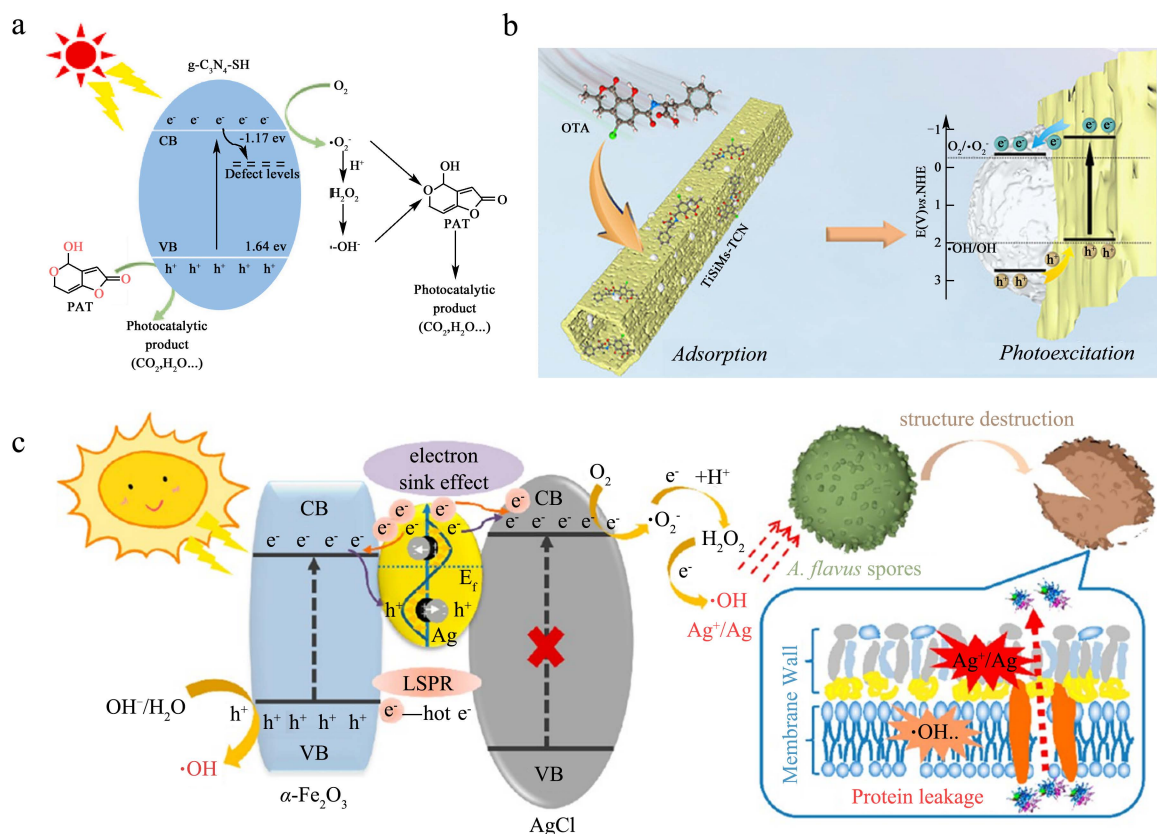


图5 光催化技术降解其他真菌毒素

Fig.5 Photocatalytic technology for degradation of other mycotoxins

注: (a) g-C₃N₄-SH 降解 PAT 反应机理; (b) TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ 降解 OTA 反应机理; (c) Ag-AgCl/α-Fe₂O₃ 阻控黄曲霉菌反应机理。

2.6 其他真菌毒素与产毒真菌

光催化技术在降解赭曲霉毒素 A (OTA)、伏马毒素 (FB) 等其他真菌毒素, 抑制黄曲霉菌、镰刀菌等产毒真菌方面也取得了突破。

赭曲霉毒素 A 化学名为 N-[(3R)-(5-氯-8-羟基-3-甲基-1-氧代-7-异苯并二氢吡喃基)羧基]-L-苯丙氨酸, 分子式为 C₂₀H₁₈ClNO₆; 是曲霉属和青霉属真菌的次级代谢产物, 主要污染花生、坚果、葡萄等农产品。如图 5b 所示, Hu 等^[52]设计合成了 TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ 管状复合材料, 得益于内建电场对载流子分离传输的促进作用, 复合材料 120 min 内降解红酒中 OTA 的效率高达 98.5%, 速率常数为 0.009 7 min⁻¹。DFT 理论计算和 11 种降解产物分析结果表明, ·O₂⁻ 是主要的活性物种, 可能通过 3 种不同的路径将 OTA 逐步降解至 CO₂、H₂O 和 NO₃⁻。

伏马毒素是一类由不同的多氢醇和丙三羧酸组成的双酯化合物, 包括 FA₁、FA₂、FB₁、FB₂、FB₃ 等 11 种毒素; 是串珠镰刀菌的代谢产物, 主要污染玉米及其制品。Jevtić 等^[53]利用商品化 TiO₂ 和 ZnO 实现了伏

马毒素的高效降解; 其中, TiO₂ 在 pH 值为 8 的中性条件下可在 30 min 内降解 99% 的 FB₁ 和 100% 的 FB₃, 显著优于 UV、UV/H₂O₂、UV/S₂O₈²⁻ 等高级氧化体系。

鉴于产毒真菌是真菌毒素污染发生的源头, 本团队创造性地将光催化技术用于抑制黄曲霉菌, 进而源头阻控真菌毒素。Sun 等^[54]研制了 α-Fe₂O₃ 纳米棒, 在太阳光下抑制黄曲霉菌效率达 60%, 花生中 AFB₁ 和 AFB₂ 的含量分别降低 90%、70%, 初步建立了光催化阻控黄曲霉菌技术。为了进一步提高阻控效率, 解析阻控机理, Sun 等^[55,56]先后设计合成了 Z-型 g-C₃N₄/NiFe₂O₄ 和 Ag-AgCl/α-Fe₂O₃ 复合材料 (图 5c), 改善了材料光电化学性能, 将黄曲霉菌抑制率提高至 90% 以上; 并通过捕获剂实验和透射电镜表征探究光催化产生的 ·OH 是主要活性物种, 可以破坏黄曲霉菌细胞结构, 造成内容物泄露; 为绿色高效抑制黄曲霉菌, 源头阻控真菌毒素提供了理论基础。

与之类似, Pena 等^[57]制备了 ZnO 纳米颗粒, 考察了其在培养基和玉米籽粒上抑制镰刀菌的效果, 发现 ZnO 能显著抑制镰刀菌生长和 FB₁ 产生, 当 ZnO 含量为 0.8~2.0 kg·g⁻¹ 时, FB₁ 的含量降低 71%~99%。

3 结论与展望

综上所述,光催化技术兼具绿色环保、高效、可持续等优点,在降解 AFT、DON、ZEN、PAT 等真菌毒素领域取得良好进展。然而,该技术目前仍面临诸多问题和挑战。在光催化材料研制方面,目前材料的降解效率和选择性有限,需进一步研制高活性、高选择性的光催化材料,如设计合成 S 型异质结、单原子催化材料,结合分子印迹、适配体技术建立靶向降解体系,在保持农产品营养品质的同时高效降解毒素。在机理解析方面,主要依赖捕获剂实验和 LC-MS 分析,尚停留在依据中间产物推导降解路径阶段;可通过 DFT 理论计算、活性氧迁移转化研究、同位素示踪分析等从原子层面揭示毒素降解机理。在安全性评价方面,降解产物的安全性和方法对农产品品质的影响还有待进一步评估,可结合 ECOSAR 预测、细胞毒理、动物实验、品质指标分析等对方法的安全性进行系统性评估。在实际应用方面,光催化材料多为难回收的粉末,且应用场景局限在溶液中,无法满足实际生产需求;需针对特定的应用场景开发产品和装置,例如,利用气/液相沉积、静电纺丝、载体固定化等技术研制可用于实际生产的网/膜/多孔状材料。

参考文献

- [1] ESKOLA M, KOS G, ELLIOTT C T, et al. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25% [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60: 2773-2789.
- [2] LEE H J, RYU D. Worldwide occurrence of mycotoxins in cereals and cereal-derived food products: public health perspectives of their co-occurrence [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65: 7034-7051.
- [3] PANKAJ S K, SHI H, KEENER K M. A review of novel physical and chemical decontamination technologies for aflatoxin in food [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 71: 73-83.
- [4] WANG G, MIAO Y, SUN Z, et al. Simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511: 67-76.
- [5] AFSAH-HEJRI L, HAJEB P, EHSANI R J. Application of ozone for degradation of mycotoxins in food: A review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19: 1777-1808.
- [6] WANG Y, ZHANG J, WANG Y, et al. Isolation and characterization of the *Bacillus cereus* BC7 strain, which is capable of zearalenone removal and intestinal flora modulation in mice [J]. *Toxicon*, 2018, 155: 9-20.
- [7] LOI M, FANELLI F, LIUZZI V C, et al. Mycotoxin biotransformation by native and commercial enzymes: present and future perspectives [J]. *Toxins*, 2017, 9: 111.
- [8] MURUGESAN P, BRUNDA D K, MOSES J A, et al. Photolytic and photocatalytic detoxification of mycotoxins in foods [J]. *Food Control*, 2021, 123: 107748.
- [9] FUJISHIMA A, HONDA A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [10] YANG X, XU X, WANG J, et al. Insights into the surface/ interface modifications of Bi₂MoO₆: feasible strategies and photocatalytic applications [J]. *Solar RRL*, 2021, 5: 2000442.
- [11] WU W, JIANG C, ROY V A L. Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 38-58.
- [12] ZHANG X, PENG T, SONG S. Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 2365-2402.
- [13] LIU X, IOCOZZIA J, WANG Y, et al. Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10: 402-434.
- [14] ASahi R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2011, 293: 269-271.
- [15] GE L, HAN C, LIU J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108-109: 100-107.
- [16] JIN J, YU J, GUO D, et al. A hierarchical Z-scheme CdS-WO₃ photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity [J]. *Small*, 2015, 11: 5262-5271.
- [17] DENG X, ZHANG J, QI K, et al. Ultrafast electron transfer at the In₂O₃/Nb₂O₅ S-scheme interface for CO₂ photoreduction [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 4807.
- [18] BAI S, ZHANG N, GAO C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296-336.
- [19] ZHAO K, ZHANG L, WANG J, et al. Surface structure-dependent molecular oxygen activation of BiOCl single-crystalline nanosheets [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2013, 135: 15750-15753.
- [20] CHEN M, HUANG Y, CHU W. Exploring a broadened operating pH range for norfloxacin removal via simulated solar-light-mediated Bi₂WO₆ process [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40: 673-680.
- [21] MAO J, ZHANG L, WANG H, et al. Facile fabrication of nanosized graphitic carbon nitride sheets with efficient charge separation for mitigation of toxic pollutant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 30-40.
- [22] MAO J, ZHANG Q, Li P, et al. Geometric architecture design of ternary composites based on dispersive WO₃ nanowires for enhanced visible-light-driven activity of refractory pollutant degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2568-2578.
- [23] MAO J, LI P, WANG J, et al. Insights into photocatalytic inactivation mechanism of the hypertoxic site in aflatoxin B1 over clew-like WO₃ decorated with CdS nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 477-486.

- [24] RAESI S, MOHAMMADI R, KHAMMAR Z, et al. Photocatalytic detoxification of aflatoxin B₁ in an aqueous solution and soymilk using nano metal oxides under UV light: Kinetic and isotherm models [J]. LWT - Food Science and Technology, 2022, 154: 112638.
- [25] PAN J, YANG X, ZHOU J, et al. Novel ZIF-8/ZnS hollow polyhedral heterostructures derived from ZIF-8 with enhanced photocatalytic activity for degradation of aflatoxin B₁ [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2023, 33: 575-580.
- [26] ZHANG N, LI N, HAN X, et al. In-situ synthesis of sepiolite-supported ceria nanocrystal composites for efficient removal of aflatoxin B₁: Enhanced degradation of mycotoxins in the environment by sepiolite nanofibers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170800.
- [27] YAO L, SUN C, LIN H, et al. Enhancement of AFB₁ removal efficiency via adsorption/photocatalysis synergy using surface-modified electrospun PCL-g-C₃N₄/CQDs membranes [J]. Biomolecules, 2023, 13: 550.
- [28] SONG R, YAO L, SUN C, et al. Electrospun membranes anchored with g-C₃N₄/MoS₂ for highly efficient photocatalytic degradation of aflatoxin B₁ under visible light [J]. Toxins, 2023, 15: 133.
- [29] SUN S, ZHAO R, XIE Y, et al. Photocatalytic degradation of aflatoxin B₁ by activated carbon supported TiO₂ catalyst [J]. Food Control, 2019, 100: 183-188.
- [30] SUN S, ZHAO R, XIE Y, et al. Reduction of aflatoxin B₁ by magnetic graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and its effect on quality of corn oil [J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128521.
- [31] SUN S, YANG J, LIU Y, et al. Porous Graphitic phase carbon nitride/graphene oxide hydrogel microspheres for efficient and recyclable degradation of aflatoxin B₁ in peanut oil [J]. Food Chemistry, 2023, 417: 135964.
- [32] KU M, LI J, ZHANG W, et al. Degradation of AFB₁ in edible oil by aptamer-modified TiO₂ composite photocatalytic materials: Selective efficiency, degradation mechanism and toxicity [J]. Food Chemistry, 2025, 470: 142674.
- [33] MENG P, LI J, WANG P, et al. In-situ construction of Z-scheme silver phosphotungstate/polyimide photocatalysts and enhanced visible-light photocatalytic degradation of aflatoxin B₁ in vegetable oil [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149153.
- [34] BAI X, SUN C, LIU D, et al. Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using graphene/ZnO hybrids in aqueous suspension [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 11-20.
- [35] BAI X, LI H, ZHANG Z, et al. Carbon nitride nested tubes with graphene as a dual electron mediator in Z-scheme photocatalytic deoxynivalenol degradation [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9: 1680-1690.
- [36] HE P, ZHAO Z, TAN Y, et al. Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using cerium doped titanium dioxide under ultraviolet light irradiation [J]. Toxins, 2021, 13: 481.
- [37] XU J, SU S, SONG X, et al. A simple nanocomposite photocatalyst HT-rGO/TiO₂ for deoxynivalenol degradation in liquid food [J]. Food Chemistry, 2023, 408: 135228.
- [38] WU S, WANG F, LI Q, et al. Photocatalysis and degradation products identification of deoxynivalenol in wheat using upconversion nanoparticles@TiO₂ composite [J]. Food Chemistry, 2020, 323: 126823.
- [39] ZHOU Y, WU S, WANG F, et al. Assessing the toxicity *in vitro* of degradation products from deoxynivalenol photocatalytic degradation by using upconversion nanoparticles@TiO₂ composite [J]. Chemosphere, 2020, 238: 124648.
- [40] ZHOU Y, QI S, MENG X, et al. Deoxynivalenol photocatalytic detoxification products alleviate intestinal barrier damage and gut flora disorder in BLAB/c mice [J]. Food and Chemical Toxicology, 2021, 156: 112510.
- [41] WANG H, MAO J, ZHANG Z, et al. Photocatalytic degradation of deoxynivalenol over dendritic-like α -Fe₂O₃ under visible light irradiation [J]. Toxins, 2019, 11: 105.
- [42] CHENG L, JIANG T, ZHANG J, et al. Photoelectrocatalytic degradation of deoxynivalenol on CuO-Cu₂O/WO₃ ternary film: Mechanism and reaction pathways [J]. Science of the Total Environment, 2021, 776: 145840.
- [43] CHENG L, YANG X, CHEN X, et al. Photoelectrocatalytic detoxification and cytotoxicity analysis of deoxynivalenol over oxygen vacancy-engineered WO_{3-x} film with low bias [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303: 122174.
- [44] LI L, SHAN X, ZHANG Y, et al. Application in photocatalytic degradation of zearalenone based on graphitic carbon nitride [J]. Luminescence, 2022, 37:190-198.
- [45] YANG X, CHENG L, ZHANG Q, et al. Insight into the boosted ZEN degradation over defective Bi₂WO₆ ultrathin layers: ROS-mediated mechanism and application in corn oil [J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134895.
- [46] YANG X, CHENG L, YU L, et al. Moderate elimination of mycotoxins in vegetable oil triggered by superoxide anion and singlet oxygen [J]. Food Chemistry, 2024, 456: 140082.
- [47] DZIEWIĄTKA K, MATUSIK J, HERBER M, et al. Enhanced photodegradation of zearalenone with kaolin group-based nanotubular materials: Unveiling reaction mechanisms and pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506: 160198.
- [48] HUANG C, PENG B. Photocatalytic degradation of patulin in apple juice based on nitrogen-doped chitosan-TiO₂ nanocomposite prepared by a new approach [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 140: 110726.
- [49] HU C, HUANG C, PENG B. Study on the mechanism of photocatalytic degradation of patulin in simulated apple juice [J]. Food Chemistry, 2023, 426: 136592.
- [50] LU X, YUE Z, PENG B. Preparation of TiO₂-nanotube-based photocatalysts and degradation kinetics of patulin in simulated juice [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 323: 110992.
- [51] 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.

- [52] HU C, YANG C, LI B, et al. Removal of ochratoxin A from wine by adsorption-photocatalytic synergy of tubular $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$: Mechanistic insights and degradation pathways [J]. Food Chemistry, 2025, 471: 142758.
- [53] JEVTIĆ I, JAKŠIĆ S, SIMIN D Č, et al. UV-induction of photolytic and photocatalytic degradation of fumonisins in water: reaction kinetics and toxicity [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 53917-53925.
- [54] SUN D, MAO J, WANG Z, et al. Inhibition of *Aspergillus flavus* growth and aflatoxins production on peanuts over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods under sunlight irradiation [J]. International Journal of Food Microbiology, 2021, 353: 109296.
- [55] SUN D, MAO J, CHENG L, et al. Magnetic $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composite with enhanced activity on photocatalytic disinfection of *Aspergillus flavus* [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129417.
- [56] SUN D, MAO J, WEI H, et al. Efficient prevention of *Aspergillus flavus* spores spread in air using plasmonic $\text{Ag-AgCl}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ under visible light irradiation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 28021-28032.
- [57] PENA G A, CARDENAS M A, MONGE M P, et al. Reduction of *Fusarium proliferatum* growth and fumonisin accumulation by ZnO nanoparticles both on a maize based medium and irradiated maize grains [J]. International Journal of Food Microbiology, 2022, 363: 109510.